



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓ. ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ & ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΙΟΝΤΩΝ Zn ΣΕ ΕΔΑΦΗ
ΓΙΑ ΠΙΘΑΝΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
Του Θεόδωρου Δεμίρη

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:
Α. Μουτσάτσου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Αθήνα, Φεβρουάριος 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σπάνια έχει κανείς την ευκαιρία να αποδώσει τις ευχαριστίες του γραπτώς στα άτομα που τον βοήθησαν να φέρει σε πέρας ένα δύσκολο εγχείρημα και χαίρομαι ιδιαίτερα που μου δίνεται αυτή η δυνατότητα.

Έχοντας πλέον ολοκληρώσει την παρούσα πτυχιακή μου εργασία, γράφω αυτές τις τελευταίες γραμμές αναγνωρίζοντας ότι δε θα μπορούσα να φτάσω σε αυτό το σημείο εάν δεν είχα την βοήθεια της επιβλέπουσας καθηγήτριας μου, κυρίας Αγγελικής Μουτσάτσου και της υποψήφιας διδάκτορα, κυρίας Σοφία Φαρμάκη. Οι πολύπλευρες γνώσεις της κυρίας Μουτσάτσου, η μεγάλη της εμπειρία αλλά και η πάντα αισιόδοξη και εμπυχωτική της στάση απέναντι σε κάθε εμπόδιο όχι μόνο καθοδήγησαν την πορεία της έρευνας αλλά μου έδωσαν το θάρρος να υπερπηδήσω τις οποιεσδήποτε δυσκολίες.

Από την άλλη , οι πλούσιες γεωλογικές γνώσεις της Σοφίας, η συνεχή της παρουσία και βοήθεια σε όλη την πειραματική διαδικασία αλλά και η πάντοτε εύθυμη φύση του χαρακτήρα της, έκαναν τα δύσκολα εύκολα. Δεν θα ήταν υπερβολή εάν έλεγα ότι χωρίς την βοήθεια τους, η ολοκλήρωση της εργασίας θα ήταν αισθητά πιο δύσκολη.

Δεν μπορώ επίσης να μην συμπεριλάβω στις ευχαριστίες μου, όλο το προσωπικό του εργαστηρίου της ανόργανης χημείας των Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, που όλοι τους, με τον έναν η τον άλλον τρόπο, βοήθησαν με την εμπειρία τους και τέλος την δεσποινίς Χούντα Ιωάννα.

Δεμίρης Θεόδωρος
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Αθήνα, Ιανουάριος 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευρετήριο Σχημάτων	5
Ευρετήριο Πινάκων	7
Ευρετήριο Εικόνων	8
Περίληψη.....	9
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	11
1. Βαρέα και τοξικά μέταλλα	12
1.1. Εισαγωγή στα βαρέα μέταλλα.....	12
1.2. Τοξική δράση βαρέων μετάλλων.....	13
1.3. Ψευδάργυρος (Zn)	14
1.3.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες ψευδαργύρου	15
1.3.2. Χρήσεις ψευδαργύρου	16
1.3.3. Ανθρωπογενείς πηγές ψευδαργύρου	16
1.3.4. Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο περιβάλλον	17
1.3.5. Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο νερό.....	17
1.3.6. Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στα εδάφη και στις χωματερές	18
1.3.7. Επίδραση ψευδαργύρου στους ανθρώπους.....	19
1.3.8 Επίδραση ψευδαργύρου στα φυτά.....	20
1.4. Μέθοδοι απομάκρυνσης - κατακράτησης βαρέων μετάλλων.....	22
2. Προσρόφηση.....	24
2.1. Εισαγωγή στην προσρόφηση.....	24
2.2. Κινητική προσρόφησης.....	26
2.2.1. Ιοντοεναλλαγή	27
2.3. Ισόθερμες προσρόφησης.....	27
2.3.1. Τύποι ισοθέρμων προσρόφησης.....	28
2.3.2. Ισόθερμη Langmuir	30
2.3.3. Ισόθερμη Freundlich	32

2.3.4. Ισόθερμη Dubinin-Radushkevish - Polanyi (D-R)	33
2.4. Προσρόφηση βαρέων μετάλλων	34
3. Ανθρακικά ιζήματα.....	36
3.1. Εισαγωγή στα ανθρακικά ιζήματα.....	36
3.2. Ασβεστόλιθοι	36
3.3. Δολομίτες.....	39
3.4. Μάρμαρα	40
3.5. Χρήσεις ανθρακικών πετρωμάτων	41
3.6. Ανθρακικό ασβέστιο στον ελλαδικό χώρο	43
3.7. Ασβεστόλιθοι και ασβέστης στον ελλαδικό χώρο.....	44
3.8. Δολομίτης στον ελλαδικό χώρο	45
3.9. Μάρμαρα στον ελλαδικό χώρο	45
3.10. Προσρόφηση ψευδαργύρου (Zn) σε ανθρακικά ιζήματα	48
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	50
4. Τοποθέτηση του προβλήματος.....	51
4.1. Πρόλογος	51
4.2. Πειραματική περιγραφή.....	52
5. Περιγραφή των δειγμάτων	53
6. Αναδεύσεις με ιόντα ψευδαργύρου (Zn)	69
6.1. Περιγραφή	69
6.2. Αναδεύσεις	69
6.3. Παρατηρήσεις αναδεύσεων	76
6.4. Ποροσιμετρία.....	77
6.5. Ισόθερμες καμπύλες.....	77
6.6. Συμπεράσματα.....	92
7. Εκπλυσιμότητα	93
7.1. Αποτελέσματα	93

7.2. Συμπεράσματα.....	95
8. Συνοπτικά σχόλια.....	96
9. Βιβλιογραφία	97

Ευρετήριο Σχημάτων		
Αριθμός		Σελίδα
2.1	Οι τέσσερις γενικές κατηγορίες των ισόθερμων προσρόφησης	29
3.1	Πετρογραφικοί τύποι ασβεστολιθικών και δολομιτικών πετρωμάτων	38
5.1	Μάρμαρο <90μm (TG – DTG)	57
5.2	Μάρμαρο 90μm - 315μm (TG – DTG)	57
5.3	Μάρμαρο 315μm – 1mm (TG – DTG)	58
5.4	Μάρμαρο 1mm – 4mm (TG – DTG)	58
5.5	Μάρμαρο – όλα τα κλάσματα (TG – DTG)	59
5.6	Ασβεστόλιθος <90μm (TG – DTG)	59
5.7	Ασβεστόλιθος 90μm - 315μm (TG – DTG)	60
5.8	Ασβεστόλιθος 315μm – 1mm (TG – DTG)	60
5.9	Ασβεστόλιθος 1mm – 4mm (TG – DTG)	61
5.10	Ασβεστόλιθος – όλα τα κλάσματα (TG – DTG)	61
5.11	Μάρμαρο <90μm (XRD)	62
5.12	Μάρμαρο 90μm - 315μm (XRD)	63
5.13	Μάρμαρο 315μm – 1mm (XRD)	63
5.14	Μάρμαρο 1mm – 4mm (XRD)	64
5.15	Μάρμαρο – όλα τα κλάσματα (XRD)	64
5.16	Μάρμαρο – συνολική παρουσίαση (XRD)	65
5.17	Ασβεστόλιθος <90μm (XRD)	65
5.18	Ασβεστόλιθος 315μm – 1mm (XRD)	66
5.19	Ασβεστόλιθος 4mm – 1mm (XRD)	66
5.20	Ασβεστόλιθος – όλα τα κλάσματα (XRD)	67
5.21	Ασβεστόλιθος – συνολική παρουσίαση (XRD)	67
6.1	Προσρόφηση Zn 5mg/l σε μάρμαρο ανά χρόνο	70
6.2	Προσρόφηση Zn 100mg/l σε μάρμαρο ανά χρόνο	71
6.3	Προσρόφηση Zn 500mg/l σε μάρμαρο ανά χρόνο	72
6.4	Προσρόφηση Zn 5mg/l σε ασβεστόλιθο ανά χρόνο	73

6.5	Προσρόφηση Zn 100mg/l σε ασβεστόλιθο ανά χρόνο	74
6.6	Προσρόφηση Zn 500mg/l σε ασβεστόλιθο ανά χρόνο	75
6.7	Ισόθερμη καμπύλη – μάρμαρο <90μm	79
6.8	Ισόθερμη καμπύλη – μάρμαρο 90μm-315μm	79
6.9	Ισόθερμη καμπύλη – μάρμαρο 315μm-1mm	80
6.10	Ισόθερμη καμπύλη – μάρμαρο 1mm-4mm	80
6.11	Langmuir model μάρμαρο <90μm	81
6.12	Langmuir model μάρμαρο 90μm-315μm	81
6.13	Langmuir model μάρμαρο 315μm-1mm	82
6.14	Langmuir model μάρμαρο 1mm-4mm	82
6.15	Freundlich model μάρμαρο <90μm	83
6.16	Freundlich model μάρμαρο 90μm-315μm	83
6.17	Freundlich model μάρμαρο 315μm-1mm	84
6.18	Freundlich model μάρμαρο 1mm-4mm	84
6.19	Ισόθερμη καμπύλη ασβεστόλιθου <90μm	86
6.20	Ισόθερμη καμπύλη ασβεστόλιθου 90μm-315μm	86
6.21	Ισόθερμη καμπύλη ασβεστόλιθου 315μm-1mm	87
6.22	Ισόθερμη καμπύλη ασβεστόλιθου 1mm-4mm	87
6.23	Langmuir model ασβεστόλιθου <90μm	88
6.24	Langmuir model ασβεστόλιθου 90μm-315μm	88
6.25	Langmuir model ασβεστόλιθου 315μm-1mm	89
6.26	Langmuir model ασβεστόλιθου 1mm-4mm	89
6.27	Freundlich model ασβεστόλιθου <90μm	90
6.28	Freundlich model ασβεστόλιθου 90μm-315μm	90
6.29	Freundlich model ασβεστόλιθου 315μm-1mm	91
6.30	Freundlich model ασβεστόλιθου 1mm-4mm	91

Ευρετήριο Πινάκων		
Αριθμός		Σελίδα
1.1	Μεγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα	12
1.2	Χαρακτηριστικά Zn	15
1.3	Ανώτατες επιτρεπόμενες τιμές συγκέντρωσης Zn	18
1.4	Προτεινόμενα ανώτατα όρια πρόσληψης Zn	20
2.1	Παράμετροι φυσικής και χημικής προσρόφησης	26
3.1	Πετρογραφικοί τύποι ασβεστολίθων και δολομιτών	39
3.2	Τύποι και προέλευση ελληνικών μαρμάρων	47
5.1	pH και διαλυτότητα των κλασμάτων	55
5.2	Ιοντική περιεκτικότητα των υδατικών διαλυμάτων	56
5.3	Χημική σύσταση των ορυκτών	68
6.1	Προσρόφηση Zn 5mg/l σε μάρμαρο ανά χρόνο	70
6.2	Προσρόφηση Zn 100mg/l σε μάρμαρο ανά χρόνο	71
6.3	Προσρόφηση Zn 500mg/l σε μάρμαρο ανά χρόνο	72
6.4	Προσρόφηση Zn 5mg/l σε ασβεστόλιθο ανά χρόνο	73
6.5	Προσρόφηση Zn 100mg/l σε ασβεστόλιθο ανά χρόνο	74
6.6	Προσρόφηση Zn 500mg/l σε ασβεστόλιθο ανά χρόνο	75
6.7	Αποτελέσματα ποροσιμετρίας	77
6.8	Επεξεργασία δεδομένων προσρόφησης μαρμάρου	78
6.9	Επεξεργασία δεδομένων προσρόφησης ασβεστόλιθου	85
7.1	Αποτελέσματα εκπλυσιμότητας Μάρμαρο – Zn 5mg/l	93
7.2	Αποτελέσματα εκπλυσιμότητας Μάρμαρο – Zn 100mg/l	94
7.3	Αποτελέσματα εκπλυσιμότητας Μάρμαρο – Zn 500mg/l	94
7.4	Αποτελέσματα εκπλυσιμότητας Ασβεστόλιθος – Zn 5mg/l	94
7.5	Αποτελέσματα εκπλυσιμότητας Ασβεστόλιθος – Zn 100mg/l	95
7.6	Αποτελέσματα εκπλυσιμότητας Ασβεστόλιθος – Zn 500mg/l	95

Ευρετήριο Εικόνων		
Αριθμός		Σελίδα
1.1	Νόμισμα του ενός σεντ με το προφίλ του 16 ^{ου} προέδρου των ΗΠΑ, Α. Λινκολν	15
3.1	Γρανοβλαστικός ιστός Μαρμάρου με χρήση πολωτικού μικροσκοπίου	40
5.1	Μάρμαρο 90μm - 315mm	54

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τόσο το μάρμαρο όσο και ο ασβεστόλιθος συναντώνται σε πολλές βιομηχανίες είτε ως πρώτη ύλη είτε ως μέσω αποθείωσης σε περιβαλλοντικές εφαρμογές ακόμη δε και ως συλλίπασμα σε χαλυβουργίες. Τα υπολείμματα ασβεστολιθικού πετρώματος είναι παραπροϊόντα της κοπής και της στίλβωσης του μαρμάρου αλλά και του διαχωρισμού των ασβεστολιθικών αδρανών. Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει την πιθανή χρήση τους ως υποστρώματα σε χωματερές ή ως υλικό απομάκρυνσης υγρών αποβλήτων, συγκεκριμένα υδάτινων διαλυμάτων βαρέων μετάλλων μέσω επιφανειακής αλληλεπίδρασης. Συγκεκριμένα, μελετάται η ποσοστιαία ρόφηση ιόντων ψευδαργύρου (Zn^{2+}) συγκριτικά με το μέγεθος των σωματιδίων (κοκκομετρικά κλάσματα), τον χρόνο επαφής και τη συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, ούτως ώστε να καθοριστεί η σημασία της κρυσταλλικής δομής των υλικών στον μηχανισμό, καθώς η ρόφηση είναι μόλις μια από τις πιθανές μεθόδους ανάκτησης μετάλλων σε συστήματα ορυκτών αποβλήτων. Το ασβεστολιθικό μάρμαρο και ο ασβεστόλιθος κονιοποιήθηκαν, κοσκινίστηκαν και διαχωρίστηκαν σε τέσσερα κοκκομετρικά κλάσματα: $-1+4mm$, $-315\mu m+1mm$, $-90+315\mu m$ και κάτω των $90\mu m$. Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα ψευδαργύρου Zn^{2+} (5, 100 και 500mg/L) και πραγματοποιήθηκαν αναδεύσεις για κάθε πιθανό συνδυασμό, με παράλληλες μετρήσεις του pH, για συγκεκριμένους χρόνους (20 min, 60 min, 120 min). Όλα τα διαφορετικά κλάσματα των δυο υλικών αξιολογήθηκαν ως προς τη χημική τους σύνθεση, με τη βοήθεια φθορισμού ακτινών X (XRF, ARL ADVANT XP) θερμοβαρυμετρίας και διαφορικής θερμοβαρυτικής ανάλυσης (Mettler TGA / STDA 851°C), προκειμένου να διευκρινιστούν τυχόν διαφορές στην σύσταση τους που μπορεί να συμβάλουν στον μηχανισμό κατακράτησης. Το τελικό προϊόν εξετάστηκε για την ορυκτολογική του σύσταση και μορφολογία με περίθλαση ακτινών X (XRD), ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS), καθώς επίσης πραγματοποιήθηκε μέτρηση του πορώδους του για περαιτέρω επεξήγηση του μηχανισμού. Τέλος, έλαβε μέρος μια σειρά εκπλύσεων του υλικού (EN 12497-2), με στόχο να εξηγηθεί η χημική ρόφηση ή κατακρήμνιση, ή η φυσική ρόφηση των ιόντων του μετάλλου. Τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν καθορίζοντας τις ισόθερμες προσρόφησης και επεξηγήθηκε ο μηχανισμός σε κάθε συγκέντρωση.

Λέξεις κλειδιά

Ρόφηση, Ιόντα ψευδαργύρου, Μάρμαρο, Ασβεστόλιθος, Επιφανειακή αλληλεπίδραση

ABSTRACT

Marble stone powder (calcite tailing) is a residual material resulting from the cutting and polishing of marble stone and limestone is the main constituent of raw materials for many applications. They are consisted of fine particles aggregated in the form of small stones. Their use as landfill substrate or as treatment material of liquid waste by surface interaction with dissolved metals is studied. The present paper examines the % sorption of zinc ions over particles size, contact time and metal concentration, in order to specify the importance of the crystal structure of the materials on the mobilization mechanism, as sorption represents only a potentially significant metal scavenging process in mineral waste systems. The materials were reduced in size, sieved and separated to four granulometric fractions (4-1mm, 1mm-315 μ m, 315 μ m-90 μ m, <90 μ m). Concentrations of 5,100 and 500mg/L of Zn²⁺ comprise the treated solution. Stirrings were conducted for each possible combination, with parallel pH measurements, for specific periods of time (20 min, 60 min, 120 min). All different fractions of the two materials were evaluated in terms of their chemical composition, by means of X-Ray Fluorescence (XRF, ARL ADVANT XP) and Thermogravimetric analysis (Mettler TGA/STDA 851^oC), in order to define if there were any differences in their compositions, which might contribute to the retention mechanism. The resulted products were examined for their mineralogical composition and morphology by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS), while porosity was estimated for further mechanism explanation. Leaching tests were performed to verify the chemical sorption, the precipitation or the physical sorption of the metal ions

Keywords

Sorption, Zinc ions, Marble stone powder , Limestone, Surface interaction

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Βαρέα και τοξικά μέταλλα

1.1. Εισαγωγή στα βαρέα μέταλλα

Ο όρος «βαρέα μέταλλα» αναφέρεται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (Σκάνδιο, Sc) και του 84 (Πολώνιο, Po). Στη βιβλιογραφία, ο όρος συχνά αναφέρεται και στα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου. Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης. Δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν. Σε μικρή έκταση εισάγονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Σαν ιχνοστοιχεία, μερικά βαρέα μέταλλα (π.χ. χαλκός, σελήνιο, μαγγάνιο) είναι απαραίτητα για να διατηρηθεί ο μεταβολισμός του ανθρώπινου σώματος. Εντούτοις, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να είναι τοξικά. Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα, καθώς τείνουν να βιοσυσσωρεύονται. Βιοσυσσώρευση σημαίνει αύξηση στη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε έναν βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Οι ενώσεις συσσωρεύονται στα έμβια όντα οποτεδήποτε λαμβάνονται και αποθηκεύονται γρηγορότερα από ό,τι διασπώνται (μεταβολίζονται) ή εκκρίνονται. Τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα, όπως έχουν οριστεί από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ, παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1:

ΜΕΤΑΛΛΑ	ppm (mg/l)
Υδράργυρος (Hg)	0.002
Θάλλιο (Tl)	0.002
Βηρύλλιο (Be)	0.004
Κάδμιο (Cd)	0.005
Αντιμόνιο (Sb)	0.006
Αρσενικό (As)	0.010
Μόλυβδος (Pb)	0.015
Σελήνιο (Se)	0.05
Χρώμιο (Cr)	0.1
Χαλκός (Cu)	1.3
Βάριο (Ba)	2

Πίνακας 1.1: Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα (EPA, 2006)

Ήταν, λοιπόν, φυσικό, η εξεύρεση μεθόδων απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα και την ιλύ να αποτελέσει αντικείμενο έρευνας πολλών επιστημόνων. Μία από αυτές τις μεθόδους είναι η τεχνική εκχύλισης, κατά την οποία η ρυπασμένη ιλύς αναμειγνύεται έντονα με το διαλύτη, διαχωρίζεται, εκπλένεται και καθώς τα μέταλλα

έχουν μεταφερθεί στην υγρή φάση του διαλύτη, είναι πλέον καθαρή. Στη συνέχεια, το εκχύλισμα επεξεργάζεται για να ανακτηθούν ο διαλύτης και τα μέταλλα. Μάλιστα, αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης, όταν η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει τα ανώτερα επιτρεπτά όρια για το νερό. Τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης και η ακρίβεια των αναλυτικών μεθόδων μείωσαν σε μεγάλο βαθμό αυτό που ορίζεται ως “συγκέντρωση προέλευσης” (background concentration) (Schnoor, 2003).

1.2. Τοξική δράση βαρέων μετάλλων

Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων. Αν ληφθεί υπ’ όψιν ο μεγάλος αριθμός των ενζύμων στα ζώντα κύτταρα, τότε το εύρος της τοξικής δράσης είναι πολύ μεγάλο. Μέταλλα που προκαλούν τοξικές δράσεις επιδρούν σε ένα πολύ ευρύ φάσμα ενεργών ομάδων ενζύμων, ιδιαίτερα σε αμινο-, ιμινο- και σουλφυδρυλο- ομάδες. Με αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζουν ή αναστέλλουν τη δράση πολλών ενζύμων.

Φυσικά, υπάρχουν και άλλοι λόγοι για την τοξική δράση των στοιχείων αυτών. Τοξικά στοιχεία που εμφανίζονται με τη μορφή ανιόντων (π.χ. αρσενικά, αντιμονιακά, βορικά ιόντα) μπορούν να δράσουν ως “αντιμεταβολίτες”, παίρνοντας τη θέση των φωσφορικών ή νιτρικών ιόντων. Μπορούν, επίσης, να σχηματίσουν με τα κύρια προϊόντα του μεταβολισμού σταθερά ιζήματα ή σύμπλοκα. Τέλος, αντιδρούν με τις μεμβράνες των κυττάρων, περιορίζοντας τη διαπερατότητά τους (π.χ. τα μέταλλα Cd, Cu, Pb), με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ή να διακόπτεται τελείως η μεταφορά Na, K, Cl ή οργανικών μορίων διαμέσου της μεμβράνης. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις, σε σύγκριση με το μεταλλικό ιόν τους, είναι άλλοτε περισσότερο (όπως στην περίπτωση του αιθυλοχλωριούχου υδράργυρου) και άλλοτε λιγότερο (όπως στην περίπτωση της σαλικυλικής αλδοξίμης του χαλκού Cu) τοξικές. Τα μεθυλιωμένα παράγωγα είναι πολύ πιο τοξικά και επικίνδυνα από τα απλά ιόντα τους. Η μεθυλίωση των μεταλλικών ιόντων είναι μια πολύπλοκη βιοχημική διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει πολλούς μηχανισμούς. Στους περισσότερους από αυτούς, παρατηρείται συμμετοχή της μεθυλοκοβαλαμίνης (CH₃ – B₁₂). Αν χορηγηθούν σε ένα οργανισμό συγχρόνως αρκετές από τις τοξικές ενώσεις των μετάλλων, τότε προστίθεται συνήθως η δράση τους. Σύμφωνα με ορισμένες έρευνες για μερικούς συνδυασμούς μετάλλων (Ni+Zn, Cu+Zn, Cu+Cd), έχει παρατηρηθεί μια αύξηση της τοξικής δράσης μέχρι και σε πενταπλάσια τιμή από εκείνη που προκύπτει από την άθροιση των επιμέρους δράσεων (Schnoor, 2003).

1.3. Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος είναι το εικοστό πέμπτο πιο άφθονο στοιχείο στη φύση και αποτελεί το 0,0078% του φλοιού της γης (το 0,00020% του ηλίου και το 0,000030 % του σύμπαντος). Ο ψευδάργυρος είναι ένα χαλκόφιλο στοιχείο, σαν το χαλκό και το μόλυβδο ενώ παράλληλα και ιχνοστοιχείο στα περισσότερα πετρώματα. Ο ψευδάργυρος σπάνια υπάρχει στη φύση στη μεταλλική του κατάσταση, αλλά περιέχεται σε πολλά μέταλλα ως βασικό συστατικό και μπορεί να ανακτηθεί από αυτά με οικονομικό τρόπο. Τα μέσα επίπεδα Zn σε εδάφη και πετρώματα αυξάνονται συνήθως με την εξής σειρά: άμμος (10-30mg/kg), γρανίτης (50mg/kg), άργιλος (95mg/kg) και βασάλτης (100mg/kg). Ο σφαλερίτης είναι το πιο σημαντικό μέταλλευμα και η κύρια πηγή για την παραγωγή ψευδαργύρου, ενώ το πιο σπάνιο ορυκτό του ψευδαργύρου είναι ο βιλλεμίτης. Ο σμισθωνίτης και ο ημιμορφίτης εξορύσσονταν εντατικά πριν την ανάπτυξη της διαδικασίας επίπλευσης. Οι κυριότερες προσμίξεις Zn είναι με σίδηρο (1-14%), κάδμιο (0.1-0.6%) και μόλυβδο (0.1-2%) ανάλογα με την τοποθεσία του κοιτάσματος.

Ο ορείχαλκος (ή μπρούντζος ψευδαργύρου) είναι κράμα χαλκού – ψευδαργύρου, γνωστό από την αρχαιότητα. Με τον ορείχαλκο κατασκευάζονταν σκληρότερα και ανθεκτικότερα εργαλεία και όπλα σε σχέση με εκείνα από καθαρό χαλκό. Στην Ελλάδα, ορυκτά του ψευδάργυρου βρίσκονται στο Λαύριο και στη Θάσο.

Ο ψευδάργυρος βρίσκεται επίσης τόσο στο φυτικό κόσμο (δημητριακά), όσο και στο ζωικό (γάλα, συκώτι) και αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τη διατήρηση κάθε μορφής ζωής. Υποκινεί τη δραστηριότητα περίπου 100 ενζύμων, τα οποία είναι ουσίες που προωθούν τις βιοχημικές αντιδράσεις στο ανθρώπινο σώμα. Έχει εκτιμηθεί ότι 3000 από τις εκατοντάδες χιλιάδες πρωτεΐνες του ανθρώπινου σώματος, περιέχουν ψευδάργυρο. Επιπρόσθετα, υπάρχουν πάνω από 12 τύποι κυττάρων στο ανθρώπινο σώμα που περιέχουν ιόντα ψευδαργύρου, ο ρόλος των οποίων, στη φαρμακευτική και την υγεία, μελετάται συστηματικά τα τελευταία χρόνια. Τα εγκεφαλικά κύτταρα των θηλαστικών περιέχουν ψευδάργυρο, καθώς επίσης οι σιελογόνοι αδένες, ο προστάτης και το έντερο. Υποστηρίζει ένα υγιές ανοσοποιητικό σύστημα, είναι απαραίτητος στη θεραπεία πληγών, βοηθά στη διατήρηση της αίσθησης του σώματος της γεύσης και της μυρωδιάς, και απαιτείται για τη σύνθεση DNA. Ο ψευδάργυρος υποστηρίζει επίσης την κανονική ανάπτυξη και την εξέλιξη κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης, της παιδικής ηλικίας, και της εφηβείας. Κλινικές μελέτες έχουν ανακαλύψει ότι ο ψευδάργυρος, σε συνδυασμό με άλλα αντιοξειδωτικά, μπορεί να καθυστερεί τους παράγοντες γήρανσης, αλλά η επιρροή είναι πολύ μικρή και όχι κλινικά σημαντική. Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι η εντατική παροχή ψευδαργύρου οχρώνει τον οργανισμό έναντι του ιού της γρίπης.

Ο λόγος που τα αμερικανικά cents φτιάχνονται πλέον από ψευδάργυρο αντί του χαλκού είναι απλός. Η αξία του cent έπεσε τόσο, ώστε το κόστος του χρησιμοποιούμενου ψευδαργύρου να υπερβαίνει την αξία του ίδιου του νομίσματος. Το 2008 η τιμή του ψευδαργύρου έτεινε να υπερβεί αυτή του ενός cent προκαλώντας συζήτηση για το αν θα πρέπει από εδώ και πέρα το νόμισμα να κατασκευάζεται από αλουμίνιο (βέβαια, ίσως μια καλύτερη λύση θα ήταν να καταργηθούν εξ ολοκλήρου τα νομίσματα του ενός cent..)



Εικόνα 1.1: Νόμισμα του ενός σεντ με το προφίλ του 16^{ου} προέδρου των ΗΠΑ, Αβραάμ Λίνκολν. Περιβλήμα από χαλκό και εσωτερικό από ψευδάργυρο. (97,5% Zn – 2.5% Cu)

1.3.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30, ατομικό βάρος 65.38, σημείο τήξης 420 °C, πυκνότητα 7140kg/m³ και ανήκει στην ομάδα II-B του περιοδικού πίνακα. Ο καθαρός ψευδάργυρος είναι γαλαζόασπρος και γυαλιστερός, όταν λειαινεται. Τα χαρακτηριστικά του παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 1.2:

Χημικό Σύμβολο	Zn
Ατομικός Αριθμός	30
Χημική Σειρά	Μεταβατικά Μέταλλα
Πυκνότητα	7140kg/m ³
Χρώμα	Ασημίζον μπλε-γκρί
Σημείο Τήξης	420 °C
Σημείο Βρασμού	907 °C
Θερμότητα Εξάτμισης	115.3 kJ/mol
Θερμότητα Τήξης	7.3 kJ/mol
Ειδική Θερμότητα	390 J/(kg.K)
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	16.6 10 ⁶ (m.ohm)
Θερμική Αγωγιμότητα	116 W(m.K)

Πίνακας 1.2: Χαρακτηριστικά ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος παρουσιάζει μια ισχυρή τάση να αντιδρά με όξινες, αλκαλικές και ανόργανες ενώσεις. Επίσης, χαρακτηρίζεται από χαμηλή έως μέτρια σκληρότητα και κρυσταλλώνεται σε μια παραμορφωμένη εξαγωνική κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας. Σε συνηθισμένες θερμοκρασίες, το μέταλλο είναι πολύ εύθραυστο για να τυλιχθεί, αλλά γίνεται ελατό και όλκιμο όταν θερμαίνεται στους 100 – 150 °C, ενώ σε

Θερμοκρασία >2000 °C γίνεται εύθραυστος, ώστε να μπορεί να γίνει σκόνη. Προσβάλλεται από τον υγρό αέρα, αλλά πάλι μόνο επιφανειακά, γιατί καλύπτεται από λεπτό στρώμα βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου.

1.3.2. Χρήσεις ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος είναι το τέταρτο μέταλλο που χρησιμοποιείται περισσότερο στον κόσμο μετά το σίδηρο, το αλουμίνιο και το χαλκό. Χρησιμοποιείται κυρίως ως προστατευτική επικάλυψη σε άλλα μέταλλα, όπως ο σίδηρος και ο χάλυβας, προκειμένου να προφυλαχθούν από τη σκωρία. Χρησιμοποιείται, επίσης, με τη μορφή ελασμάτων για την κάλυψη του εσωτερικού ψυγείων, για τη στέγαση, για την κατασκευή σωλήνων, δεξαμενών, την τυπογραφία, την κατασκευή φωτογραφιών κλισέ (τσιγκογραφία) κλπ. Καθώς υπολείπεται σε αντοχή, συχνά αναμειγνύεται με άλλα μέταλλα, π.χ. το αλουμίνιο, το μαγνήσιο, το χαλκό και το τιτάνιο, προκειμένου να εμπλουτιστεί με μια ποικιλία ιδιοτήτων. Άλλες σημαντικές εφαρμογές του απαντώνται στην κατασκευαστική βιομηχανία, στη χύτευση και σε άλλα κράματα (ορείχαλκος, μπρούντζος). Η σκόνη του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως μέσο αναγωγής και καταβύθισης στην οργανική και αναλυτική χημεία. Οι ανόργανες ενώσεις του Zn έχουν διάφορες εφαρμογές, π.χ. σε εξοπλισμούς αυτοκινήτων και σε μπαταρίες αποθήκευσης και ξηρού στοιχείου. Ο χλωριούχος, θειούχος και θειικός ψευδάργυρος βρίσκουν οδοντιατρικές, ιατρικές και οικιακές εφαρμογές. Το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται συχνά σε αλοιφές, πούδρες και άλλα ιατρικά σκευάσματα. Τα άλατα του ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται ως διαλυτικά μέσα σε φαρμακευτικά είδη. Οι οργανικές ενώσεις του ψευδαργύρου βρίσκουν εφαρμογή σε μυκητοκτόνα, τοπικά αντιβιοτικά και λιπαντικά. Τα σαπούνια ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται ως ξηραντικά λιπαντικά και μέσα επιπάσεως για τα ελαστικά και ως αδιαβροχοποιητές για υφάσματα, χαρτί και σκυρόδεμα. Το φωσφίδιο του ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα δηλητηριώδες, εξαιτίας της απελευθέρωσης αερίου φωσφίνης, και χρησιμοποιείται σε δηλητήρια ποντικών.

1.3.3. Ανθρωπογενείς πηγές ψευδαργύρου

Οι ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές του ψευδαργύρου είναι εφάμιλλης σπουδαιότητας. Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές είναι η εξόρυξη, η παραγωγή ψευδαργύρου, η παραγωγή σιδήρου και χάλυβα, η διάβρωση γαλβανισμένων κατασκευών, η καύση άνθρακα και καυσίμων, η διάθεση αποβλήτων, η αποτέφρωση, και η χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων που περιέχουν ψευδάργυρο. Ο σμισθωνίτης χρησιμοποιείται για την παραγωγή ορείχαλκου από το 1400. Στην Ευρώπη, η παραγωγή ψευδαργύρου ξεκίνησε το 1743.

1.3.4. Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο περιβάλλον

Ο ψευδάργυρος συναντάται ευρέως σε περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα. Οι συγκεντρώσεις σε εδαφικά ιζήματα και γλυκά νερά επηρεάζονται σημαντικά από τοπικές και ανθρωπογενείς επιρροές και επομένως ποικίλουν σημαντικά. Στα φυσικά επιφανειακά ύδατα, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου είναι συνήθως κάτω από 10 µg/l και στα υπόγεια νερά περίπου 10–40 µg/l. Στο νερό της βρύσης, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου μπορεί να είναι πολύ υψηλότερη, λόγω της έκπλυσής του από τις σωληνώσεις και τα εξαρτήματα. Οι συγκεντρώσεις του σε εδάφη είναι συνήθως 10-300 mg/kg ξηρό βάρος (dry weight, DW) και έως 300 Ng/m³ στον αέρα. Τα αυξημένα επίπεδα συγκέντρωσης είναι δυνατό να οφείλονται στην φυσική ύπαρξη εμπλουτισμένων με ψευδάργυρο ορυκτών, σε ανθρωπογενείς πηγές ή σε αβιοτικές και βιοτικές διαδικασίες. Σε δείγματα που έχουν μολυνθεί ανθρωπογενώς, παρατηρούνται επίπεδα ψευδαργύρου έως και 4 mg/l στο νερό, 35 g/kg στο έδαφος, 15 µg/l στις εκβολές ποταμών και 8µg/m³ στον αέρα. Οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου σε αντιπροσωπευτικούς οργανισμούς κατά τη διάρκεια έκθεσης σε υδατοδιαλυτό ψευδάργυρο αποτυπώνονται σε μια κλίμακα τιμών 200-2000 mg/kg. Οι συγκεντρώσεις σε φυτά και ζώα είναι υψηλότερες κοντά σε ανθρωπογενείς σημειακές πηγές μόλυνσης ψευδαργύρου. Οι διακυμάνσεις της περιεκτικότητας ψευδαργύρου ανάμεσα στα είδη είναι σημαντικές. Για παράδειγμα, ανάλογα με το στάδιο ζωής, το φύλο, την εποχή, τη διατροφή και την ηλικία διαφέρουν τα επίπεδα ανάμεσα στα είδη. Τα φυσιολογικά επίπεδα ψευδαργύρου στις περισσότερες καλλιέργειες και στους βοσκότοπους είναι της κλίμακας των 10-100 mg/kg DW. Μερικά φυτά είναι συσσωρευτές ψευδαργύρου, αλλά το μέγεθος της συσσώρευσης στους ιστούς των φυτών ποικίλλει ανάλογα με τις ιδιότητες του φυτού αλλά και του εδάφους. Η προσθήκη βελτιωτικών εδάφους, όπως ο ασβέστης, ο ζεόλιθος, ο βερμικουλίτης, ο μπεντονίτης, ο βερινγίτης (ως τροποποιημένος άργιλος) και άλλων αργιλικών ορυκτών και προϊόντων, όπως οι επιλεκτικοί εναλλάκτες κατιόντων, μπορούν να μειώσουν την κινητικότητα του Zn και την προσρόφηση του από φυτά που καλλιεργούνται σε μολυσμένα εδάφη. Μηδαμινές ποσότητες ψευδαργύρου εισπνέονται από τον ατμοσφαιρικό αέρα, αλλά σημειώνεται ένα ευρύ πεδίο τιμών όσον αφορά την έκθεση σε σκόνες και καπνούς ψευδαργύρου και ενώσεων αυτού σε χώρους εργασίας (Who, 2001).

1.3.5. Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο νερό

Το pH στα περισσότερα γλυκά νερά βρίσκεται σε επίπεδα που είναι κρίσιμα για την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων σε σωματίδια. Μια αλλαγή της τάξης του 0.5 μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα το μεγαλύτερο ποσοστό του Zn να βρίσκεται σε προσροφούμενη ή σε εκροφούμενη μορφή. Αυξημένες συγκεντρώσεις Zn παρατηρούνται σε περιοχές πλούσιες σε μεταλλεύματα (White & Driscoll, 1987). Το οργανικό υλικό παίζει σημαντικό ρόλο στη δέσμευση του Zn στο γλυκό νερό, ιδιαίτερα σε υψηλές τιμές pH (> 6.5). Οι

χωρικές και εποχικές διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις του μετάλλου δεν είναι μεγάλης σημασίας. Απότομες και μεγάλες αυξήσεις των συγκεντρώσεων παρατηρούνται κατά το λιώσιμο των πάγων, αλλά είναι μειωμένες στο λιωμένο νερό στα ποτάμια και στην επιφάνεια των λιμνών.

1.3.6. Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στα εδάφη και στις χωματερές

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στο έδαφος δεν υπερβαίνει τα 70 mg/kg εδάφους. Η περισσότερο διαδεδομένη μορφή ψευδαργύρου στη φύση είναι ο θειούχος ψευδάργυρος (ZnS), γνωστός και ως σφαλερίτης. Ο ψευδάργυρος εμφανίζεται μόνο ως δισθενής και τα σουλφίδιά του είναι αρκετά διαλυτά, όπως και τα ανθρακικά του άλατα, τα οποία σχηματίζονται στο έδαφος δευτερογενώς. Ο ZnS υπάρχει μεν στο εδαφικό διάλυμα όπου προσλαμβάνεται από τα φυτά, αλλά λόγω της διαλυτότητας του, δεσμεύεται εξίσου από τα ανθρακικά, όταν αυτά είναι παρόντα. Ο ψευδάργυρος, όταν το pH είναι μικρότερο του 6.5, κινείται σχετικά εύκολα και, πολλές φορές, πολύ χαμηλότερα της ζώνης του ριζοστρώματος. Σε υψηλά pH, ο ψευδάργυρος καθιζάνει υπό μορφή $Zn(OH)_2$ και παρουσιάζει τη μικρότερη διαλυτότητα στην τιμή 9.5. Επειδή το $Zn(OH)_2$ είναι ασταθές, μετατρέπεται σε $ZnCO_3$ (σμισθωνίτης) ή και λιγότερο σε $Zn_4(OH)_2SiO_2O_7 \cdot H_2O$ (ημιμορφίτη).

Την περιεκτικότητα του εδαφικού διαλύματος σε ψευδάργυρο ελέγχουν τα ορυκτά της αργίλου, τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου και η οργανική ουσία. Από πειραματικά δεδομένα, έχει γίνει γνωστό ότι από τους τρεις παραπάνω εδαφολογικούς παράγοντες, η προσρόφηση του ψευδαργύρου από οξείδια και ένυδρα οξείδια σιδήρου, αργιλίου και μαγγανίου είναι ο πιο σημαντικός στα καλλιεργούμενα εδάφη. Φυσικά, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα ανθρακικά άλατα, όπου υπάρχουν, ελέγχουν τη διαλυτότητα του ψευδαργύρου.

Επιπροσθέτως, ο $ZnCO_3$ είναι, πολλές φορές, πιο ευδιάλυτος των εδαφικών σύμπλοκων ενώσεων του ψευδαργύρου. Η προσθήκη λιπάσματος $(NH_4)_2SO_4$ επιδρά στη διαλυτότητα του ψευδαργύρου σε pH μεγαλύτερο του 6.5, σχηματίζοντας $ZnSO_4$ σε συγκεντρώσεις SO_4^{2-} του επιπέδου 10^{-3} . Η δημιουργία ενός τέτοιου συμπλόκου στο έδαφος εξηγεί την αυξημένη διαθεσιμότητα του ψευδαργύρου μετά από λίπανση. Σε αντίθεση με το θειικό ανιόν, το φωσφορικό ανιόν μετά από λίπανση με $(NH_4)_3PO_4$, είναι γνωστό ότι προκαλεί έλλειψη ψευδαργύρου στα φυτά.

Έδαφος ξηρή ύλη (mg/kg)	Ιλύς ξηρή ύλη (mg/kg)	Φορτίο (g/ha/έτος)
Zn	150-300	2500-4000
		30000

Πίνακας 1.3: Ανώτατες επιτρεπόμενες τιμές συγκέντρωσης Zn

Εκπλύσεις σε δείγματα στο υπέδαφος πρώην χωματερής της βορειοδυτικής Θεσσαλονίκης, (στην περιοχή της Ευκαρπίας, της δεύτερης σε μέγεθος βιομηχανικής περιοχής της ευρύτερης Θεσσαλονίκης) ήθελαν τον ψευδάργυρο να έχει τις υψηλότερες

τιμές μεταξύ των βαρέων μετάλλων (80–180 mg/kg). Η ύπαρξη ψευδαργύρου στο έδαφος συνδεόταν κυρίως με τις εκπομπές από την επεξεργασία μετάλλων, τις βιομηχανίες ρούχων, τις τσιμεντοβιομηχανίες, καθώς και τις σημαντικές εκπομπές καυσαερίων του κοντινού αυτοκινητόδρομου (Kasassi, 2008).

1.3.7. Επίδραση ψευδαργύρου στους ανθρώπους

Οι διατροφικές τιμές αναφοράς για το ψευδάργυρο ποικίλουν σύμφωνα με τα διατροφικά πρότυπα της χώρας, τις εκτιμήσεις βιοδιαθεσιμότητας για το διατροφικό Zn, το φύλο, την ηλικία και τη φυσική κατάσταση. Παρ' όλο που ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για έναν υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η τοξικότητα ψευδαργύρου από μια κανονική διατροφή είναι ιδιαίτερα απίθανη. Τα μεμονωμένα ξεσπάσματα οξείας τοξικότητας ψευδαργύρου έχουν εμφανιστεί ως αποτέλεσμα της κατανάλωσης τροφίμων ή ποτών, τα οποία μολύνονται με τον ψευδάργυρο που απελευθερώνεται από τα γαλβανισμένα εμπορευματοκιβώτια.

Τα σημάδια της οξείας τοξικότητας ψευδαργύρου είναι κοιλιακός πόνος, διάρροια, ναυτία και εμετός. Δόσεις από 225mg έως και 450 mg ψευδαργύρου προκαλούν συνήθως εμετό. Ο ηπιότερος γαστρεντερικός κίνδυνος έχει αναφερθεί στις δόσεις από 50mg/ημέρα έως 150 mg/ημέρα του συμπληρωματικού ψευδαργύρου. Η πρόκληση πυρετού από την εισπνοή καπνού μετάλλων έχει αναφερθεί μετά από την εισπνοή των καπνών οξειδίων ψευδαργύρου. Ο άφθονος ιδρώτας, η αδυναμία και η γρήγορη αναπνοή μπορούν να αναπτυχθούν μέσα σε 8 ώρες από την εισπνοή οξειδίων ψευδαργύρου και να διατηρηθούν για 12-24 ώρες, αφότου ολοκληρωθεί η έκθεση. Χρόνια υπερδοσολογία ψευδαργύρου, που κυμαίνεται από 100-300 mg/ημέρα, μπορεί να προκαλέσει χαλκοπενία και αλλοιώσεις στην ανοσοαπόκριση. Η υπερβολική απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί, επίσης, να καταστείλει την απορρόφηση του σιδήρου.

Από την άλλη, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου σε διάλυμα είναι υψηλής τοξικότητας για τα φυτά, τα ασπόνδυλα, ακόμα και για τα σπονδυλωτά ψάρια. Μετά από διαβούλευση εμπειρογνομόνων του παγκόσμιου οργανισμού υγείας (WHO), του οργανισμού τροφίμων και γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO) και της διεθνούς αρχής ατομικής ενέργειας (IAEA), ορίστηκαν τα ανώτατα όρια για τις δόσεις ψευδαργύρου. Αυτά βασίστηκαν στην παρατήρηση ότι 60mg/ημέρα συμπληρωματικού Zn είχαν ως αποτέλεσμα δυσμενείς αλληλεπιδράσεις με άλλα θρεπτικά συστατικά, και έτσι θεωρήθηκε ότι οι δόσεις δεν πρέπει να υπερβαίνουν αυτό το ποσό. Αφού συνυπολόγισαν ένα 25% πιθανής διακύμανσης στις δόσεις του πληθυσμού, το ανώτατο όριο για τους ενήλικες άντρες ορίστηκε στα 45mg/ημέρα και το επέκτειναν και στο άλλο

φύλο και τις ηλικίες, βασιζόμενοι στις διαφορές του ρυθμού μεταβολισμού (WHO, FAO, IAEA, 1996).

Η επιτροπή του συμβουλίου τροφίμων και διατροφής του Ινστιτούτου Ιατρικής Εθνικής Ακαδημίας των ΗΠΑ (FNB/IOM) θέσπισε τα αποδεκτά ανώτατα επίπεδα πρόσληψης (tolerable upper intake level, UL), τα οποία αποτελούν το υψηλότερο επίπεδο ημερήσιας πρόσληψης σε θρεπτικά συστατικά, το οποίο δεν είναι πιθανό να προκαλέσει δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία. Τα ανώτατα αυτά επίπεδα βασίστηκαν επιπλέον σε σχετικές μελέτες, όπου υπολογιζόταν η επίδραση των συμπληρωματικών δόσεων στα επίπεδα του χαλκού, αλλά όρισε τα ανώτατα ανεκτά όρια, με βάση το χαμηλότερο παρατηρούμενο επίπεδο δυσμενούς επίδρασης (lowest observed adverse effect level, LOAEL). Το μοντέλο δραστηριότητας ελεύθερου ιόντος (free ion activity model, FIAM) δείχνει ότι απλές μικρομοριακές ποσότητες των ελεύθερων ιόντων, θανατώνουν μερικούς οργανισμούς.

WHO			FNB/IOM		
Ηλικία	Ανώτατο όριο (mg/ημέρα)		Ηλικία	Ανώτατο όριο (mg/ημέρα)	
	Ανδρας	Γυναίκα		Ανδρας	Γυναίκα
0-6 μηνών	-		0-6 μηνών	4	
7-12 μηνών	13		7-12 μηνών	5	
1-3 χρονών	23		1-3 χρονών	7	
3-6 χρονών	23		4-8 χρονών	12	
6-10 χρονών	28		9-13 χρονών	23	
10-12 χρονών	34	32	14-18 χρονών	44	39
12-15 χρονών	40	36	>=19 χρονών	40	
15-18 χρονών	48	38			
18-60 χρονών	45	35			

Πίνακας 1.4: Προτεινόμενα ανώτατα όρια πρόσληψης Zn (WHO/FAO/IAEA , FNB/IOM)

1.3.8 Επίδραση ψευδαργύρου στα φυτά

Ο ψευδάργυρος ανήκει στα βαρέα μέταλλα, που παρουσιάζουν κάποια διαλυτότητα στο έδαφος και μπορούν να συσσωρευτούν στην φυτική μάζα σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις και να προκαλέσουν σημαντική αναχαίτιση στην ανάπτυξη των φυτών. Η τοξικότητα στα φυτά εμφανίζεται σε συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων μικρότερες από το

επίπεδο που δημιουργούν κίνδυνο για τη δημόσια υγεία, με αποτέλεσμα να προστατεύεται ικανοποιητικά η τροφική αλυσίδα (National Research Council, 1996).

Τα φυτά είναι κατά βάση ακίνητοι οργανισμοί και σε περιπτώσεις όπου το έδαφος είναι μολυσμένο από μέταλλα, οι ρίζες τους είναι το άμεσο σημείο επαφής με τα μεταλλικά ιόντα. Τα φυτά έχουν την ιδιότητα να προσλαμβάνουν τα βαρέα μέταλλα από το έδαφος, μέσω των ριζών.

Ορισμένα από αυτά τα στοιχεία, όπως ο χαλκός (Cu) και ο ψευδάργυρος (Zn), είναι απαραίτητα για την αύξηση και ανάπτυξη των φυτών. Ωστόσο, αυτά τα ίδια μέταλλα σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι τοξικά. Άλλα στοιχεία, όπως ο μόλυβδος (Pb) ο υδράργυρος (Hg) και το κάδμιο (Cd), τα οποία προσλαμβάνονται από το φυτό χωρίς να είναι απαραίτητα για την ανάπτυξή του, είναι τοξικά, εξαιτίας της αντίδρασής τους με άτομα του θείου (S) και του αζώτου (N) σε πλευρικές αλυσίδες αμινοξέων.

Για να διατηρηθούν οι συγκεντρώσεις των απαραίτητων μετάλλων μέσα σε φυσιολογικά επίπεδα και να ελαχιστοποιηθούν τα βλαβερά αποτελέσματα των μη απαραίτητων μετάλλων, τα φυτά, όπως όλοι οι άλλοι οργανισμοί, έχουν αναπτύξει ομοιοστατικούς μηχανισμούς. Λόγω αυτών των μηχανισμών, τα φυτά είναι ανθεκτικά στα βαρέα μέταλλα και έχουν τη δυνατότητα να ελέγχουν την πρόσληψη, συσσώρευση, κίνηση και αποτοξίνωση των μετάλλων. Τα κύρια συστατικά της ομοιόστασης των μετάλλων είναι οι διαδικασίες της μεταφοράς, της χήλωσης και της αντικατάστασης. Αυτές οι ρυθμιζόμενες δραστηριότητες εξασφαλίζουν την κατάλληλη κατανομή των ιοντικών μετάλλων σε κυτταρικό και οργανισμικό επίπεδο (Clemens, 2001).

Ανθεκτικότητα στα βαρέα μέταλλα μπορεί να προσδιοριστεί ως η ικανότητά τους να επιβιώνουν σε ένα έδαφος που είναι τοξικό σε άλλα φυτά. Η ανθεκτικότητα είναι ευρέως διαδεδομένη. Πρόσφατα στοιχεία υποδεικνύουν ότι τα φυτά μοιράζονται διάφορους κοινούς μηχανισμούς για την ανθεκτικότητα τους στα βαρέα μέταλλα. Μερικά φυτικά είδη και γενότυποι μπορούν να αναπτυχθούν σε εδάφη, στα οποία περιέχονται απαγορευτικές για την ανάπτυξη συγκεντρώσεις μετάλλων. Αυτά τα φυτά ανήκουν σε μία εξειδικευμένη χλωρίδα που έχει αποικίσει σερπεντινικά εδάφη πλούσια σε νικέλιο (Ni) ή περιοχές ρυπασμένες με Zn από διαδικασίες εξόρυξης και επεξεργασίας. Τα φυτά αυτά, μέσω της φυσικής επιλογής, έχουν αυξημένα επίπεδα ανθεκτικότητας στα βαρέα μέταλλα, τη λεγόμενη “υπερανθεκτικότητα”. Αυτή η ανθεκτικότητα είναι ειδική για συγκεκριμένα μέταλλα (Zenk, 1996).

1.4. Μέθοδοι απομάκρυνσης - κατακράτησης βαρέων μετάλλων

Η αποκατάσταση μολυσμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα, μέχρι στιγμής, αποτελείτο από την ανασκαφή των εδαφών, ακολουθούμενη από αδρανοποίηση των μεταλλικών ρύπων, μέσω τεχνολογίας στερεοποίησης/σταθεροποίησης, πριν αυτά υποβληθούν σε επεξεργασία σε επιτρεπτό χώρο υγειονομικής ταφής ή επί τόπου. Οι διορθωτικές, όμως, ενέργειες αντιστοίχων διεργασιών δεν καθιστούν πλέον μια μόνιμη και βιώσιμη περιβαλλοντική λύση, λόγω του ότι:

- Τα μέταλλα δεν αφαιρούνται από τα μολυσμένα μέσα
- Υπάρχει ανάγκη για μελλοντική παρακολούθηση των βαρέων μετάλλων των εδαφών
- Ο χρόνος ζωής του στερεοποιημένου/σταθεροποιημένου υλικού είναι αμφισβητήσιμος
- Η μακροπρόθεσμη διαχείριση του στερεοποιημένου/σταθεροποιημένου υλικού βασίζεται στην υγειονομική ταφή και απαιτεί χωμάτινα καλύμματα για να αποτραπούν τυχόν προβλήματα διάβρωσης. Ως εκ τούτου, υπάρχει μεγάλη ανάγκη για την προώθηση αποτελεσματικών τεχνολογιών κατεργασίας εδάφους που επιχειρούν να αφαιρέσουν τα βαρέα μέταλλα από τα εδάφη.

Μια από τις λίγες εναλλακτικές λύσεις για μόνιμη απομάκρυνση βαρέων μετάλλων είναι μέσω εκπλύσεων του εδάφους, οι οποίες χρησιμοποιούν φυσικές διεργασίες, χημικές ή ένα συνδυασμό των δύο. Ο φυσικός διαχωρισμός συγκεντρώνει προσμίξεις μετάλλων σε μικρότερο όγκο εδάφους με την αξιοποίηση διαφοροποιήσεων σε ορισμένα φυσικά χαρακτηριστικά μεταξύ των σωματιδίων που φέρουν μέταλλα και αυτά του χώματος, (όπως το μέγεθος, την πυκνότητα, τον μαγνητισμό και τις υδρόφοβες επιφάνειες). Ο χημικός διαχωρισμός σχετίζεται με τεχνικές που προσπαθούν να διαλυτοποιήσουν τις μεταλλικές προσμίξεις από το έδαφος με υδατικά διαλύματα χημικών αντιδραστηρίων όπως οξέων.

Οι εκπλύσεις εδάφους είναι μια τεχνική ιδιαίτερα σημαντική για την αποκατάσταση των μολυσμένων εδαφών. Η πλειοψηφία αυτών των διεργασιών βασίζονται σε φυσικές διαδικασίες διαχωρισμού, οι οποίες είναι οικονομικά αποδοτικές και καλά θεμελιωμένες στην βιομηχανία επεξεργασίας ορυκτών. Από οικονομική και περιβαλλοντική σκοπιά, καθιστούν μια εναλλακτική και αποτελεσματική λύση στη στερεοποίηση/σταθεροποίηση και έπειτα υγειονομική ταφή, καθώς παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα:

- Οι διεργασίες επιχειρούν μόνιμη απομάκρυνση των μετάλλων από το έδαφος και επιτρέπουν την ανακύκλωση αυτών υπό ορισμένες περιπτώσεις.

- Ο όγκος του μολυσμένου εδάφους μειώνεται σημαντικά.
- Το επεξεργασμένο έδαφος μπορεί να επιστραφεί στην αρχική του θέση
- Η διάρκεια της διεργασίας είναι συνήθως από μικρή έως μέτρια σε σχέση με άλλες μεθόδους απομάκρυνσης.

Ωστόσο, η επιτυχία της διεργασίας πλύσης απαιτεί:

- 1) πολύ καλή ανάλυση του εδάφους
- 2) μελέτη ιχνηλάτησης και κλασμάτωσης του μετάλλου (metal speciation and fractionation)
- 3) κατανόηση της σχέσης μεταξύ της μήτρας εδάφους και των μετάλλων. Οι διεργασίες έκπλυσης εδάφους μπορούν να εφαρμοστούν ανεξάρτητα ή και σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές επεξεργασίας (Dermont, 2007).

Άλλες μέθοδοι απομάκρυνσης και κατακράτησης βαρέων μετάλλων χαρακτηρίζονται από την φυσικοχημική διεργασία της προσρόφησης, που μελετάται στο επόμενο κεφάλαιο, όπου παρουσιάζονται άλλοι μηχανισμοί αντίστοιχα, και μάλιστα πολύ πιο κοντά σε αυτούς που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

2. Προσρόφηση

2.1. Εισαγωγή στην προσρόφηση

Ως γνωστόν, τα μόρια στην επιφάνεια ενός στερεού, μεσόμορφου ή υγρού σώματος βρίσκονται, εν γένει, σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη από τα αντίστοιχα στην κύρια μάζα του. Η αιτία αυτού του πλεονάσματος ενέργειας βρίσκεται στην ασύμμετρη κατανομή των διαμοριακών δυνάμεων συνοχής των μορίων στην περιοχή της επιφάνειας των σωμάτων. 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. Τα φαινόμενα της συγκεκριμένης κατηγορίας ονομάζονται επιφανειακά και η μελέτη τους έχει μεγάλη σημασία για τη σύγχρονη χημική τεχνολογία. Μεταξύ αυτών, ιδιαίτερη σημασία έχει το φαινόμενο της ρόφησης (sorption), το οποίο ορίζεται ως συγκράτηση ουσιών από την εξωτερική επιφάνεια (adsorption) στερεών, υγρών ή μεσόμορφων, καθώς και από την εσωτερική επιφάνεια (absorption) στερεών με πόρους ή υγρών. Οι μελέτες της ρόφησης είναι απαραίτητες για την κατανόηση των χημικών αντιδράσεων που γίνονται σε επιφάνεια (π.χ. ετερογενής κατάλυση), καθώς και σε ορισμένες άλλες σημαντικές διεργασίες, όπως για παράδειγμα, ο διαχωρισμός με ιονοεναλλακτικές ρητίνες ή όπως οι τεχνικές της αέριας χρωματογραφίας.

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και τα εδάφη. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της προσρόφησης, αλλά και βασικός 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, και άρα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών και υδάτινων όγκων.

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.

Στην παρούσα μελέτη, εξετάστηκε η προσρόφηση ενός μεταλλικού ιόντος σε διάλυση σε ένα υγρό μέσο, μέσω της επαφής αυτού με μικρά σωματίδια ενός πορώδους στερεού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης στην διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Έτσι, απομακρύνονται τα μόρια της διαλελυμένης ουσίας από το διάλυμα, απομακρύνεται ο διαλύτης από την επιφάνεια του στερεού υλικού και προσκολλούνται μόρια της διαλελυμένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια του στερεού υλικού.

Η ικανότητα μιας ουσίας να συγκρατεί στη επιφάνειά της σημαντικό ποσό άλλων ουσιών εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τα χαρακτηριστικά αυτής της ίδιας της επιφάνειας. Για να αυξηθεί η συσσώρευση της διαλελυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού, χρησιμοποιούνται συνήθως πορώδη υλικά, ή 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 παραμέτρου που τείνει να αυξήσει την επιφανειακή τάση, οδηγούν στην ενίσχυση της ροφητικής του ικανότητας.

Η χημική ουσία που προσροφάται ή συγκεντρώνεται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφούμενο υλικό (adsorbate) και η επιφάνεια στην οποία γίνεται η συσσώρευση, ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent). Στην συγκεκριμένη περίπτωση, προσροφούμενα υλικά αποτελούν τα μεταλλικά ιόντα ψευδαργύρου και ως προσροφητικό μέσο το μάρμαρο και ο ασβεστόλιθος στις διάφορες τους κοκκομετρίες.

Η προσρόφηση μορίων μπορεί να παρισταθεί με μία χημική αντίδραση της παρακάτω μορφής:



Όπου,

A: το προσρόφημα

B: ο προσροφητής

AB: η ένωση προσρόφησης

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι οι εξής:

- *Φυσική προσρόφηση:* Η προσρόφηση αυτή οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
- *Χημική προσρόφηση:* Η προσρόφηση αυτού του τύπου οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφανείας.
- *Ηλεκτροστατική προσρόφηση:* Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης, εντοπίζεται η ειδική περίπτωση των ιονταλλακτών, όπου το διαλελυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.5:

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ	ΧΗΜΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ
Θερμότητα Ρόφησης (ΔH)	χαμηλή, <2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης	υψηλή, >2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης
Φύση της Προσοφούμενης Φάσης	μονοστρωματική ή μόνο μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό, μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	μόνο μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό
Εύρος Θερμοκρασίας	σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	πιθανή πραγματοποίηση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
Δυνάμεις Προσρόφησης	μη μεταφορά ηλεκτρονίων, αν και μπορεί να δημιουργηθεί πόλωση της προσροφούμενης ουσίας	μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δημιουργία δεσμού ανάμεσα σε προσροφούμενη ουσία και επιφάνεια
Αντιστρεψιμότητα	ταχεία, δεν απαιτεί ενεργοποίηση, αναστρέψιμη	απαιτεί ενεργοποίηση, μπορεί να είναι βραδεία και μη αναστρέψιμη

Πίνακας 2.1: Παράμετροι φυσικής και χημικής προσρόφησης

Η σημαντικότερη παράμετρος για μεγάλη προσροφητική ικανότητα είναι η εσωτερική επιφάνεια στα πορώδη υλικά. Αύξηση συσσώρευσης διαλλευμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού συνεπάγεται μεγάλη εσωτερική επιφάνεια.

2.2. Κινητική προσρόφησης

Η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

- *Μεταφορά στη μάζα του υγρού:* Περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση μέσω της κύριας μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ, το οποίο περιβάλλει τον προσροφητή.
- *Μεταφορά με διάχυση στο επιφανειακό στρώμα:* Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή.
- *Μεταφορά μέσω των πόρων:* Περιλαμβάνει την μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή.
- *Ρόφηση στη στερεή επιφάνεια:* Περιλαμβάνει την σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Το πιο αργό στάδιο αναφέρεται ως ρυθμιστικό βήμα. Γενικά, αν η φυσική προσρόφηση είναι η κυρίαρχη μέθοδος προσρόφησης, ένα από τα βήματα που περιλαμβάνουν μεταφορά με διάχυση θα είναι αυτό που ρυθμίζει το βαθμό μεταφοράς, καθώς ο ρυθμός της φυσικής προσρόφησης είναι μικρός. Σε περιπτώσεις που η χημική προσρόφηση είναι η κύρια μέθοδος προσρόφησης, το βήμα της ρόφησης έχει παρατηρηθεί να είναι το ρυθμορυθμιστικό. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης έχει επιτευχθεί ισορροπία.

Η προσρόφηση μπορεί να γίνει στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων, στους μακροπόρους, στους μεσοπόρους, στους μικροπόρους και στους υπομικροπόρους.

2.2.1. Ιοντοεναλλαγή

Κοινό χαρακτηριστικό μεταξύ των διεργασιών της ιοντοεναλλαγής και της ρόφησης είναι η απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από την υδατική στη στερεή φάση. Η βασική διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι κατά την ιοντοεναλλαγή, σε αντίθεση με την προσρόφηση, λαμβάνει χώρα στοιχειομετρική κατανομή των μεταλλικών ιόντων στις ενεργές ομάδες του ροφητικού μέσου. Σε αυτήν την περίπτωση, κατιόντα ή ανιόντα από την υγρή φάση (συνήθως υδατικό διάλυμα) αντικαθιστούν ανόμοια ιόντα παρόμοιου φορτίου που βρίσκονται στη στερεή (ιοντοεναλλάκτης). Αντίθετα, κατά το μηχανισμό της προσρόφησης, η προσροφημένη ουσία απομακρύνεται από το διάλυμα στο οποίο μάλιστα βρίσκεται διαλελυμένη μορφή, χωρίς να αντικαθίστανται από άλλα ιόντα.

Οι ιοντοεναλλάκτες περιέχουν ενεργές ομάδες αντίθετου φορτίου σε σχέση με το φορτίο των ιόντων που δεσμεύονται. Συγκεκριμένα, οι κατιονικές ιοντοεναλλακτικές ρητίνες περιέχουν σουλφονικές, καρβοξυλικές, φωσφονικές ομάδες, ενώ οι ανιοανταλλακτικές ρητίνες περιέχουν τεταρτοταγείς βάσεις του αμμωνίου ή άλλες αμινο-ομάδες. Οι συνθετικές ρητίνες χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα.

Η ιοντοεναλλαγή θεωρείται μια αντιστρέψιμη αντίδραση που πραγματοποιείται μεταξύ χημικών ισοδύναμων ποσοτήτων.

2.3. Ισόθερμες προσρόφησης

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται, δηλαδή, μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή. Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή, q_e , και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης

ουσίας στο διάλυμα, C_e , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Η ισόθερμη προσρόφησης, συνεπώς, αντιπροσωπεύει την σχέση ισορροπίας ανάμεσα στην συγκέντρωση στην προσροφημένη φάση και στην υγρή.

Η ποσότητα προσροφήματος που προσροφάται, μπορεί να υπολογιστεί με την παρακάτω εξίσωση:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V \quad (2.2)$$

Όπου

q_e : η συγκέντρωση της προσροφημένης φάσης στον προσροφητή μετά από την ισορροπία σε mg προσροφήματος/g προσροφητή

C_o : η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα

C_e : η συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα μετά την επίτευξη της ισορροπίας

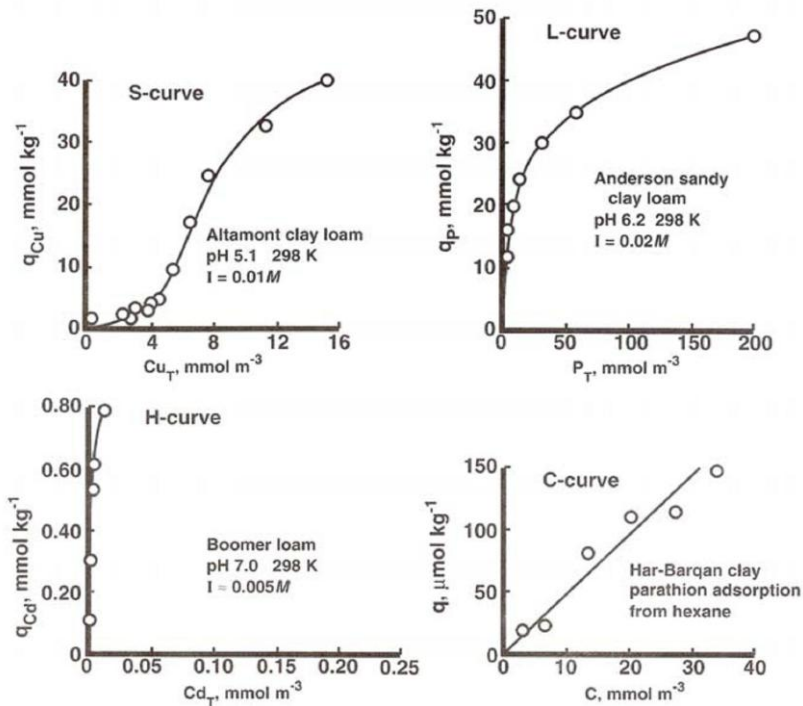
V : ο όγκος της υγρής μάζας

m : η μάζα του προσροφητή

2.3.1. Τύποι ισοθέρμων προσρόφησης

Οι ισόθερμες της προσρόφησης, εν γένει, κατατάχθηκαν με βάση το πλήθος των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων σε διάφορες κατηγορίες. Έτσι, για την περιγραφή διαφόρων τύπων ισόθερμων, προτάθηκαν διάφορες εξισώσεις.

Η προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί με τέσσερις γενικούς τύπους ισόθερμων (S,L, H και C), όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1:



Σχήμα 2.1: Οι τέσσερις γενικές κατηγορίες των ισόθερμων προσρόφησης

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

Η ισόθερμη τύπου L (Langmuir), χαρακτηρίζεται από μείωση της κλίσης με την αύξηση της συγκέντρωσης, καθώς οι αρχικές κενές θέσεις προσρόφησης μειώνονται όσο ο προσροφητής πληρώνεται. 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.

Η ισόθερμη τύπου H (ισχυρής σχέσης), υποδεικνύει ισχυρή αλληλεπίδραση του προσροφητή και προσροφούμενης ουσίας, όπως η δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής επιφανείας.

Η ισόθερμη 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.

Με όσα έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα, μπορεί να εξαγεί ότι οι ισόθερμες προσρόφησης 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 να διερευνηθούν με μοριακές μελέτες, όπως για παράδειγμα με την βοήθεια της φασματοσκοπίας.

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα προσρόφησης, τα οποία κατατάσσονται σε μια από τις πιο πάνω γενικές κατηγορίες. Στην παρούσα εργασία, η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων έγινε με προσαρμογή στα μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης Langmuir και Freundlich.

2.3.2. Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης. Οι προϋποθέσεις που ισχύουν για την παραγωγή της εξίσωσης είναι οι εξής:

- Λόγω του ότι η προσρόφηση εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων, αυτές μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, η οποία εκφράζει και την μέγιστη προσρόφηση.
- Η προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη.
- Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.
- Θεωρείται ότι όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση του προσροφήματος στην έκταση της επιφάνειας.

Όμως, οι περισσότερες από τις παραδοχές αυτές δεν γίνονται δεκτές για ετερογενείς επιφάνειες, όπως αυτές των εδαφών, η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται μόνο για καθαρά ποιοτικούς και περιγραφικούς σκοπούς.

Η εξίσωση Langmuir εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$q_{eq} = \frac{K_L C_{eq} q_m}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2.3)$$

Όπου

q_{eq} : η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg g^{-1})

C_{eq} : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mg L^{-1})

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 C. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας.

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

$$\frac{C_{εgq}}{q_{εq}} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_{εq} \quad (2.4)$$

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 γ, $1/K_L q_m$.

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

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (2.5)$$

Όπου,

C_o : η μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (mg/l) στο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκε

K_L : ο συντελεστής της ισόθερμη Langmuir (l/mg)

Ο αδιάστατος συντελεστής R_L έχει την εξής φυσική σημασία:

$R_L > 1 \rightarrow$ η διαδικασία της προσρόφησης δεν ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$R_L = 1 \rightarrow$ η διαδικασία της προσρόφησης είναι γραμμική

$R_L < 1 \rightarrow$ η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$R_L = 0 \rightarrow$ η διαδικασία της προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη.

Πολλοί ερευνητές έδειξαν ότι τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγραφούν με την προσομοίωση της προσρόφησης μέσω της εξίσωσης της ισόθερμης του 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 του Langmuir, καθώς, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η ισόθερμος Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμνιση.

2.3.3. Ισόθερμη Freundlich

Μια βελτιωμένη μορφή του μοντέλου Langmuir προτάθηκε από τον Freundlich (1926) και στη συνέχεια εξηγήθηκε θεωρητικά από τον Adamson (1976). Ο Freundlich θεώρησε ότι η ισόθερμος σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων, οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια που αποτελείται από ετερογενή κέντρα. Στην περίπτωση αυτή, το ολικό ποσό που προσροφάται είναι ίσο με το άθροισμα των ισόθερμων Langmuir, το καθένα με την δική του θερμότητα προσρόφησης.

Η εξίσωση Freundlich έχει την εξής μορφή:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n_F}} \quad (2.6)$$

Όπου,

q_{eq} : το ποσό της ουσίας που προσροφάται σε mg g^{-1} .

K_F : η σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού

C_{eq} : η συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος σε κατάσταση ισορροπίας σε mgL^{-1}

n_F : η σταθερά προσρόφησης

Η εξίσωση αυτή είναι εμπειρική και περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια.

Με βάση την τιμή του $1/n$, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσροφήσεως:

$1/n = 0 \rightarrow$ η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή

$1/n = 1 \rightarrow$ η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος A είναι ίση με τη σταθερά K του νόμου του Henry

$1/n < 1 \rightarrow$ η ισόθερμος είναι ευνοϊκή (favorable)

$1/n > 1 \rightarrow$ η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή (unfavorable).

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:

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_{eq} \quad (2.7)$$

Η σχέση αυτή είναι η λογαριθμική εξίσωση Freundlich, ενώ η γραφική παράσταση του $\log q_{eq}$ έναντι του $\log C_{eq}$ δίνει ευθεία γραμμή.

Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα της εξίσωσης Freundlich είναι το γεγονός ότι δεν προβλέπει ένα μέγιστο προσρόφησης. Ο όρος K υποδηλώνει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας. Μολονότι πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει συχνά τις παραμέτρους K_F και $1/n_F$, προκειμένου να συμπεράνουν τους μηχανισμούς προσρόφησης, και έχουν ερμηνεύσει τις πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμης ως ενδείξεις διαφορετικών θέσεων δέσμευσης, τα διαγράμματα ισόθερμων που προκύπτουν, δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τους μηχανισμούς προσρόφησης στις επιφάνειες των εδαφικών συστατικών, αφού δίνουν καλή προσέγγιση, ανεξαρτήτως του μηχανισμού προσρόφησης.

2.3.4. Ισόθερμη Dubinin-Radushkevish - Polanyi (D-R)

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

$$\ln q_e = \ln Q_m - k_d E^2 \quad (2.8)$$

$$e = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.9)$$

Όπου

q_e : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου (mg g^{-1})

Q_m : η μέγιστη προσροφητική ικανότητα (mg g^{-1})

k_d : η σταθερά που συνδέεται με την ενέργεια ρόφησης

e : Polanyi potential

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας σε διάλυμα μετά το πέρας της προσρόφησης (mg L⁻¹)

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:

$$E = 1/(\sqrt{(2K_d)}) \quad (2.10)$$

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.

2.4. Προσρόφηση βαρέων μετάλλων

Στη βιβλιογραφία συναντάται μια πληθώρα μελετών πάνω στη προσρόφηση μεταλλικών ιόντων. Μεταξύ αυτών, ξεχωρίζει αυτή των Davis, Fuller και Cook (1986), στην οποία παρουσιάζεται το μοντέλο της διαδικασίας ρόφησης μετάλλων σε επιφάνια ασβεστίτη, συγκεκριμένα με προσρόφηση ιόντων καδμίου Cd^{2+} και τον μετέπειτα σχηματισμό της νέας ομογενοποιημένης φάσης.

Η εν λόγω ρόφηση χαρακτηρίζεται από δυο στάδια αντίδρασης, με το πρώτο να ολοκληρώνεται μέσα σε 24 ώρες και το δεύτερο, με αργό και σταθερό ρυθμό, να ολοκληρώνεται μετά από επτά ημέρες. Το πρώτο στάδιο της ρόφησης του Cd^{2+} περιλαμβάνει μια γρήγορη αντίδραση προσρόφησης, ακολουθούμενη από διάχυση Cd^{2+} στην επιφανειακή στρώση ένυδρου $CaCO_3$ που επικαλύπτει τον κρυσταλλικό ασβεστίτη. Η εκρόφηση Cd^+ από το ένυδρο στρώμα είναι αργή. Το δεύτερο στάδιο είναι ο σχηματισμός ομογενοποιημένης φάσης, με μορφή νέου κρυσταλλικού υλικού, η οποία αναπτύσσεται από το άτακτο μίγμα Cd και ανθρακικού Ca στο ένυδρο επιφανειακό στρώμα. Η κατανομή των συντελεστών του νέου υλικού της επιφάνειας υπολογίζεται ως ελαφρώς μεγαλύτερη της αναλογίας σταθεράς ισορροπίας για την διαλυτοποίηση ασβεστίτη και $CdCO_3$ (Davis, 1986).

Εξίσου σημαντική είναι η μελέτη των Zachara, Cowan και Resch (1991), η οποία δείχνει ότι τα δισθενή μέταλλα προσροφώνται στην επιφάνεια του ασβεστίτη, σύμφωνα με μια επιλεκτική ακολουθία ($Cd > Zn > Mn > Co > Ni \% Ba = Sr$). Η εκρόφηση βρέθηκε να συσχετίζεται με την ενυδατική ενέργεια των μετάλλων, όπου ιόντα με μεγαλύτερη

ενυδατική ενέργεια εκπλένονταν πολύ πιο εύκολα. Το μέγεθος της προσρόφησης έδειχνε εξαρτημένο από την συγκέντρωση Ca στο διάλυμα, ενώ η διεργασία θα μπορούσε να περιγραφεί ως μια επιφανειακή αντίδραση ανταλλαγής μεταξύ ιόντων μετάλλου (Me) και Ca σε συγκεκριμένους επιφανειακούς χώρους (X).

Το ροφητικό μοντέλο της έρευνας δεν υπέθεσε μια συγκεκριμένη μορφή του επιφανειακού συμπλόκου (X-Me), καθώς αυτή δεν ήταν γνωστή με βεβαιότητα και λόγω του ότι φαινόταν να διαφέρει μεταξύ των διαφορετικών μετάλλων. Οι σταθερές ανταλλαγής για την X-Me επιφάνεια αφ' ενός σχετίζονταν -εν μέρει- με την ιοντική ακτίνα του προσροφημένου μετάλλου και των προϊόντων διαλυτοποίησης των MeCO_3 στερεών και αφ' ετέρου, ήταν παρόμοιες σε μέγεθος και σε τάση με τους συντελεστές κατανομής στερεής φάσης για αυτά τα μέταλλα σε ασβεστικά ιζήματα και overgrowths. Τα στοιχεία Zn, Co και Ni εμφανίστηκαν να παραμένουν στην επιφάνεια του ασβεστίτη ως ενυδατωμένα σύμπλοκα έως ότου

- 1) να έχουν ενσωματωθεί στην δομή του ασβεστίτη μέσω ανακρυστάλωσης ή
- 2) οι συγκεντρώσεις υδατικού Me, συντηρούμενες από την αντίδραση επιφανειακής ανταλλαγής, υπερβούν την ιοντική δραστηριότητα, προϊόν των $\text{ZnS(OH)}_2(\text{CO}_3)_2(\text{s})$, COG ή $\text{Ni(OH)}_2(\text{s})$, επιτρέποντας έτσι την ετερογενή καταβύθισή τους. Το μέγεθος της προσρόφησης σε ασβεστίτη για πολλά από τα μέταλλα (Cd, Mn, Zn, Co και πιθανώς Ni) ήταν αρκετά μεγάλο για να υπονοηθεί ότι ο ασβεστίτης θα μπορούσε να λειτουργήσει ως ένα σημαντικό ροφητικό μέσο για μέταλλα σε ασβεστολιθικά εδάφη και υπόγεια ύδατα. Η δε ρόφηση των Zn, Co και Ni αποδείχτηκε ιδιαίτερα αντιστρεπτή λόγω των σημαντικών ποσοστών εκρόφησης. Η περιορισμένη εκρόφηση των Cd και Mn από τον ασβεστίτη έδειξε ότι είναι ίσως αναστρέψιμη για αυτά τα ιόντα με την πάροδο του χρόνου και την κίνηση των υδάτων στο έδαφος και στους υδροφόρους ορίζοντες (Zachara, 1991).

Περισσότερες πληροφορίες, όσον αφορά συγκεκριμένα την προσρόφηση ψευδαργύρου σε ανθρακικά ιζήματα, παρουσιάζονται στο τέλος του επόμενου κεφαλαίου.

3. Ανθρακικά ιζήματα

3.1. Εισαγωγή στα ανθρακικά ιζήματα

Ανθρακικά πετρώματα και σχηματισμοί ηλικίας Προκάμβριου έως Ολόκαινου βρίσκονται σχεδόν σε όλο τον κόσμο. Τα πιο διαδομένα μέλη είναι η κρητίδα, ο ασβεστόλιθος και το μάρμαρο. Λιγότερο συνηθισμένα ανθρακικά πετρώματα είναι η αραγωνιτική άμμος που σχηματίζεται από καταβύθιση σε θαλάσσιο νερό, ο τραβερτίνης που σχηματίζεται από χημική καταβύθιση σε γλυκά νερά γύρω από τα στόμια φυσικών θερμών ή ψυχρών και πλούσιων σε ασβέστιο πηγών και η μάργα που θεωρείται μίγμα πετρωμάτων (ασβεστόλιθος & άργιλος) και σχηματίζεται σε λίμνες και έλη.

Η προέλευσή τους μπορεί να είναι χημική, αλλά και βιογενής. Αποτελούν το 25% του συνόλου των ιζηματογενών πετρωμάτων και η ηλικία τους φτάνει μέχρι 2.7 δισεκατομμύρια χρόνια. Έχουν χρώμα συνήθως τεφρό, αλλά ακόμη και λευκό, καστανό, ερυθρό, υποκίτρινο ή μαύρο. Όλα τα ανθρακικά πετρώματα αναβράζουν με αραιά ή πυκνά διαλύματα οξέων. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους γνωρίσματα είναι:

α. Οι κόκκοι τους κατανέμονται σε δύο μεγέθη, μέγεθος άμμου μέχρι μεσόκοκκης ιλύος και μέγεθος λεπτόκοκκης ιλύος μέχρι αργίλου. Τα περισσότερα ανθρακικά πετρώματα αποτελούνται από κόκκους ασβεστίτη μεγέθους άμμου μέχρι μεσόκοκκης ιλύος.

β. Η συνεισφορά των λειψάνων των οργανισμών στο σχηματισμό αυτών των πετρωμάτων.

γ. Η απόθεση και ο σχηματισμός των ανθρακικών πετρωμάτων σε ρηχά νερά, συνήθως μέχρι βάθος 15m από την επιφάνεια του νερού.

δ. Ο διαφορετικός ρυθμός ιζηματογένεσης ανθρακικών υλικών με σχηματισμό παχιών ή λεπτών ανθρακικών στρωμάτων.

3.2. Ασβεστόλιθοι

Έχουν χρώμα συνήθως τεφρό, εμφανίζονται, όμως, και με ποικίλα άλλα χρώματα. Περιέχουν τουλάχιστον 95% ασβεστίτη. Συνηθισμένα συστατικά τους σε μικρές αναλογίες είναι επίσης ο δολομίτης, χαλαζίας ή χαλκηδόνης, άστριοι, αργιλικά ορυκτά, σιδηρίτης και σιδηροπυρίτης. Οι ασβεστόλιθοι σχηματίζονται από οργανικές ή ανόργανες διεργασίες και μπορεί να είναι χημικοί ή βιογενείς, κλαστικοί, κρυσταλλικοί ή ανακρυσταλλωμένοι. Αρκετοί είναι σε υψηλό βαθμό απολιθωματοφόροι.

Είναι τα κοινότερα και πιο διαδομένα ανθρακικά πετρώματα με ιδιαίτερη αξία για στρωματογραφικούς προσδιορισμούς, εξαιτίας των ποικίλων απολιθωμάτων που περιέχουν. Είναι πολύ σπουδαία 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

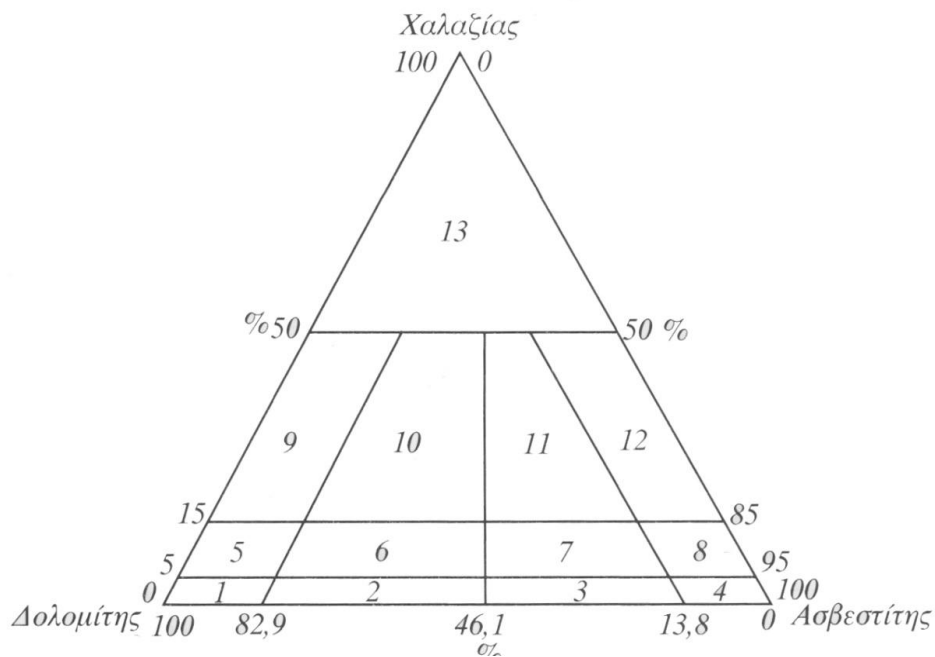
πετρώματα. Επιπλέον, αποτελούν δεξαμενές συγκέντρωσης υπεδάφινων νερών. Το πορώδες, η διαπερατότητα και η ευκολία αντίδρασης των ανθρακικών ορυκτών επιτρέπουν στα ασβεστολιθικά πετρώματα να χρησιμεύουν ως τόποι συγκέντρωσης διάφορων μεταλλευμάτων. Τέλος, τεράστια ποσά ασβεστόλιθων και δολομιτών χρησιμοποιούνται ως δομικοί λίθοι, καθώς επίσης και στην παρασκευή τσιμέντων και λιπασμάτων.

Όλες οι πρόσφατες εμφανίσεις ασβεστολιθικών πετρωμάτων στερούνται σχεδόν κλαστικών πυριτικών κόκκων. Τα ανθρακικά θραύσματα είναι πολύ μαλακά σε σύγκριση με το χαλαζία, 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 του σε $MgCO_3$, σε:

- υψηλού Ca-ασβεστόλιθο (με <5% $MgCO_3$),
- Mg-ασβεστόλιθο (με 5-35% $MgCO_3$)
- δολομιτικό ασβεστόλιθο (με 35-45% $MgCO_3$).

Στη φύση βρίσκονται πολλοί τύποι ασβεστολιθικών ή δολομιτικών πετρωμάτων, που ανάλογα με το περιεχόμενό τους σε SiO_2 (χαλαζία ή χαλκηδόνιο), δολομίτη και ασβεσίτη, διαχωρίζονται σε κρητίδες, τραβερτίνες, πωρόλιθους, υφαλογενείς ασβεστόλιθους, κοκίνα, όστρακα, πτηνόφθαλμους, φλεβοειδής ασβεσίτες, κροκαλοπαγείς ή λατυποπαγείς ασβεστόλιθους, ασβεστορουδίτες, ασβεσταρενίτες και ασβεστολουτίτες.



Σχήμα 3.1: Πετρογραφικοί τύποι ασβεστολιθικών και δολομιτικών πετρωμάτων (Harben 2002).

Όπου

- 1: δολομίτης
- 2: ασβεστιτικός δολομίτης
- 3: μαγνησιούχος ασβεστόλιθος
- 4: ασβεστόλιθος
- 5: δολομίτης πού περιέχει 5-15% SiO₂
- 6: ασβεστιτικός δολομίτης πού περιέχει 5-15% SiO₂
- 7: μαγνησιούχος ασβεστόλιθος πού περιέχει 5-15% SiO₂
- 8: ασβεστόλιθος πού περιέχει 5-15% SiO₂
- 9: πυριτιούχος δολομίτης (15-50% SiO₂)
- 10: πυριτιούχος ασβεστιτικός δολομίτης (15-50% SiO₂)
- 11: πυριτιούχος μαγνησιούχος ασβεστόλιθος (15-50% SiO₂)
- 12: πυριτιούχος ασβεστόλιθος (15-50% SiO₂)
- 13: κερατόλιθοι ή χαλαζίτες.

3.3. Δολομίτες

Η ιδεώδης σύσταση κατά βάρος του ορυκτού δολομίτη είναι: 21.9%ο MgO, 30.4%ο CaO και 47.7%ο CO₂. Η σύστασή του κυμαίνεται από 57%ο moles Ca και 43%ο moles Mg μέχρι την ιδανική τιμή 50%ο moles για κάθε στοιχείο, εξαιτίας της αντικατάστασης του Ca από το Mg. Είναι δυνατή η ισόμορφη αντικατάσταση των κατιόντων Ca ή Mg από άλλα διαθενή κατιόντα, όπως συνήθως Fe²⁺, μέχρι τη σχέση Mg:Fe >4:1. Όταν Mg:Fe <4:1, τότε ο δολομίτης χαρακτηρίζεται ως ανκερίτης, Ca(Mg,Fe)(CO₃)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. Με χρήση ως εσωτερικού προτύπου ορυκτού το ορυκτό άλας σε μίγμα με δολομίτη, παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής ανάκλασης της έδρας (104) από 2.884 Å σε 2.905 Å.

Οι δολομίτες 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.

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 CaCO₃ σε πέτρωμα πλούσιο σε Ca,Mg(CO₃). Η αντικατάσταση γίνεται με την επίδραση νερού που περιέχει μαγνήσιο. Μπορεί να συμβεί συγχρόνως ή αμέσως μετά την απόθεση του ασβεστόλιθου ή κατά τη διάρκεια της λιθοποίησής του. Συνήθως συνοδεύεται από αποκρυστάλλωση, καταστροφή τυχόν απολιθωμάτων και σμίκρυνση του όγκου μέχρι 11% του αρχικού, με παράλληλο σχηματισμό πόρων, κοιλοτήτων και σχισμών. Ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής τον ορυκτού δολομίτη σ' ένα ασβεστόλιθο, υπάρχουν διαφορετικοί πετρογραφικοί τύποι.

ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΔΟΛΟΜΙΤΗΣ (%)
Ασβεστόλιθος	0-10
Δολομιτικός ασβεστόλιθος	10-50
Ασβεστολιθικός δολομίτης	50-90
Δολομίτης	90-100

Πίνακας 3.1: Πετρογραφικοί τύποι ασβεστόλιθων και δολομιτών

Αποδολομιτίωση είναι η διεργασία που συμβαίνει κυρίως κατά τη διάρκεια μεταμόρφωσης επαφής σε χαμηλές πιέσεις, κατά την οποία, μέρος ή όλο το μαγνήσιο ενός δολομίτη χρησιμοποιείται για το σχηματισμό οξειδίων, υδροξειδίων και πυριτικών ενώσεων του μαγνησίου (πχ. βρονσίτης, φορστερίτης κ.λπ.), με αποτέλεσμα τον

εμπλουτισμό σε ασβεστίτη. Η αποδολομιτίωση συνοδεύεται από σχηματισμό γύψου και οξειδωμένου σιδηροπυρίτη.

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

3.4. Μάρμαρα

Είναι ανθρακικά πετρώματα μεταμορφωμένης προέλευσης και βρίσκονται κυρίως στις ανατολικές γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδας. Στις δυτικές γεωτεκτονικές ζώνες επικρατούν οι ασβεστόλιθοι, αμιγείς ή μαργαϊκοί.



Εικόνα 3.1: Γρανοβλαστικός ιστός Μαρμάρου με χρήση πολωτικού μικροσκοπίου

Η λέξη μάρμαρο χρησιμοποιείται με άλλη έννοια από τους επιστήμονες και με άλλη από τους τεχνικούς ή τους απλούς ανθρώπους. Στην επιστημονική ορολογία, μάρμαρο είναι ένα μεταμορφωμένο πέτρωμα που αποτελείται κυρίως από λεπτό μέχρι αδρόκοκκο ανακρυσταλλωμένο ασβεστίτη και/ή δολομίτη. Ο ιστός του είναι γρανοβλαστικός (Εικόνα 3.1) ή σακχαροειδής, που σημαίνει ότι όλοι οι κόκκοι του έχουν σχεδόν ίσο μέγεθος.

Στην τεχνική, ως "μάρμαρο" χαρακτηρίζεται κάθε πέτρωμα κοκκώδες η στιφρό. Και στις δύο περιπτώσεις, αυτά τα πετρώματα μπορούν να κοπούν, να λειανθούν, να στιλβωθούν και να δώσουν πλάκες για επίστρωση και επένδυση. Μέσα στα μάρμαρα μπορεί να υπάρχουν και άλλα ορυκτά συστατικά σε διάφορες ποσότητες, όπως χαλαζίας, άστριοι, μοσχοβίτης ή σερικίτης, χλωρίτης, επίδοτο, σερπεντίνη, γραφίτης, αργιλικά ή μεταλλικά ορυκτά, γρανάτης, διοψίδιος, τρεμολίτης κ.ά.

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.

Το μέγεθος των κόκκων, η έκταση των πόρων, η υφή, η ορυκτολογική σύσταση, οι ξένες προσμίξεις και η παρουσία φλεβιδίων ή διακλάσεων επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό όλες τις φυσικομηχανικές ιδιότητες των μαρμάρων. Το χρώμα τους, όμως, δεν επηρεάζει καμία από αυτές και επομένως, δεν είναι ενδεικτικό της ποιότητάς τους, αλλά μόνο της αισθητικής τους εμφάνισης.

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.

3.5. Χρήσεις ανθρακικών πετρωμάτων

Τα περισσότερα ανθρακικά πετρώματα προσφέρονται άφθονα σε παγκόσμια κλίμακα και σε χαμηλές τιμές. Μπορούν να κονιοποιηθούν και χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικά, λευκαντικά, επικαλυπτικά και απλωτικά υλικά σε πολλά βιομηχανικά προϊόντα. Μερικά σταθερά χαρακτηριστικά του φυσικού CaCO_3 είναι: ειδικό βάρος 2.71g/ml, πυκνότητα 2.711 kg/m³, σκληρότητα 3, ειδική θερμότητα 0.2 cal/g/°C, συντελεστής γραμμικής διαστολής 23 - 30X10⁻⁶ cm/°C και μέσος δείκτης δυστηκτικότητας 1.59.

Τα ανθρακικά πετρώματα (ασβεστόλιθοι, κιμωλία, τραβερτίνες, δολομίτες και μάρμαρα) βρίσκουν σήμερα πολλές εφαρμογές και συγκαταλέγονται μεταξύ των 30 σπουδαιότερων πρώτων υλών. Στην παγκόσμια σειρά κατάταξης, ανάλογα με την αξία τους, οι επονομαζόμενοι βιομηχανικοί ασβεστόλιθοι για όλες τις βιομηχανικές εφαρμογές, εκτός της βιομηχανίας τσιμέντου, κατέχουν την 11^η θέση. Για τη βιομηχανία τσιμέντου, όμως, κατέχουν την 5^η θέση (1980).

Οι θρυμματισμένοι ασβεστόλιθοι και δολομίτες χρησιμοποιούνται ως αδρανή υλικά, ως συστατικά τσιμέντων, ως υπόβαθρα σιδηροδρομικών γραμμών, ως πληρωτικά κ.ά., 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, την κηλίδωση και την αποσάθρωση. Για τις περισσότερες χρήσεις, σημαντικό ρόλο παίζουν η τιμή και η προσφορά των ανθρακικών πετρωμάτων στο εμπόριο.

Οι κατασκευές κατέχουν την πρώτη θέση στην κατανάλωση ανθρακικών πετρωμάτων με ευρύτητα χρήσεων και μεγάλη ποικιλία προδιαγραφών. Βασικοί τομείς εφαρμογής είναι η οικοδομική (π.χ. λίθοι δόμησης, πλάκες επίστρωσης ή επένδυσης, σκάλες, αδρανή υλικά), οδοποιία, έτοιμο σκυρόδεμα κ.λπ. (Τσιραμπίδης 1996β & 2005).

Ανταγωνιστικά υλικά των ανθρακικών πετρωμάτων είναι τα εξής: καολίνης, τάλκης, μαρμαρυγίας, βαρυτίνη (ως πληρωτικά), και γρανίτης, ψαμμίτης, χαλαζίτης, άμμος και χαλίκια, σκωρίες, ηφαιστειακή τέφρα κ.ά. (ως αδρανή).

Τα ανθρακικά πετρώματα χρησιμοποιούνται ως πηγές της χημικής ασβέστου CaO και χημικής μαγνησίας MgO στις χημικές βιομηχανίες.

Το κονιοποιημένο ανθρακικό ασβέστιο (GCC) χρησιμοποιείται ως πληρωτικό στην παρασκευή ασφαλτικών, τσιμέντου αρμών, υποστρώματος ταπήτων, χρωμάτων (λαμπρότητα > 88%), στεγανωτικών και συγκολλητικών υλικών. Το λεπτομερές GCC χρησιμοποιείται ως λειτουργικό πληρωτικό, αλλά με ιδιαίτερες προδιαγραφές, όπως χημική καθαρότητα, λαμπρότητα (> 90%), αδιαφάνεια, σχήμα τεμαχιδίων, μέσο μέγεθος και κατανομή κόκκων, εμβαδόν επιφάνειας κόκκων, ρεολογικές ιδιότητες και ιξώδες, απορροφητικότητα νερού και ελαίου και πυκνότητα (στις βιομηχανίες χάρτου, χρωμάτων, πλαστικών, ελαστικών). Το καταβυθιζόμενο λεπτομερές ανθρακικό ασβέστιο (PCC) χρησιμοποιείται επίσης ως πληρωτικό υλικό στις παραπάνω εφαρμογές.

Η βιομηχανία χάρτου είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής λεπτού και υπέρλεπτου 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 καολίνης.

Το ανθρακικό ασβέστιο ενεργεί ως χρωστική στα πλαστικά και μειώνει τη ζήτηση των πολυμερών, ιδιαίτερα στα θερμοπλαστικά. Έτσι, 5-35% GCC ως πληρωτικού υλικού είναι συνηθισμένο σε ορισμένα προϊόντα PVC, με τους αδρόκοκκους τύπους να προτιμούνται σε φύλλα, σωλήνες και καλώδια και τους λεπτόκοκκους τύπους (3-5μm) σε ηλεκτρικούς αγωγούς, σωλήνες πόσιμου νερού, προϊόντα αυτοκινητοβιομηχανιών και διάφορα οικιακά προϊόντα (έπιπλα κήπων, οικιακές συσκευές κ.ά).

Φωσφορικές ενώσεις του ασβεστίου χρησιμοποιούνται στην παρασκευή συμπληρωμάτων 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°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 7-9bar, δημιουργούν υλικό κατάλληλο για πλίνθους υψηλής αντοχής, εξαιτίας του σχηματισμού πυριτικών ενώσεων τον ασβεστίου. Ασβέστης + ιπτάμενη τέφρα + αδρανές + νερό δημιουργούν ένα ποζολανικό μίγμα.

Θρυμματισμένα ανθρακικά πετρώματα ή ασβέστης ενεργούν ως ευτηκτικά υλικά, αφαιρώντας ξένες προσμίξεις, όπως φώσφορο, θείο και πυριτία, γι' αυτό χρησιμοποιούνται στην αναγωγική επεξεργασία των σιδηρομεταλλευμάτων, με αναλογία 60-65 kg CaO/t μεταλλεύματος σε κλιβάνους οξυγόνου ή 30 kg CaO/t μεταλλεύματος σε ηλεκτρικούς κλιβάνους.

Θρυμματισμένα ανθρακικά πετρώματα ενεργούν ως ευτηκτικά, σταθεροποιητικά και ενισχυτικά υλικά στην παρασκευή υαλοπινάκων και φιαλών, αλλά και υλικών εμφυάλωσης. Το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃) είναι το τρίτο κυριότερο συστατικό του γυαλιού μαζί με την πυριτική άμμο και το ανθρακικό νάτριο (Na₂CO₃).

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

3.6. Ανθρακικό ασβέστιο στον ελλαδικό χώρο

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, είναι τα κύρια κέντρα παραγωγής λευκών ανθρακικών προϊόντων. Αυτός ο εύθρυπτος και μικροκρυσταλλικός ασβεστόλιθος, τα δολομιτικά και ασβεστιτικά μάρμαρα, καθώς και ο χουντίτης, είναι τα ακατέργαστα υλικά που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ανθρακικών πληρωτικών στην Ελλάδα (Τσιραμπίδης, 2005).

Η εταιρία Ionian Kalk στην περιοχή Αργοστολίου Κεφαλλονιάς εξορύσσει το ακατέργαστο υλικό που είναι ένας μικροκρυσταλλικός, πολύ καθαρός ασβεστόλιθος με σύσταση: >99.6% CaCO₃ <0.07% Al₂O₃, <0.02% SiO₂ και <0.01% Fe₂O₃. Τα αποθέματα είναι περίπου 30 εκατ. 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 Zafranias - Petrochem λειτουργεί το εργοστάσιό της στην 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 λεπτομερέστερα προϊόντα), εξάγεται.

Η εταιρία Dionyssos - Pentelikon χρησιμοποιεί δύο τύπους ακατέργαστου υλικού για την παραγωγή πληρωτικών προϊόντων, υπολείμματα μαρμάρων και ασβεστολίθου. Ο πρώτος τύπος παράγεται ως παραπροϊόν της κύριας δραστηριότητας της εταιρίας, ο οποίος είναι η εκμετάλλευση λευκών μαρμάρων. Το λατομείο βρίσκεται στο Διόνυσο Αττικής. Το ασβεστιτικό μάρμαρο αποτελείται από 98% ασβεσίτη, 0.5% χαλαζία, 0.5% σερίκητη και 1% αργιλικά ορυκτά. Ο δεύτερος τύπος είναι ένας 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.

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. Από την άλλη πλευρά, όμως, πολύ λίγες ελληνικές εταιρίες χρήσης πληρωτικών είναι ενήμερες των ωφελειών αυτών των ορυκτών πληρωτικών στο σχεδιασμό της παραγωγής τους. Πιστεύεται ότι αυτή η κατάσταση θα αλλάξει, καθώς θα διευρύνεται η έρευνα αγοράς.

3.7. Ασβεστόλιθοι και ασβέστης στον ελλαδικό χώρο

Ασβεστόλιθοι, αμιγείς ή μαργαϊκοί, ηλικίας κυρίως Καινοζωικού και Μεσοζωικού, βρίσκονται σε όλη την Ελλάδα. Οι πτυχωμένοι ή κατακερματισμένοι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αδρανών υλικών, ενώ οι υγιείς για την παραγωγή λίθων δόμησης ή διακόσμησης. Λευκόχρωμοι ασβεστόλιθοι ειδικών προδιαγραφών, κατάλληλοι σε

πολλούς τομείς της βιομηχανίας, υπάρχουν σε αρκετές περιοχές (Λασκαρίδης 1989, 1996 & 2000, Παναγόπουλος κ.ά. 1991, Τσιραμπίδης 1996β & 2005, Νταγκοννάκη κ.ά. 2004).

Η συνολική ετήσια παραγωγή τσιμέντου στην Ελλάδα είναι περίπου 15 εκατ. τόνοι που παράγεται σχεδόν εξίσου από τις εταιρίες TITAN και LAFARGE (πρώην ΗΡΑΚΛΗΣ). Περίπου το 15% της συνολικής παραγωγής εξάγεται.

Η συνολική ετήσια παραγωγή ασβέστη είναι περίπου 500.000 τόνοι, της οποίας σχεδόν το 15% εξάγεται. Συνολικά, λειτουργούν 33 επιχειρήσεις ασβεστοποιίας σε ετήσια ή εποχιακή βάση, χρησιμοποιώντας 46 υψικάμινους από τις οποίες μόνο τέσσερις με σύγχρονη τεχνολογία (Labraki, 2004). Αρκετοί ελληνικοί ασβεστόλιθοι είναι κατάλληλοι για ασβεστοποίηση (Kantiranis et al. 1999, Καντηράνης 2001, Christidis et al. 2001).

3.8. Δολομίτης στον ελλαδικό χώρο

Πολύ καθαρός δολομίτης, με > 20% MgO, βρίσκεται σε αρκετές περιοχές της Ελλάδας. Αν και τα αποθέματά του στις περισσότερες των περιπτώσεων είναι κατάλληλα για μεγάλο εύρος εφαρμογών, που περιλαμβάνει τη συνθετική μαγνησία και τους πυρίμαχους πλίνθους, η διαθεσιμότητα υψηλής ποιότητας μαγνησίτη (ή λευκόλιθου) εμποδίζει την εκτεταμένη χρήση του δολομίτη σε τέτοιες εφαρμογές.

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), αγνοεί τη δυνατότητα αυτού του ακατέργαστου υλικού (Καλιαμπάκος 2000, Tsiambides 2001).

Ο δολομίτης χρησιμοποιείται κυρίως στις εγχώριες βιομηχανίες γυαλιού 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.

3.9. Μάρμαρα στον ελλαδικό χώρο

Τα καθαρά και λεπτόκοκκα ασβεστιτικά μάρμαρα, λευκά ή χιονόλευκα, είναι πολύ σπάνια. Τέτοιου είδους μάρμαρα είναι της Πεντέλης και της Πάρου στον ελληνικό χώρο και της Καράρα στην Ιταλία. Η θαυμάσια εμφάνιση των μαρμάρων αυτών οφείλεται στη διαφάνειά τους, καθώς και στην ιδιότητά τους να ανακλούν το φως. Σήμερα, στα περιζήτητα διεθνώς λευκά μάρμαρα ανήκει και ο δολομίτης της Θάσου (χιονόλευκο χρώμα).

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 3.2. 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 km² και έχουν ετήσια παραγωγή 210.000 m³. Στο ελληνικό και διεθνές εμπόριο κυκλοφορούν 40 τύποι τους με μεγαλύτερη αξία του χιονόλευκου δολομιτικού τύπου (έως 1.800 €/m³) (Χατζηπαναγής & Βουγιούκας 2005).

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 δραστηριοποίησής τους. Ως μια αμιγής παραγωγική βιομηχανία, υπολογίζεται ότι απασχολεί άμεσα και έμμεσα περίπου 40.000 άτομα σε ολόκληρη την χώρα. Το 60% της συνολικής παραγωγής και δραστηριότητας 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 τα τελευταία χρόνια την εμφάνισή τους χώρες, όπως η Κίνα και η Ινδία, που κατέκλυσαν τις αγορές με τεράστιες ποσότητες φυσικών ανθρακικών πετρωμάτων (Τσιραμπίδης, 2005).

Η βιομηχανία παραγωγής και εξαγωγών διακοσμητικών πετρωμάτων 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 συνολική αξία περίπου 35 δισεκ. €. Οι κυριότερες παραγωγικές χώρες είναι η Κίνα (14 εκατ. τόνοι), Ινδία, Ιταλία και Ισπανία, με συνολικό ποσοστό παραγωγής 53%. Ακολουθεί το Ιράν, Τουρκία και Βραζιλία. Η Ελλάδα παρουσιάζει σχετική σταθερότητα, βρίσκεται, όμως, στη 10^η 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.

Στον τομέα μαρμάρου συνεχίζονται με αυξανόμενο ρυθμό από το 2002 οι εισαγωγές από τρίτες χώρες, εξαιτίας της αυξανόμενης ζήτησης στην εγχώρια αγορά και του περιορισμού των δυνατοτήτων ανάπτυξης νέων κοιτασμάτων στον ελληνικό χώρο.

Σήμερα, σημαντικές νέες εκμεταλλεύσεις στην Ελλάδα δεν δημιουργούνται, πλην ελαχίστων εξαιρέσεων. Επιπλέον, αρκετές μεγάλες επιχειρήσεις μαρμάρων αναπτύσσουν

δραστηριότητες στο εξωτερικό, εξαιτίας της ασφυκτικής κατάστασης που επικρατεί στην Ελλάδα για αδειοδοτήσεις νέων περιοχών και της αλληλοεμπλοκής πολλών υπηρεσιών (Τσιραμπίδης 1996β & 2005).

Τύπος/Χρώμα	Περιοχή
Ασβεστόλιθοι-Μάρμαρα (με >98% ασβεστίτη)	
Λευκά	Κεχροκάμπου & Βουνοχωρίου Καβάλας, Κουμαριάς & Καστανιάς Ημαθίας, Βενέτου Μαγνησίας, Πεντέλης & Διονύσου Αττικής, Νάξου-Πάρου-Ικαρίας.
Ημίλευκα	Δύσβατον Ελαφοχωρίου-Στενωπού-Φιλίππων Καβάλας, Ξηροποτάμου & Μοναστηρακίου Δράμας, Τρανόβαλτου Κοζάνης, Αλμυροπόταμου Εύβοιας, Μιχούς Λέσβου.
Τεφρόλευκα	Θάσου, Χαλκερού Καβάλας, Πανοράματος Δράμας, Ζάστενης & Αργαλαστής Μαγνησίας, Κοκκιναρά Αττικής, Πάρωνα Αρκαδίας, Λάρδου Ρόδου.
Μπεζ	Ιωαννίνων, Δόμβρυνας & Μαρτίνου Βοιωτίας, Κιβωτού Γρεβενών, Καλυθίων Ρόδου.
Ροδόχρωμα	Γέρμα Καστοριάς, Άρτας, Κλινόβου Τρικάλων.
Τεφρόμαυρα	Ιπίπειου Λέσβου.
Μαύρα	Πάρωνα Αρκαδίας, Αγίας Ρεθύμνης.
Δολομίτες	
Λευκοί	Θάσου (92%) ¹ , Γρανίτη(100%)-Βώλακα (100%)- Πηγών (92%) Δράμας.
Ημίλευκοι	Ελικώνα Βοιωτίας (87%).
Τεφρόλευκοι	Νικήσιανης Καβάλας (87%).
Τεφροί	Μούνδρου Ρεθύμνης (90%).
Τεφρόμαυροι	Δαμάστας Ηρακλείου (62%).
Ερυθροί	Αγίου Βασιλείου Ρεθύμνης (80%).
Λατυποπαγείς ασβεστόλιθοι	Καρνεζαίκων-Κάντιας-Λυγουρίου Αργολίδος, Αγίου Πέτρου Αρκαδίας, Ερέτριας Εύβοιας, 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.
Σερπεντινο-μάρμαρα	Φυτιάς Ημαθίας, Τήνου.

¹ περιεχόμενο στο ορυκτό δολομίτης.

Πίνακας 3.2: Τύποι και προέλευση Ελληνικών μαρμάρων (Τσιραμπίδης, 2001)

3.10. Προσρόφηση ψευδαργύρου (Zn) σε ανθρακικά ιζήματα

Οι Zachara et al. (1988) μελέτησαν την προσρόφηση ψευδαργύρου στην επιφάνεια του ασβεστίτη και πρότειναν ότι αυτό συμβαίνει μέσω ανταλλαγής με τον ασβεστίτη σε μια προσροφημένη επιφάνεια. Τα μέταλλα με ιοντική ακτίνα μεγαλύτερη από Ca^{2+} (δηλαδή, Ba και Sr) απορροφώνται ασθενώς από τον ασβεστίτη, σε αντίθεση με αυτά με ιοντική ακτίνα μικρότερη από Ca^{2+} (δηλαδή, Cd, Mn, Zn, Co και Ni), τα οποία απορροφώνται πιο έντονα από την επιφάνειά του.

Πειράματα έδειξαν ότι η μορφολογία του ασβεστίτη επηρεάζεται έντονα από την ενσωμάτωση διασθενών κατιόντων στη δομή του. Όταν το μέσο κρυστάλλωσης ενισχύεται με κατιόντα μεγαλύτερα του Ca^{2+} , ο ισομορφικός βαθμός υποκατάστασης στην δομή του ασβεστίτη είναι περιορισμένος και η κρυσταλλική μορφολογία διαφέρει ελάχιστα από τη μορφολογία του καθαρού ασβεστίτη (Astilleros, 2005).

Ωστόσο, η παρουσία Ba και Sr στο μέσο οδηγεί στην ανάπτυξη ιδιαίτερα ενισχυμένων φάσεων που παρέχουν στους ασβεστιτικούς κρυστάλλους μια θολή όψη. Αντίθετα, όταν το μέσο κρυστάλλωσης ενισχύεται με κατιόντα μικρότερα του Ca^{2+} , η ευκολότερή τους ενσωμάτωση στη δομή του ασβεστίτη οδηγεί σε μια ευρύτερη ποικιλία κρυσταλλικών πλεγμάτων, ως συνάρτηση των ξένων κατιονικών συγκεντρώσεων στο μέσο. Έτσι, όπως η συγκέντρωση του Co^{2+} (ή του Mn^{2+}) αυξάνεται, τα κρυσταλλικά πλέγματα που δημιουργούνται, κυμαίνονται από θολούς κρυστάλλους μέχρι φυστικοειδή αδρανή και σφαιρουλίτες.

Οι Cheng et al (1998) μελέτησαν την αλληλεπίδραση του ψευδαργύρου με επιφάνειες ασβεστίτη χρησιμοποιώντας τεχνικές φασματοσκοπίας (X-ray standing wave and surface-extended X-ray absorption fine structure) και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το Zn^{2+} υποκαθιστά τον Ca^{2+} στο επιφανειακό στρώμα. Μια άλλη μελέτη μέσω φασματοσκοπίας των Reeder et al. (1999), από συνθετικά και φυσικά δείγματα ασβεστίτη που περιείχαν ίχνη Zn, επιβεβαίωσαν αυτήν την αντικατάσταση του Ca^{2+} από Zn^{2+} σε οκτάεδρο συντονισμό.

Μια μελέτη από τους Garcia-Sanches και Alvarez-Avuso (2002) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η ρόφηση του ψευδαργύρου σε ασβεστίτη μπορεί να περιγραφεί καλύτερα με μοντέλο Langmuir και ότι αυτό συμβαίνει με καταβύθιση hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$). Σε άλλη μελέτη ρόφησης ψευδαργύρου σε ασβεστιτικές επιφάνειες, προτείνεται ότι ο μηχανισμός πραγματοποιείται κυρίως μέσω κρυστάλλωσης σμισθονίτη (ZnCO_3) (El-Korashy, 2003).

Σε γενικές γραμμές, τα δισθενή μέταλλα προσροφούνται στον ασβεστίτη, σύμφωνα με την ακολουθία επιλεκτικότητας $Cd > Zn \geq Mn > Co > Ni >> Ba = Sr$. Η εκρόφιση βρέθηκε να συσχετίζεται με την ενέργεια ενυδάτωση των μετάλλων, όπου ιόντα με υψηλότερες ενέργειες ενυδάτωσης, εκπλένονται δυσκολότερα.

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. Τοποθέτηση του προβλήματος

4.1. Πρόλογος

Η εξόρυξη μαρμάρου και ασβεστόλιθου στη Ελλάδα αποτελεί μια οικονομικώς, άκρως σημαντική και διαδεδομένη δραστηριότητα μακροχρόνιας ιστορίας. Ο κλάδος του μαρμάρου 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 ασβεστόλιθοι από την άλλη, αμιγείς ή μαργαϊκοί, βρίσκονται σε όλη την Ελλάδα. Οι πτυχωμένοι ή κατακερματισμένοι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αδρανών υλικών, ενώ οι υγιείς για την παραγωγή λίθων δόμησης ή διακόσμησης. Η συνολική ετήσια παραγωγή ασβέστη είναι περίπου 500.000 τόνοι, της οποίας περίπου το 15% εξάγεται. Συνολικά, λειτουργούν 33 επιχειρήσεις ασβεστοποιίας σε ετήσια ή εποχιακή βάση.

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες, λόγω της μεγάλης βιομηχανικής ανάπτυξης της τελευταίας πενήνταετίας, έχουν εισάγει στο περιβάλλον πολλά πιθανά επικίνδυνα ιχνοστοιχεία, με αποτέλεσμα τη σοβαρή μόλυνση των γεωργικών προϊόντων και των υπογείων υδάτων. Η εντατική χρήση νερού άρδευσης αποβλήτων, η λυματολάσπη, τα φυτοφάρμακα, οι ρυπογόνες εκπομπές από τις εξατμίσεις των οχημάτων, η εξόρυξη, η σύντηξη και η ταχεία ανάπτυξη των βιομηχανιών χωρίς ουσιαστικό έλεγχο έχουν οδηγήσει σε μια μεγάλη συσσώρευση βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Σε αντίθεση με τους οργανικούς ρύπους, τα βαρέα μέταλλα, είναι αμετάβλητα, δεν αποικοδομούνται και δύσκολα απομακρύνονται από το έδαφος. Παρά το γεγονός ότι τα εδάφη έχουν μια φυσική ικανότητα να μετριάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα και την κίνηση των μετάλλων μέσω αυτών με διάφορους διαφορετικούς μηχανισμούς (όπως η κατακρήμνιση, οι διαδικασίες προσρόφησης και οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής), όταν οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων αυξηθούν υπερβολικά, οι μολυσματικοί παράγοντες μπορούν να ενεργοποιηθούν.

Συγκεκριμένα, ο ψευδάργυρος (Zn) είναι ένα φυτοτοξικό στοιχείο (Montilla, 2003), παρών σε πετρώματα και έδαφος που επηρεάζει την ανάπτυξη των φυτών, αλλά μπορεί να καταστεί επιζήμιος και για τον ανθρώπινο οργανισμό. Συγκεκριμένα, εκπλύσεις σε δείγματα στο υπέδαφος πρώην χωματερής της βορειοδυτικής Θεσσαλονίκης, ήθελαν τον ψευδάργυρο να έχει τις υψηλότερες τιμές μεταξύ των βαρέων μετάλλων (80–180 mg/kg). Η ύπαρξή του στο έδαφος συνδέεται κυρίως με τις εκπομπές από την επεξεργασία μετάλλων, τις βιομηχανίες ρούχων, τις τσιμεντοβιομηχανίες καθώς και τις σημαντικές εκπομπές καυσαερίων (Kasassi, 2008).

Σε γενικές γραμμές, η εξυγίανση των χωμάτων βασίζεται σε δύο προσεγγίσεις, την απομάκρυνση ή εξαγωγή των βαρέων μετάλλων, είτε μέσω ηλεκτροκινητικής είτε μέσω

διαδικασιών έκπλυσης με μια πληθώρα διαφορετικών πρόσθετων (ασβέστης, ζεόλιθος, αργλικών ορυκτών, λίπασμα, τύρφη, φωσφορικά, κλπ) να έχουν κατά καιρούς διερευνηθεί από πολλούς ερευνητές (Chen 1997, Badora 1998, Garcia - Sanchez 1999, Chen, 2000, Alvarez-Ayuso 2003, Li 2009, Liu 2009, Peng 2009, Silva 2009, Sunarso 2009). Ιδιαίτερης σημασίας είναι η χημική συμπεριφορά των ορυκτών επιφανειών στο υδάτινο περιβάλλον και η αποσαφήνιση των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ορυκτού - νερού. Τα δισθενή μεταλλικά κατιόντα απορροφώνται στην επιφάνεια του ασβεστίτη (Morse, 1986), επηρεάζοντας κατ' επέκταση τις συγκεντρώσεις της υδατικής φάσης τους σε ασβεστολιθικά περιβάλλοντα. Η ρόφηση αντιπροσωπεύει μια δυναμική σημαντική διαδικασία απομάκρυνσης μετάλλων από υδροβία, θαλάσσια και υπογείων υδάτων περιβάλλοντα, καθώς και σε συστήματα ορυκτών αποβλήτων (Fuller and Davis, 1987, Dudley et al., 1988, Zachara et al. 1989).

4.2. Πειραματική περιγραφή

Η εργασία αυτή διερευνά τη συμπεριφορά των σωματιδίων των διαφόρων κλασμάτων που προκύπτουν από την κοπή ή λείανση του μάρμαρου και του ασβεστολίθου, όταν αυτά έρχονται σε αλληλεπίδραση με υδατικό διάλυμα ψευδαργύρου. Η παρούσα εργασία εξετάζει την ποσοστιαία ρόφηση των ιόντων ψευδαργύρου, συγκρίνοντάς τη με το μέγεθος των σωματιδίων, τον χρόνο της επαφής τους και τη συγκέντρωση των ιόντων, προκειμένου να διευκρινιστεί η σημασία της κρυσταλλικής δομής και η επιρροή των προσμίξεων του υλικού στον μηχανισμό της κινητοποίησης. Ο κύριος στόχος της έρευνας είναι η αξιολόγηση και η μετέπειτα αξιοποίηση των υπολειμμάτων του ελληνικού μαρμάρου και ασβεστόλιθου για την ανάπτυξη χαμηλού κόστους λύσεων, όπως υποστρώματα υγειονομικής ταφής, ή ως πρώτη ύλη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων μέσω επιφανειακής αλληλεπίδρασης με μεταλλικά διαλύματα.

Τα δείγματα ασβεστολίθου (CAL) και μαρμάρου (MAR) που χρησιμοποιήθηκαν, συλλέχθηκαν από διάφορες περιοχές της Ελλάδας και διαφορετικά βάθη. Το μάρμαρο προήλθε από το επιφανειακό στρώμα (0.5m) ενός παλαιού λατομείου στην περιοχή της Πεντέλης στην Αττική, ενώ ο ασβεστόλιθος από το "Μηλάκι" στη Νότια Εύβοια από βάθος 2-3m. Αυτά κονιοποιήθηκαν, κοσκινίστηκαν και διαχωρίστηκαν με μηχανικές διεργασίες σε τέσσερα κλάσματα διαφορετικών κοκκομετριών, διαμέτρου σωματιδίων: (1–4 mm), (1mm–315μm), (315μm–90μm), (<90μm). Όλα τα διαφορετικά κλάσματα των δυο υλικών αξιολογήθηκαν ως προς τη χημική τους σύνθεση, με τη βοήθεια φθορισμού ακτινών X (XRF, ARL ADVANT XP) θερμοβαρυμετρίας και διαφορικής θερμοβαρυτικής ανάλυσης (Mettler TGA / STDA 851°C), προκειμένου να καθοριστεί το ποσοστό του καθαρού ασβεστίτη σε αυτά (CaCO₃).

Προκειμένου να δοκιμαστεί η ικανότητα των διαφόρων κλασμάτων του υλικού στη ρόφηση των βαρέων μετάλλων, δημιουργήθηκαν υδατικά διαλύματα περιεκτικότητας 5,

100 και 500 mg/L σε ιόντα ψευδαργύρου (Zn^{2+}) και έπειτα πραγματοποιήθηκαν αναμίξεις 30ml διαλύματος με 5gr κάθε κοκκομετρικού κλάσματος με μηχανικές αναδεύσεις (450-500 rpm), για τρεις διαφορετικούς χρόνους (20min – 1h – 2h). Στη συνέχεια, αφού μετρήθηκε το pH και απομακρύνθηκε το μη διαλυτοποιημένο στερεό μέσω διήθησης, το διήθημα εξετάστηκε για την περιεκτικότητά του σε εναπομείναντα ιόντα ψευδαργύρου, μέσω Ατομικής Απορρόφησης (FAAS, Perkin Elmer 3300). Το ίζημα, αφού ζυγίστηκε και αφυδατώθηκε, εξετάστηκε για την ορυκτολογική του σύσταση και μορφολογία με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS), καθώς επίσης πραγματοποιήθηκε μέτρηση του πορώδους του για περαιτέρω εξήγηση του μηχανισμού (NOVA 2200e). Τέλος, έλαβε μέρος μια σειρά εκπλύσεων του υλικού, με στόχο να εξηγηθεί η χημική ρόφηση, η κατακρήμνιση, ή η φυσική ρόφηση των ιόντων του μετάλλου (EN 12497-2).

5. Περιγραφή των δειγμάτων

Για την δημιουργία των δειγμάτων επιλέχθηκε λευκό δολομιτικό μάρμαρο Πεντέλης, το οποίο περισυλλέχθηκε από ένα ανοιχτό πρώην λατομείο της περιοχής της Πεντέλης στην Αττική, σε βάθος μισού περίπου μέτρου, και ασβεστόλιθος από την περιοχή Μιλάκη της Νότιας Εύβοιας από βάθος 2 - 3 μέτρων. Τα δυο αυτά ορυκτά πέρασαν από μια διαδικασία μηχανικής θραύσης και άλεσης, με τη βοήθεια οργάνων των Μεταλλειολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και έπειτα από προσεκτικό διαχωρισμό, με τη βοήθεια κοσκίνων, ούτως ώστε να δοθούν πολύ συγκεκριμένες κοκκομετρικές ομάδες. Η παραπάνω διαδικασία οδήγησε στο να δημιουργηθούν πέντε ομάδες δειγμάτων για το κάθε ορυκτό. Τέσσερα κοκκομετρικά κλάσματα με διαμέτρους κόκκων (1-4mm), (1mm-315μm), (315μm-90μm), (<90μm) και επιπλέον, ένα σύνθετο δείγμα, προϊόν και των τεσσάρων αυτών ομάδων, αλεσμένο σε μορφή πούδρας (<90μm).



Εικόνα 5.1: Μάρμαρο 90 μ m - 315mm

Έπειτα, ακολούθησε μια σειρά μετρήσεων ποιοτικής ανάλυσης των εν λόγω δειγμάτων, η οποία παρουσιάζεται παρακάτω, ούτως ώστε να εξακριβωθούν οι ορυκτολογικές τους συστάσεις, καθώς και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Συγκεκριμένα, μετρήθηκε το ειδικό τους βάρος, το pH των διαλυμάτων τους, η διαλυτότητά τους σε ζεστό και κρύο νερό, ενώ πέρασαν από διαφορική θερμοβαρυστική ανάλυση και υπέστη θερμοβαρυσμετρία (Mettler TGA / STDA 851 $^{\circ}$ C), προκειμένου να καθοριστεί το ποσοστό του καθαρού ασβεστίτη σε αυτά (CaCO₃). Αξιολογήθηκαν ως προς τη χημική τους σύνθεση, με τη βοήθεια φθορισμού ακτινών X (XRF, ARL ADVANT XP), ως προς την ορυκτολογική τους σύνθεση, με περίθλαση ακτινών X (XRD, Siemens 500 D-500 Diffractionmeter) και παράλληλα, τα υδατικά τους διαλύματα εξετάστηκαν για την περιεκτικότητά τους σε Μαγγάνιο (Mn), Σίδηρο (Fe) και Μαγνήσιο (Mg), μέσω Ατομικής Απορρόφησης (FAAS, Perkin Elmer 3300). Τα αποτελέσματα των προαναφερθέντων μετρήσεων παρουσιάζονται παρακάτω.

Διαλυτότητα

Η διαλυτότητα των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μόνο στο λεπτόκοκκο κλάσμα των < 90 μ m, σε κρύο και ζεστό νερό. Συγκεκριμένα, 1 gr από κάθε ορυκτό, αναδεύτηκε για μια ώρα με 100 ml νερού, σε θερμοκρασία δωματίου και 60 $^{\circ}$ C με τη βοήθεια ατμόλουτρου. Έπειτα, ακολούθησε διήθηση, ενώ το μη διαλυτοποιημένο στερεό πέρασε από πυριατήριο στους 100 $^{\circ}$ C για πλήρη αφυδάτωση και τέλος, ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας για να καταγραφεί η μείωση της μάζας του.

Ειδικό Βάρος

Ειδικό βάρος χαρακτηρίζεται το βάρος σε γραμμάρια της μονάδας του όγκου κάποιου σώματος ή ο λόγος του βάρους ενός σώματος προς τον όγκο αυτού. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, αυτό μετρήθηκε, υπολογίζοντας τον όγκο που εκτοπίζει 1 gr υλικού σε 10ml οργανικού διαλύτη.

	pH	διαλυτότητα σε κρύο νερό (gr)	διαλυτότητα σε ζεστό νερό (gr)
MAR: <90μm	8.62	0,9546	0,9418
MAR: 4mm-1mm	9.56	-	-
MAR: 1mm-315mm	9.11	-	-
MAR: 315mm-90μm	8.72	-	-
MAR: όλα τα κλάσματα	8.70		
CAL: <90μm	8.70	0,991	0,9626
CAL: 4mm-1mm	8.87	-	-
CAL: 1mm-315mm	9.02	-	-
CAL: 315mm-90μm	9.0	-	-
CAL: όλα τα κλάσματα	9.09	-	-

Πίνακας 5.1: pH και διαλυτότητα των κλασμάτων

Σ.Δ (Συντελεστής διόρθωσης)	1.1280
E.B (CaCo₃)	2.83gr/ml

Η διαλυτότητα σε κρύο (25°C) και ζεστό (60°C) νερό, το ειδικό βάρος σε gr/ml και το pH των διαλυμάτων τους.

Ιοντική περιεκτικότητα των υδατικών διαλυμάτων

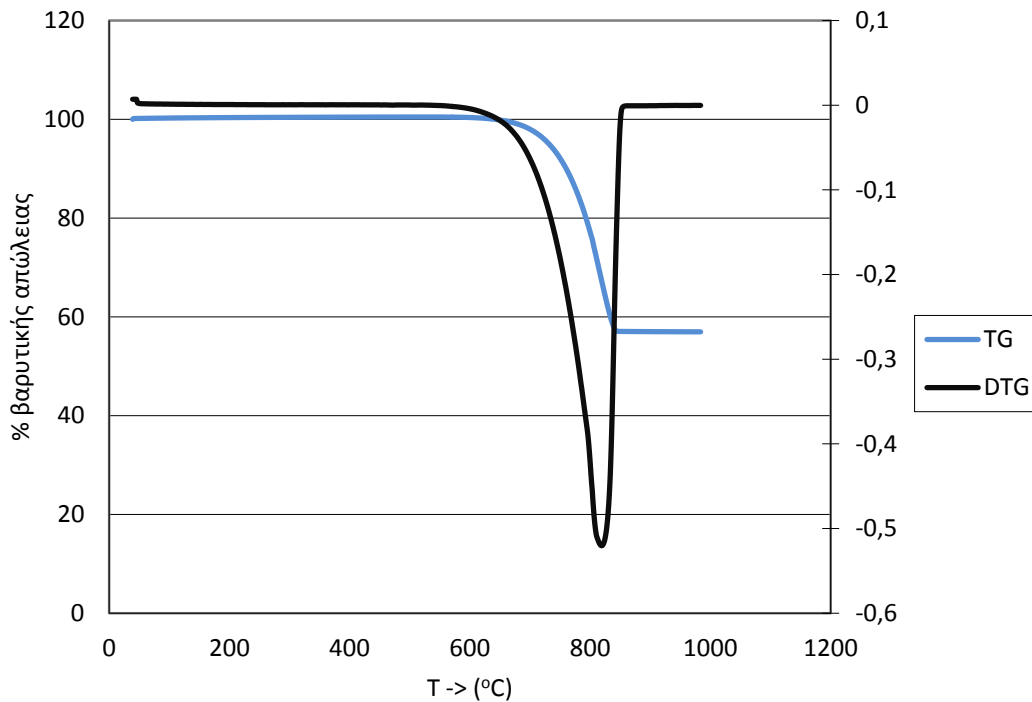
Υδατικά διαλύματα που δημιουργήθηκαν από το υλικό σε κάθε κοκκομετρικό κλάσμα, πέρασαν από φασματοσκοπική ανάλυση Ατομικής Απορρόφησης (FAAS, Perkin Elmer 3300) και μετρήθηκε η περιεκτικότητά τους σε ιόντα Μαγγανίου (Mn), Μαγνησίου (Mg) και Σιδήρου (Fe).

AAS		
Mn (2 ppm)	Fe (5 ppm)	Mg (0,5 ppm)
0.454	0.769	0.166
0.523	0.925	0.197
0.418	0.710	0.140
0.361	0.552	0.106
0.444	0.711	0.135
0.140	0.590	0.039
0.128	0.329	0.054
0.146	0.925	0.044
0.174	0.877	0.046
0.151	0.672	0.055

Πίνακας 5.2: Ιοντική περιεκτικότητα των υδατικών διαλυμάτων

TG-DTG

Σε όλα τα δείγματα ανεξαρτήτως πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (Mettler TGA / STDA 851°C), προκειμένου να καθοριστεί το ποσοστό του καθαρού ασβεστίτη σε αυτά (CaCO₃) και να διαπιστωθεί εάν παρουσιάζεται ανθρακικό μαγνήσιο (MgCO₃) σε κάποιες από τις κοκκομετρικές ομάδες. Λόγω της θερμικής διάσπασης των δεσμών του ασβεστίτη (CaCO₃) σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (700-800 °C) και χάρη στην παράλληλη ζύγιση ακριβείας που πραγματοποιείται από το όργανο, είναι δυνατό να υπολογιστεί η ποσοστιαία συμμετοχή της εκάστοτε ένωσης στο δείγμα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η ένωση αυτή είναι ο ασβεστίτης (CaCO₃) στις κοκκομετρικές ομάδες του μαρμάρου και του ασβεστόλιθου. Τα αποτελέσματα για την κάθε ομάδα παρουσιάζονται παρακάτω. Δεν παρατηρήθηκε διάσπαση του ανθρακικού μαγνησίου (MgCO₃).

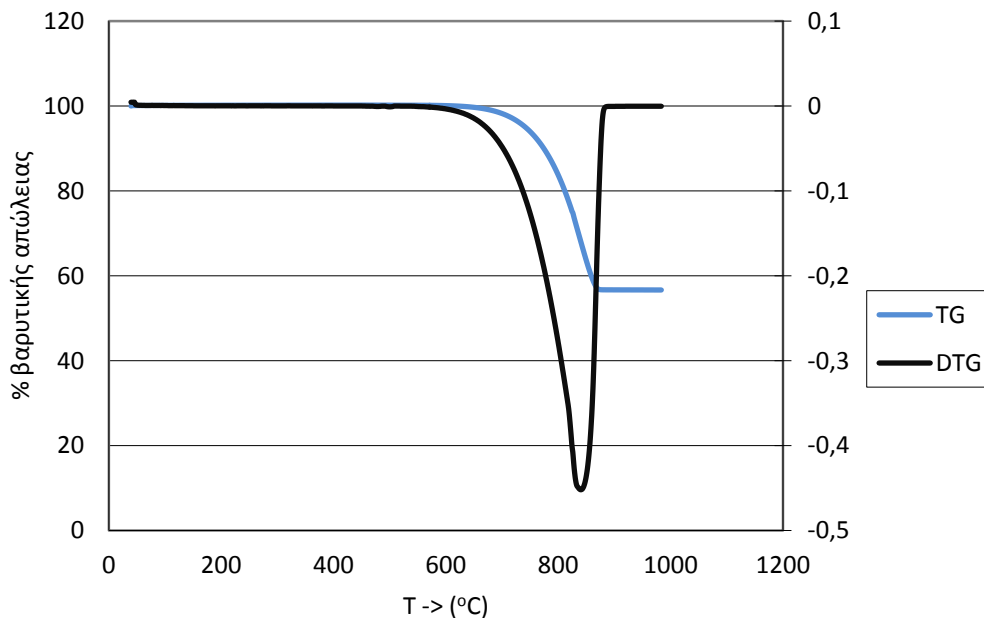


Σχήμα 5.1: Μάρμαρο <90µm (TG – DTG)

Απώλεια CO₂: 43.3171%

17.1267mg το βάρος που έχασε το δοκίμιο στο θερμοκρασιακό διάστημα των 595.84-854.39°C.

Άρα, το ποσοστό σε καθαρό ασβεστίτη (CaCO₃) είναι 55.197%.

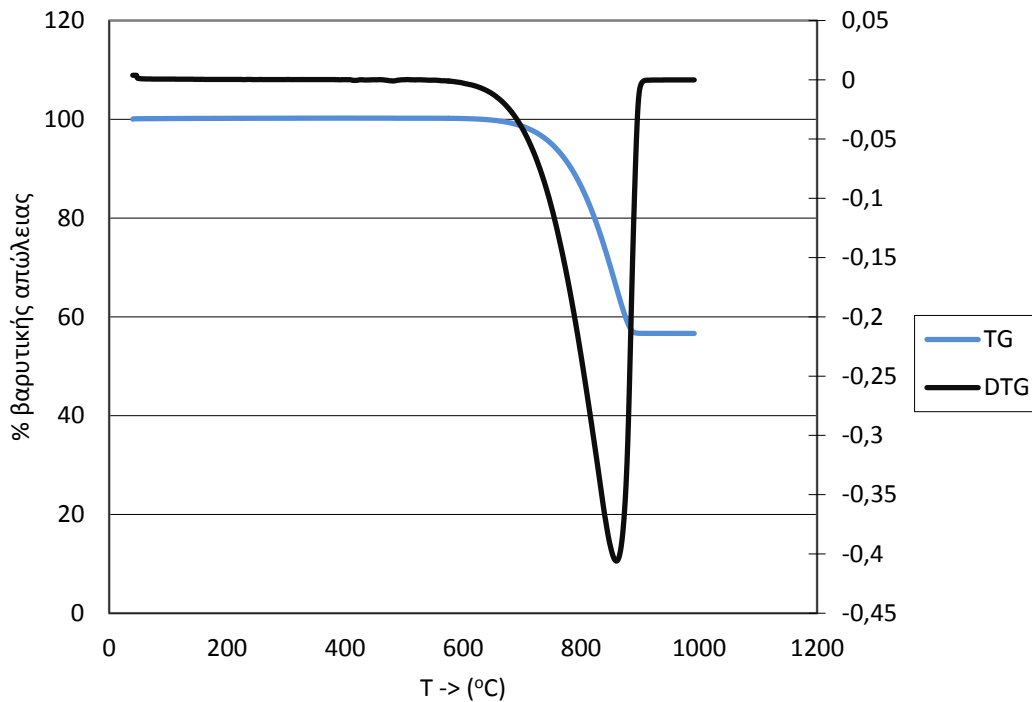


Σχήμα 5.2: Μάρμαρο 90µm-315µm (TG – DTG)

Απώλεια CO₂: 43.3777%

25.8005mg το βάρος που έχασε το δοκίμιο στο θερμοκρασιακό διάστημα των 598.60-886.943 °C.

Άρα, το ποσοστό σε καθαρό ασβεστίτη (CaCO₃) είναι 55.2742%

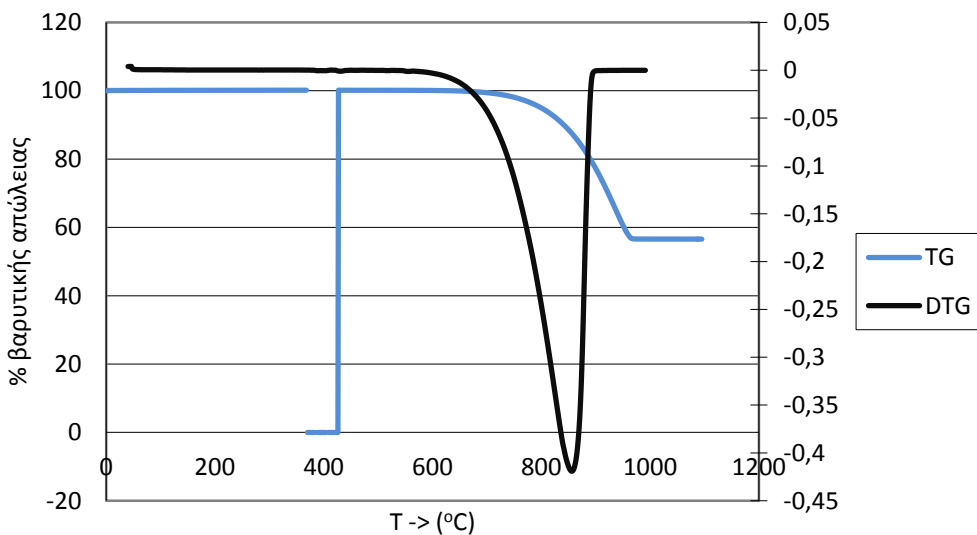


Σχήμα 5.3: Μάρμαρο 315µm-1mm (TG – DTG)

Απώλεια CO₂: 43.4327%

32.4369mg το βάρος που έχασε το δοκίμιο στο θερμοκρασιακό διάστημα των 614.04-903.67⁰C.

Άρα, το ποσοστό σε καθαρό ασβεστίτη (CaCO₃) είναι 55.3443%

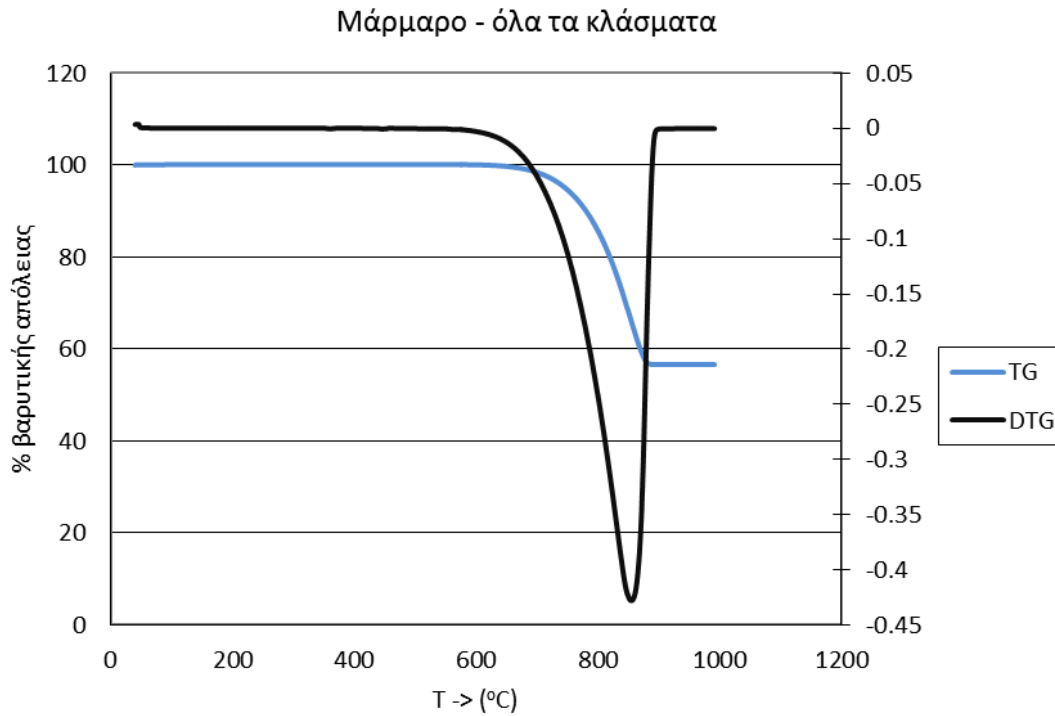


Σχήμα 5.4: Μάρμαρο 1mm-4mm (TG – DTG)

Απώλεια CO₂: 43.4383%

29.5510mg το βάρος που έχασε το δοκίμιο στο θερμοκρασιακό διάστημα των 602.03-898.25⁰C.

Άρα, το ποσοστό σε καθαρό ασβεστίτη (CaCO₃) είναι 55.3515%

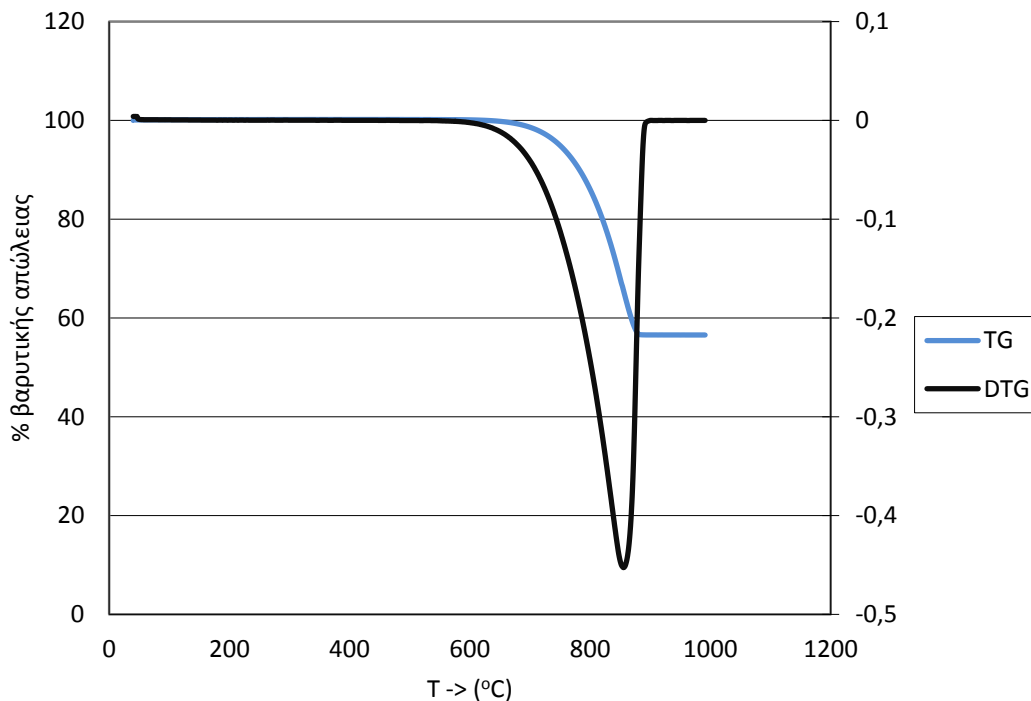


Σχήμα 5.5: Μάρμαρο – όλα τα κλάσματα (TG – DTG)

Απώλεια CO₂: 43.4289%

29.5930mg το βάρος που έχασε το δοκίμιο στο θερμοκρασιακό διάστημα των 596.79-898.37°C.

Άρα, το ποσοστό σε καθαρό ασβεστίτη (CaCO₃) είναι 55.3395%

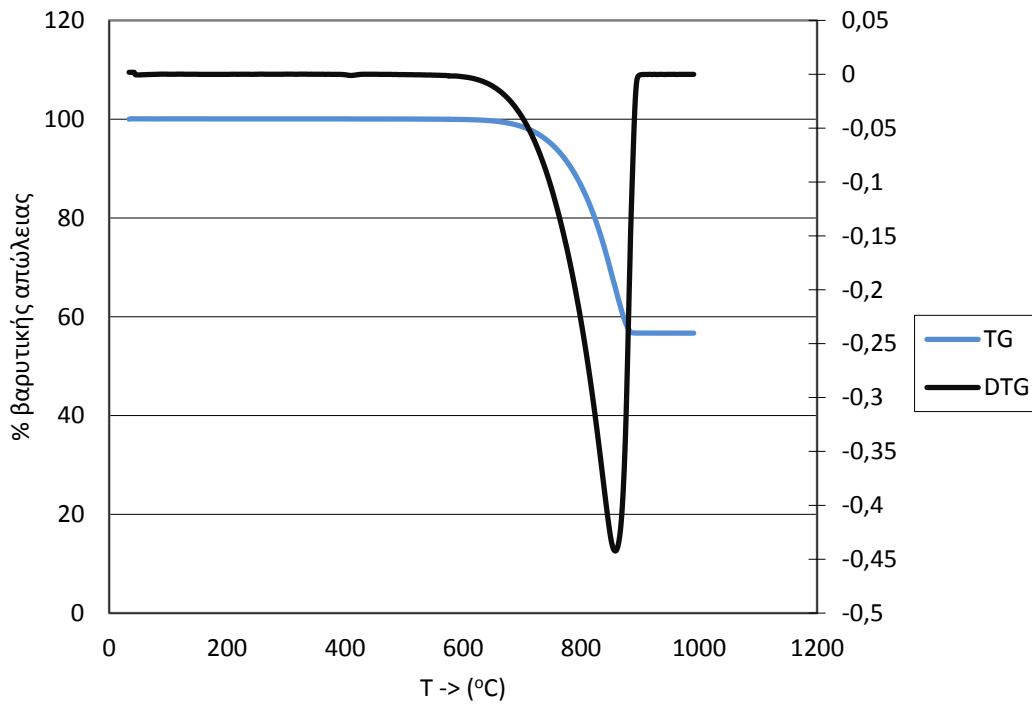


Σχήμα 5.6: Ασβεστόλιθος <90µm (TG – DTG)

Απώλεια CO₂ :43.4796%

29.0971mg το βάρος που έχασε το δοκίμιο στο θερμοκρασιακό διάστημα των 621.92-894.19°C.

Άρα, το ποσοστό σε καθαρό ασβεστίτη (CaCO₃) είναι 55.4041%

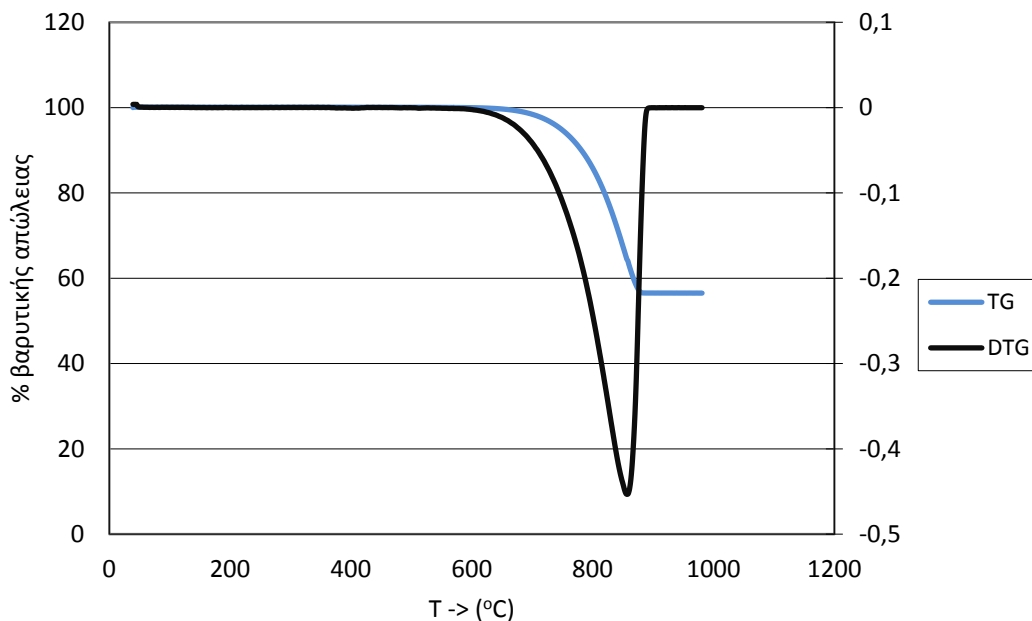


Σχήμα 5.7: Ασβεστόλιθος 90µm-315µm (TG – DTG)

Απώλεια CO₂: 43.2524%

29.1790 mg το βάρος που έχασε το δοκίμιο στο θερμοκρασιακό διάστημα των 592.70-895.28 °C.

Άρα, το ποσοστό σε καθαρό ασβεστίτη (CaCO₃) είναι 55.1146%

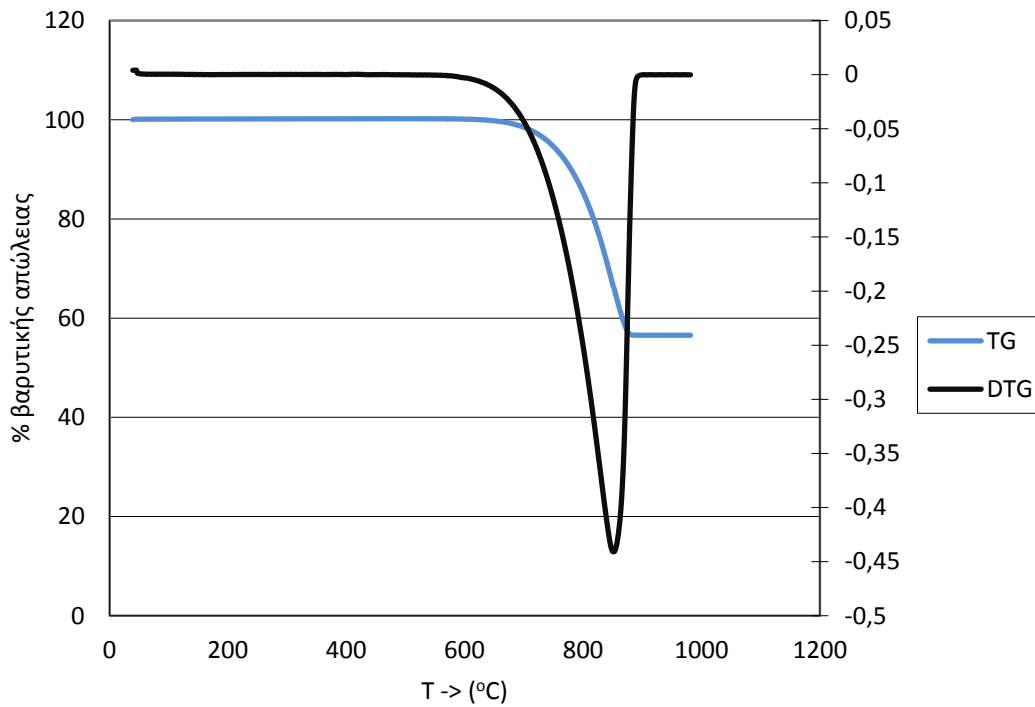


Σχήμα 5.8: Ασβεστόλιθος 315µm-1mm (TG – DTG)

Απώλεια CO₂: 43.4753%

29.1733mg το βάρος που έχασε το δοκίμιο στο θερμοκρασιακό διάστημα των 587.11-892.42°C.

Άρα, το ποσοστό σε καθαρό ασβεστίτη (CaCO₃) είναι 55.3986%

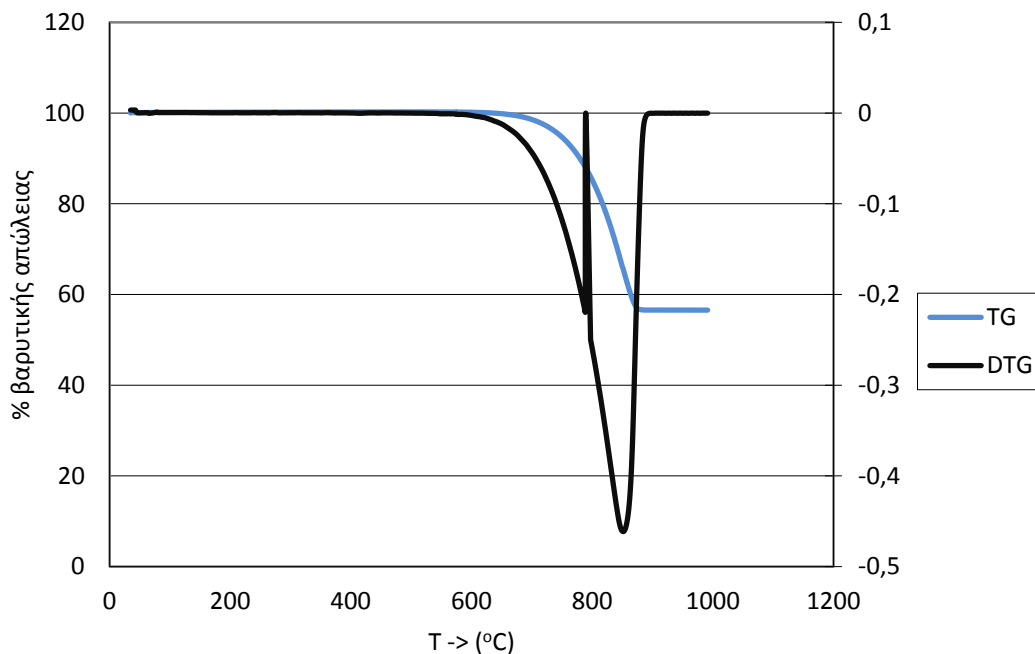


Σχήμα 5.9: Ασβεστόλιθος 1mm-4mm (TG – DTG)

Απώλεια CO₂: 43.6436%

27.9495mg το βάρος που έχασε το δοκίμιο στο θερμοκρασιακό διάστημα των 690.299-874.007°C.

Άρα, το ποσοστό σε καθαρό ασβεσίτη (CaCO₃) είναι 55.6131%



Σχήμα 5.10: Ασβεστόλιθος - όλα τα κλάσματα (TG – DTG)

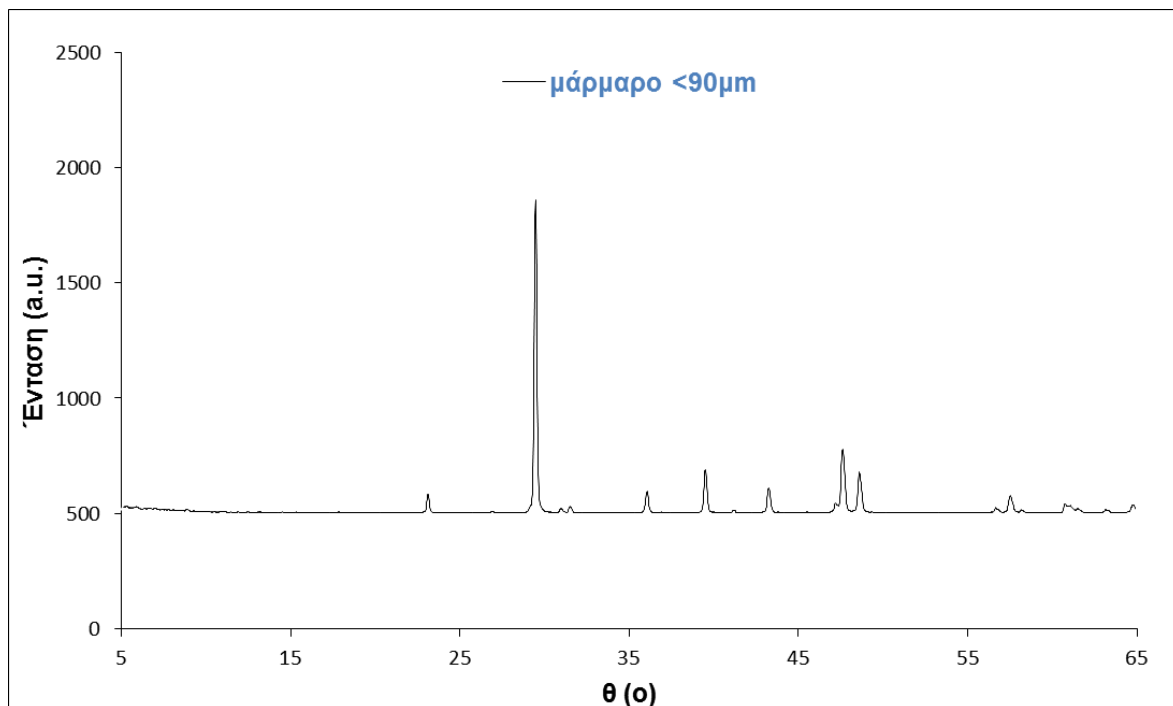
Απώλεια CO₂: 43.5573%

26.2540mg το βάρος που έχασε το δοκίμιο στο θερμοκρασιακό διάστημα των 608.70-891.60°C.

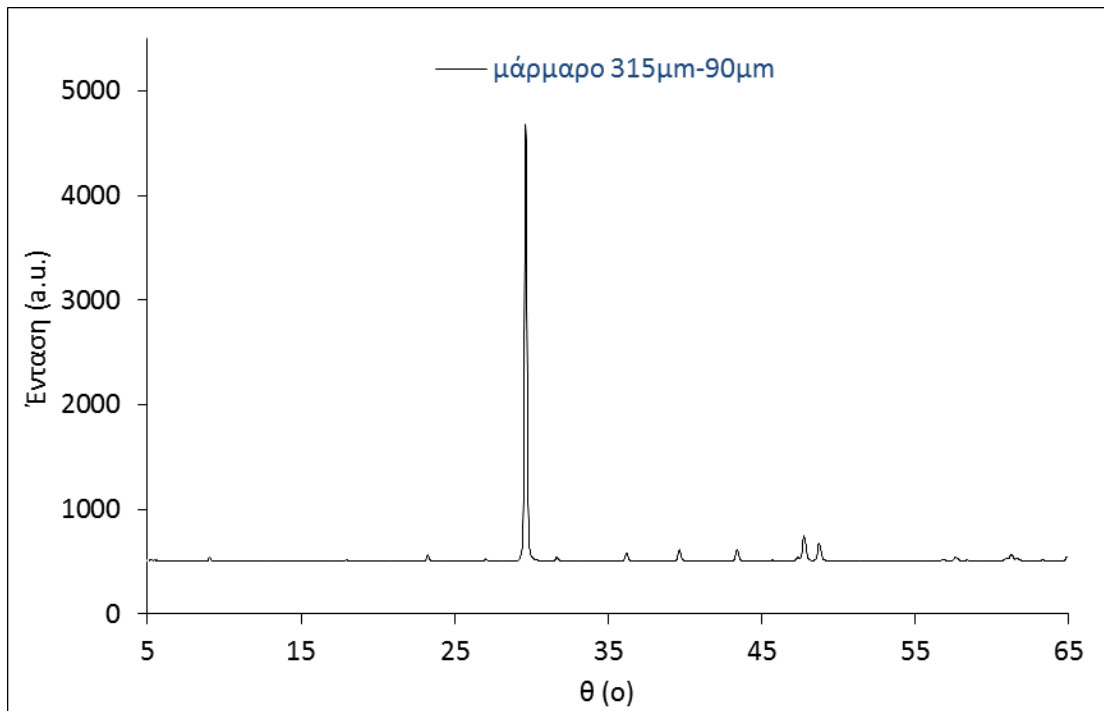
Άρα, το ποσοστό σε καθαρό ασβεσίτη (CaCO₃) είναι 55.5031%

XRD

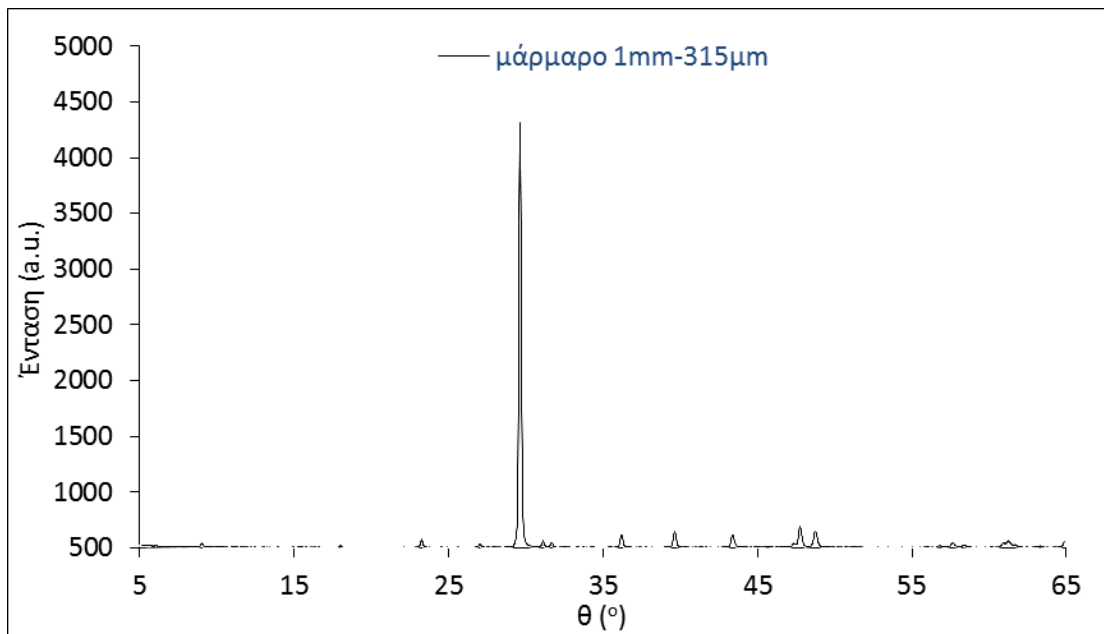
Όλα τα δείγματα αξιολογήθηκαν ως προς την ορυκτολογική τους σύνθεση με μηχανισμό διάθλασης ακτινών Χ (XRD, Siemens 500 D-500 Diffractionmeter). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω μαζί με ένα συγκριτικό διάγραμμα όλων των κοκκομετριών του κάθε υλικού:



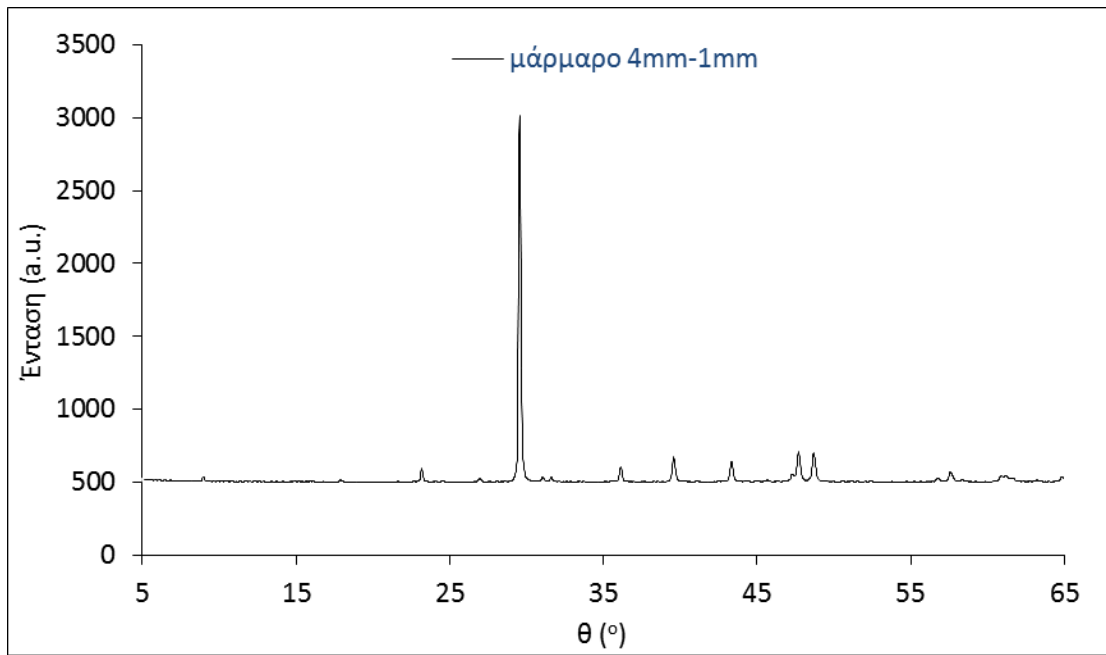
Σχήμα 5.11: Μάρμαρο <90μm (XRD)



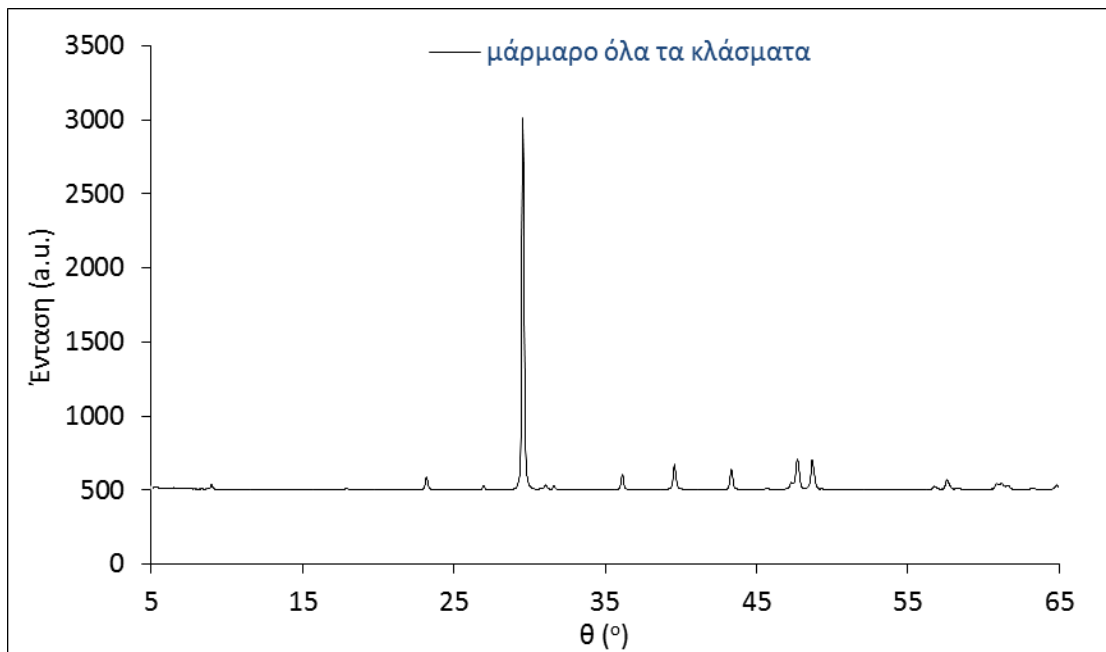
Σχήμα 5.12: Μάρμαρο 90μm – 315μm (XRD)



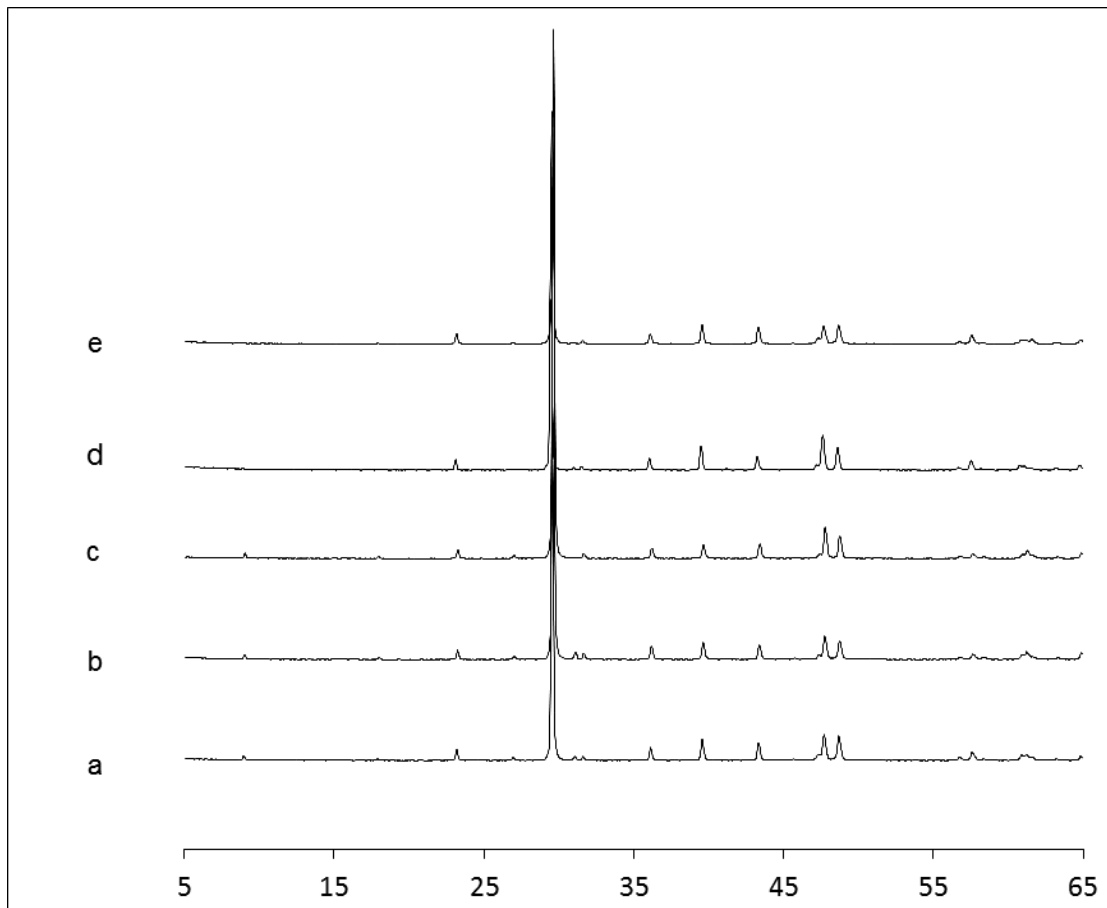
Σχήμα 5.13: Μάρμαρο 1mm – 315μm (XRD)



Σχήμα 5.14: Μάρμαρο 4mm – 1mm (XRD)

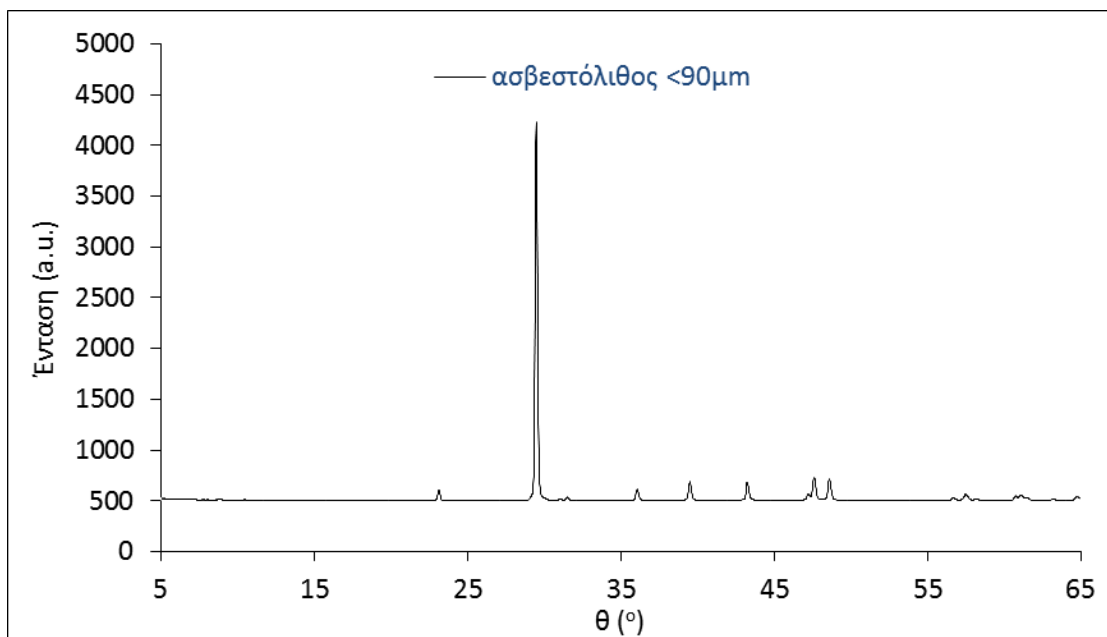


Σχήμα 5.15: Μάρμαρο – όλα τα κλάσματα (XRD)

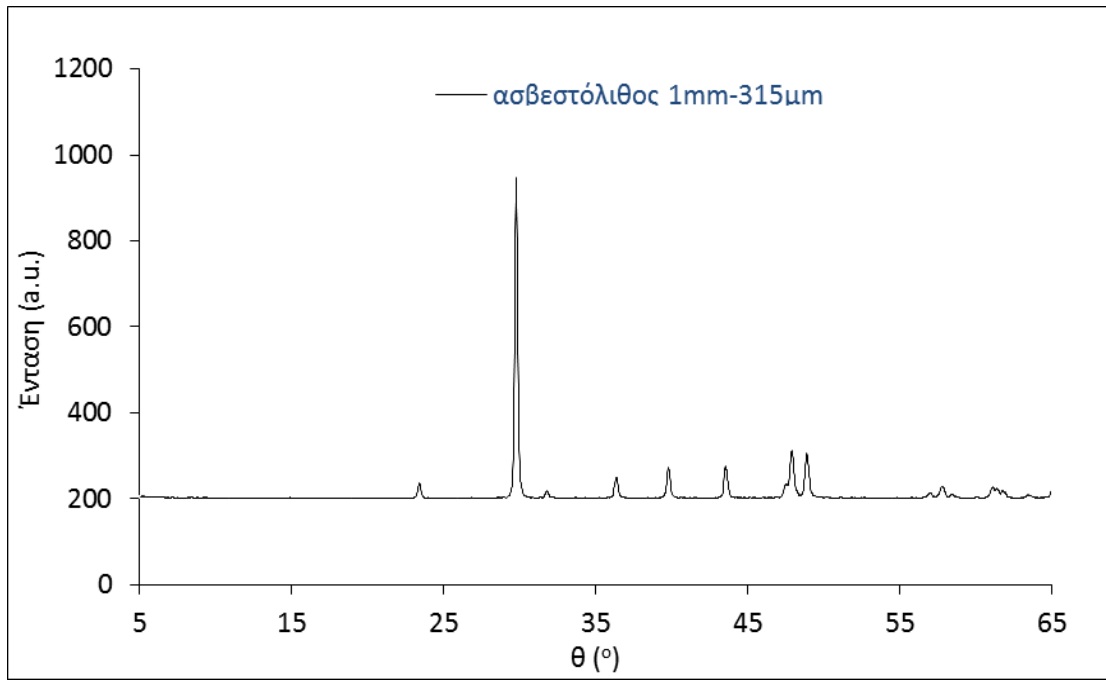


Σχήμα 5.16: Μάρμαρο - συνολική παρουσίαση (XRD)

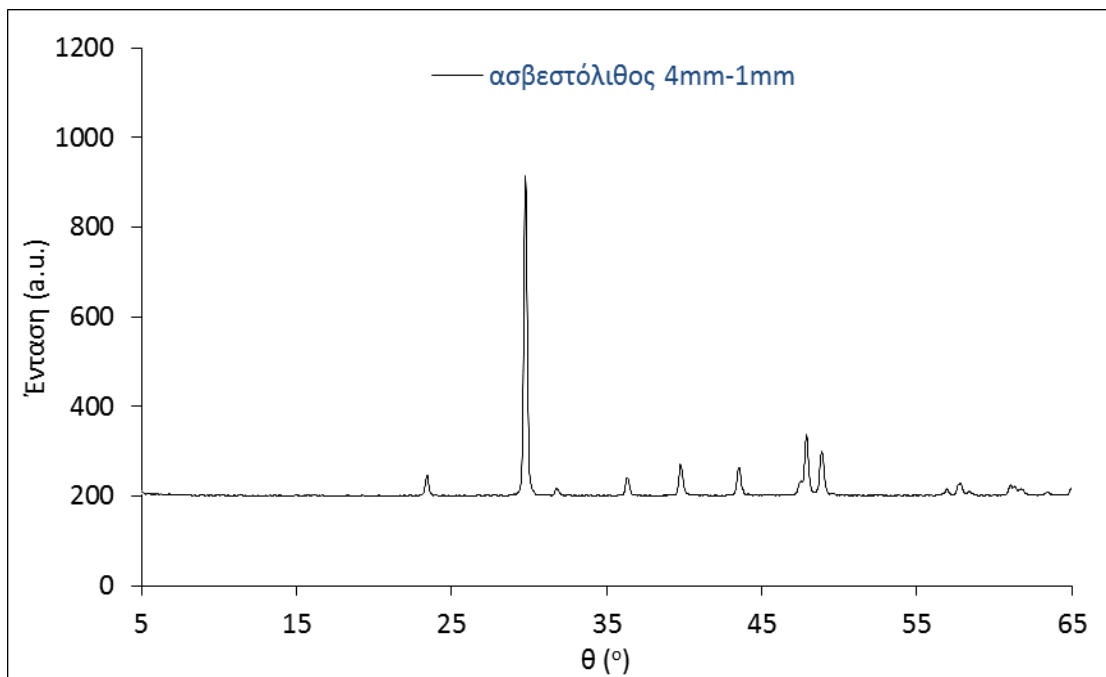
a) μάρμαρο 1-4mm, b) μάρμαρο 1mm-315 μ m c) μάρμαρο 315 μ m-90 μ m, d) μάρμαρο <90 μ m, e) μάρμαρο όλα τα κλάσματα



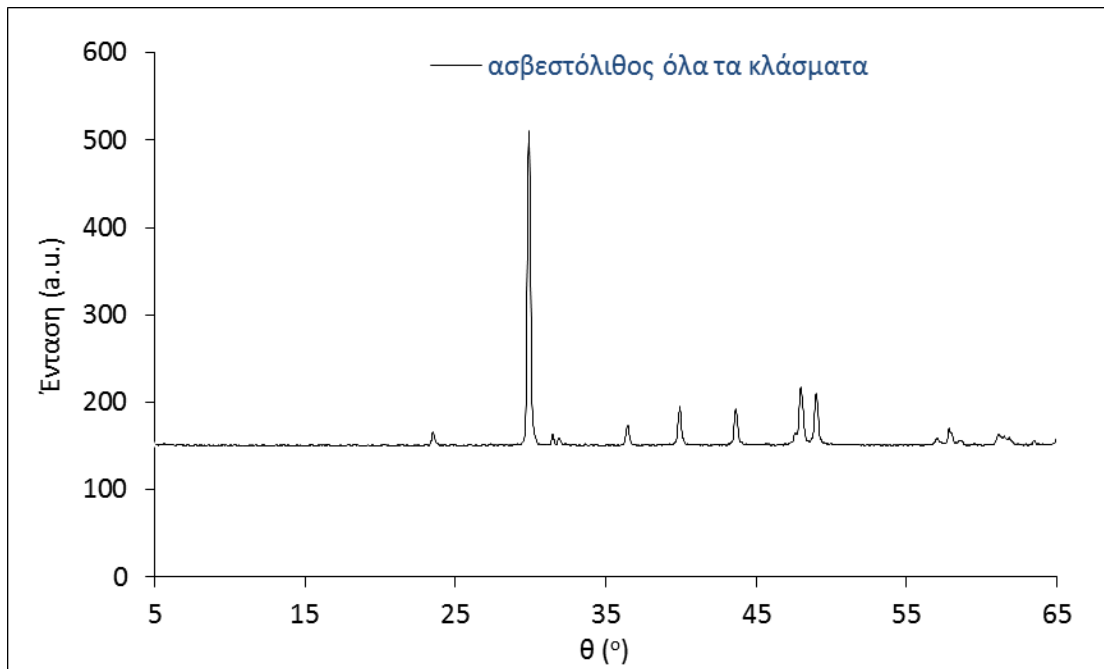
Σχήμα 5.17: Ασβεστόλιθος $90\mu\text{m}$ (XRD)



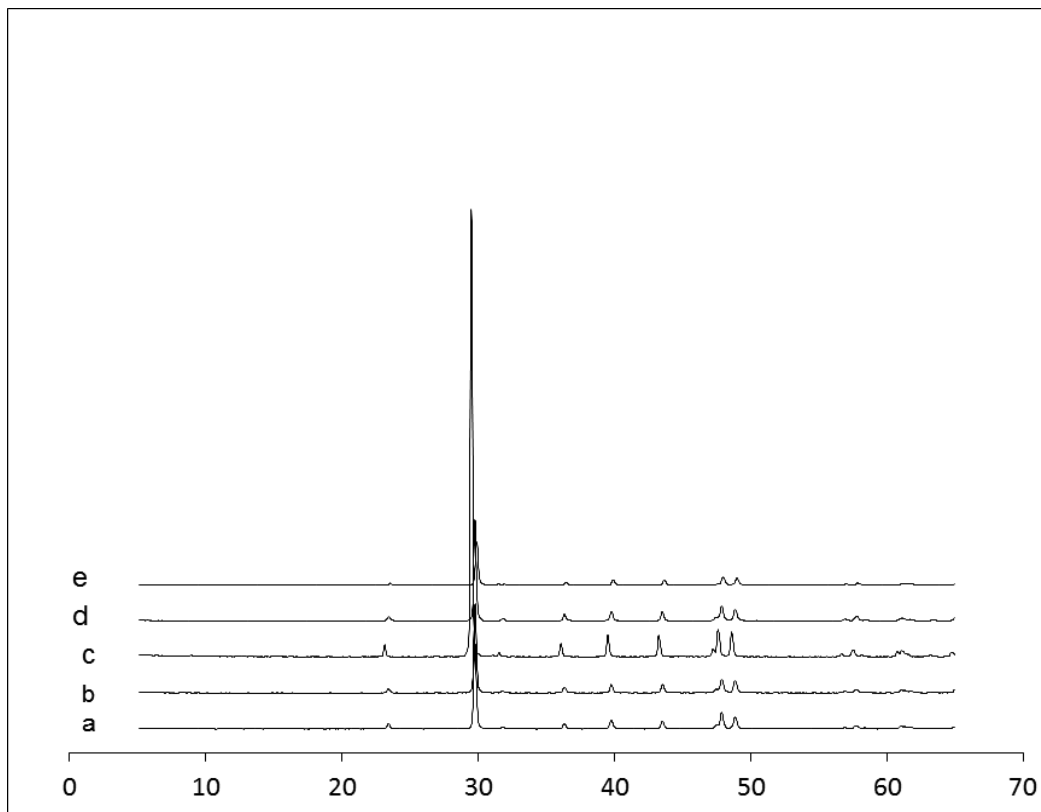
Σχήμα 5.18: Ασβεστόλιθος 1mm-315µm (XRD)



Σχήμα 5.19: Ασβεστόλιθος 4mm-1mm (XRD)



Σχήμα 5.20: Ασβεστόλιθος – όλα τα κλάσματα (XRD)



Σχήμα 5.21: Ασβεστόλιθος – συνολική παρουσίαση (XRD)

a) ασβεστόλιθος 1-4mm, b) ασβεστόλιθος 1mm-315μm c) ασβεστόλιθος 315μm-90μm, d) ασβεστόλιθος <90μm, e) ασβεστόλιθος όλα τα κλάσματα

XRF

Τα δείγματα μαρμάρου 4mm-1mm, 1mm-315μm και ασβεστόλιθου 315μm-90μm αξιολογήθηκαν ως προς τη χημική τους σύνθεση, με τη βοήθεια φθορισμού ακτινών Χ (XRF, ARL ADVANT XP). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης τους μαζί με αυτά της θερμοβαρυμετρίας:

	Ασβεστόλιθος	Μάρμαρο	Ασβεστόλιθος 315μm- 90μm	Μάρμαρο 4mm- 1mm	Μάρμαρο 1mm- 315μm
CaO	55.42%	54.99%	55.36%	54.65%	54.99%
MgO	0.30%	0.72%	0.48%	0.79%	0.71%
SiO₂	0.23%	0.49%	0.26%	0.75%	0.46%
Al₂O₃	0.22%	0.36%	0.26%	0.57%	0.34%
Fe₂O₃	0.12%	0.12%	0.20%	0.13%	900ppm
K	280 ppm	0.12%	450 ppm	0.13%	700 ppm
Sr	700 ppm	420 ppm	610 ppm	360 ppm	420 ppm
Mn	70 ppm	180 ppm	120 ppm	270 ppm	250 ppm
Ti	44 ppm	220 ppm	190 ppm	270 ppm	98 ppm
P	340 ppm	270 ppm	350 ppm	210 ppm	210 ppm
Na	-	-	120 ppm	140 ppm	140 ppm
Cl	-	53 ppm	190 ppm	41 ppm	31 ppm
S	180 ppm	51 ppm	280 ppm	30 ppm	31 ppm
Ni	17 ppm	-	82 ppm	15 ppm	28 ppm
CO₂	43.55%	43.21%	43.49%	42.90%	43.21%
Cu	-	76 ppm	-	-	-
Zn	94 ppm	-	-	-	-

Πίνακας 5.3: Χημική σύσταση των ορυκτών

Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.3, το χονδρόκοκκο κλάσμα του μαρμάρου, ως λιγότερο αλεσμένο, είναι εμπλουτισμένο με διοξείδιο του πυριτίου και οξειδίου του αργιλίου, ενώ σε όλα τα δείγματα εμφανίστηκε μια μικρή ποσότητα φωσφορικών αλάτων, η οποία αργότερα έπαιξε σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό κατακράτησης σε υψηλά ποσοστά συγκέντρωσης του μετάλλου. Οι πληροφορίες που προέρχονται από τα διαγράμματα XRD χρειάστηκαν περαιτέρω εξήγηση από το πετρογραφικό μικροσκόπιο. Συγκεκριμένα, στον ασβεστόλιθο εντοπίστηκαν απατίτης, μοσκοβίτης, μαγνητίτης και οξείδια του μαγγανίου. Το πεντελικό μάρμαρο δικαιώνει το όνομά του και χαρακτηρίζεται από πλούσια παρουσία ασβεστίτη και δολομίτη.

6. Αναδεύσεις με ιόντα ψευδαργύρου (Zn)

6.1. Περιγραφή

Προκειμένου να δοκιμασθεί η ικανότητα των διαφόρων κλασμάτων του υλικού στη ρόφηση των βαρέων μετάλλων, δημιουργήθηκαν τρία διαφορετικά υδατικά διαλύματα ψευδαργύρου περιεκτικότητας 5, 100 και 500 mg/L σε ιόντα ψευδαργύρου (Zn²⁺). Τα διαλύματα αυτά είχαν pH που κυμαινόταν μεταξύ του 6 και 6.6. Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν αναμίξεις σε ποτήρια ζέσεως με 30ml διαλύματος και 5gr κάθε κοκκομετρικού κλάσματος με μηχανικές αναδεύσεις (450-500 rpm), για τρεις διαφορετικούς χρόνους (20min – 60min – 120min). Μόνη εξαίρεση αποτέλεσε το δείγμα ασβεστολίθου και μαρμάρου που προερχόταν από την άλεση όλων των διαφορετικών κοκκομετριών. Σε αυτό πραγματοποιήθηκε ανάδευση μόνο μιας ώρας. Πριν την ανάδευση, αλλά και με το πέρας αυτής, μετρήθηκε και καταγράφηκε το pH του διαλύματος, σημειώνοντας έτσι την μεταβολή του κατά τη διάρκεια τις διαδικασίας. Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης, πραγματοποιήθηκε άμεση διήθηση, ούτως ώστε να διαχωριστεί το υλικό του μαρμάρου και του ασβεστολίθου από το διάλυμα. Τα διηθήματα κάθε ανάδευσης απομονώθηκαν, με σκοπό να εξεταστούν, μέσω Ατομικής Απορρόφησης (FAAS, Perkin Elmer 3300), για την περιεκτικότητά τους στα εναπομείναντα ιόντα ψευδαργύρου. Τα ιζήματα αφού ζυγίστηκαν, για να καταγραφεί η μεταβολή τους στη μάζα του στερεού, πέρασαν από το πυριατήριο, όπου αφυδατώθηκαν και αποθηκεύτηκαν, ούτως ώστε να εξεταστούν από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS) για την ορυκτολογική τους σύσταση και μορφολογία και έπειτα, να περάσουν από διαδικασία ποροσιμετρίας.

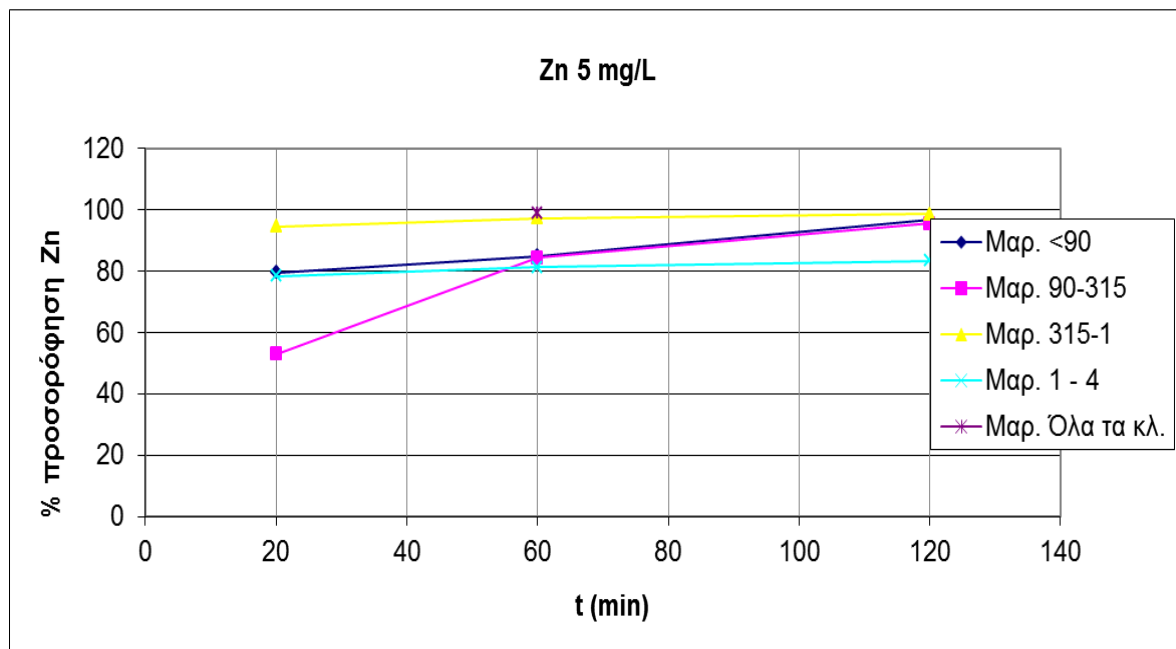
6.2. Αναδεύσεις

Τα αποτελέσματα που ακολουθούν, χωρίζονται με βάση την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος ψευδαργύρου που χρησιμοποιήθηκε και με βάση τον τύπο του ορυκτού. Παρουσιάζονται, εκτός από τη ποσοστιαία προσρόφηση ψευδαργύρου κάθε υλικού, οι μεταβολές στην μάζα και το pH. Οι τιμές περιεκτικότητας των διαλυμάτων σε ιόντα ψευδαργύρου μετρήθηκαν με τη μέθοδο Ατομικής Απορρόφησης (FAAS, Perkin Elmer 3300) και παρουσιάζονται σε μιλιγραμμάρια ανά λίτρο (mg/L).

Αναδεύσεις μαρμάρου σε διάλυμα Zn, συγκέντρωσης 5mg/L

	χρόνος ανάδευσης	pH μετά την αναδ.	μεταβ. pH	μεταβ. μάζας (gr)	προσρ. στο υλικό (ppm)	προσρόφηση %
Μάρμαρο <90μm	20min	7,61	1,96	1.77	3.976	79.52
	60min	7,59	1,94	1.57	4.248	84.96
	120min	7,8	2,15	1.8	4.841	96.82
Μάρμαρο 90μm-315μm	20min	7,66	2,17	2.02	2.65	53
	60min	7,65	2,23	1.71	4.222	84.44
	120min	7,81	2,5	1.62	4.78	95.6
Μάρμαρο 315μm-1mm	20min	8,1	3,06	1.97	4.73	94.6
	60min	8,03	3,02	1.82	4.868	97.36
	120min	7,91	3,22	1.59	4.927	98.54
Μάρμαρο 1mm-4mm	20min	7,49	5,44	1.58	3.919	78.38
	60min	7,44	5,08	1.55	4.063	81.26
	120min	7,27	5,14	1.12	4.168	83.36
Μάρμαρο όλα τα κλ.	60min	7,86	2,18	3.9	4.946	98.92

Πίνακας 6.1: Προσρόφηση Zn 5mg/l σε μάρμαρο ανά χρόνο

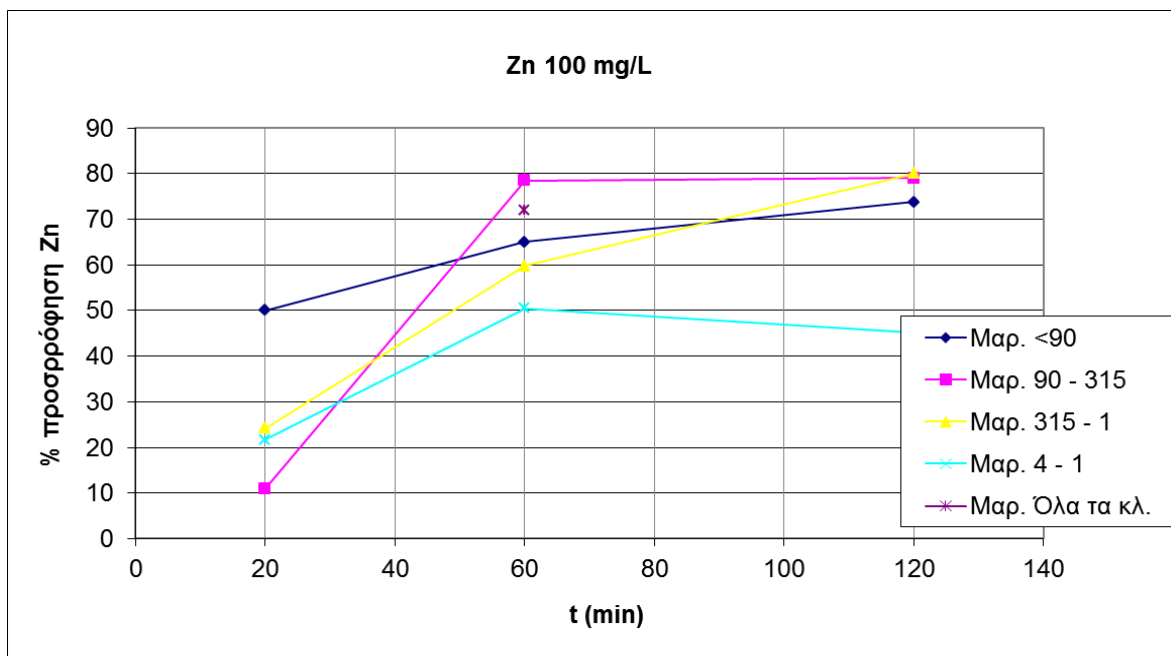


Σχήμα 6.1: Προσρόφηση Zn 5mg/l σε μάρμαρο ανά χρόνο

Αναδεύσεις μαρμάρου σε διάλυμα Zn, συγκέντρωσης 100mg/L

	χρόνος ανάδευσης	pH μετά την αναδ.	Μεταβ. pH	Μεταβ. μάζας (gr)	προσρόφηση %
Μάρμαρο <90μm	20min	7,22	0.961	2.24	50
	60min	7,09	0.75	1.42	65
	120min	7,27	0.97	1.35	73.75
Μάρμαρο 90μm-315μm	20min	7,20	1.07	1.51	11
	60min	7,34	1.29	1.46	78.5
	120min	7,45	1.39	1.45	79
Μάρμαρο 315μm-1mm	20min	7,17	1.32	1.18	24.25
	60min	7,26	1.41	1.09	59.75
	120min	7,44	1.45	2.06	80
Μάρμαρο 1mm-4mm	20min	7,00	1.687	1.77	21.75
	60min	6,99	1.414	1.91	50.5
	120min	6,74	1.26	1.34	45.25
Μάρμαρο όλα τα κλ.	60min	7,16	0.94	1.35	72

Πίνακας 6.2: Προσρόφηση Zn 100mg/l σε μάρμαρο ανά χρόνο

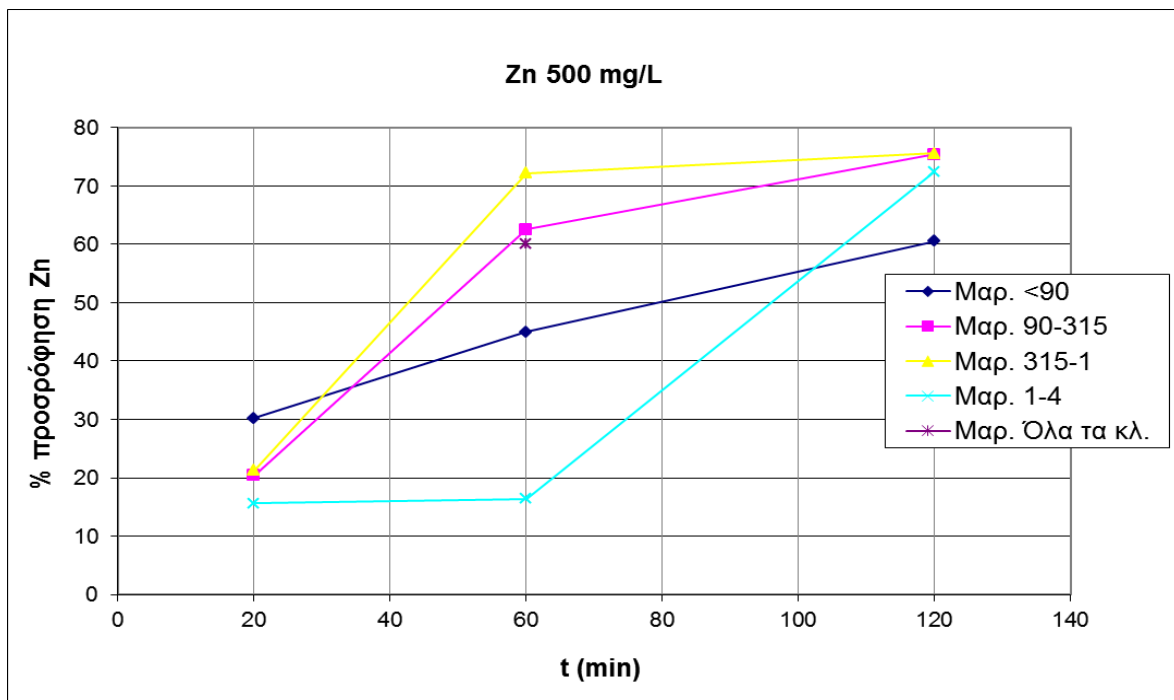


Σχήμα 6.2: Προσρόφηση Zn 100mg/l σε μάρμαρο ανά χρόνο

Αναδεύσεις μαρμάρου σε διάλυμα Zn, συγκέντρωσης 500mg/L

	χρόνος ανάδ.	pH μετά την ανάδ.	Μεταβ. pH	Μεταβ. μάζας (gr)	Προσρ. στο υλικό (ppm)	προσρόφηση %
Μάρμαρο <90μm	20min	6,89	1.24	1.27	151	30.2
	60min	6,96	1.31	1.79	225	45
	120min	7,22	1.57	1.91	302.75	60.55
Μάρμαρο 90μm-315μm	20min	6,6	1.11	1.50	102	20.4
	60min	6,72	1.3	2.16	312.5	62.5
	120min	7,07	1.76	2.10	376.75	75.35
Μάρμαρο 315μm-1mm	20min	6,53	1.49	1.21	106.5	21.3
	60min	6,91	1.9	1.29	360.75	72.15
	120min	6,87	2.18	1.01	378	75.6
Μάρμαρο 1mm-4mm	20min	6,72	4.67	0.40	78	15.6
	60min	6,26	3.9	0.82	82	16.4
	120min	6,74	4.61	0.35	362.25	72.45
Μάρμαρο όλα τα κλ.	60min	6,85	1.17	2.28	300	60

Πίνακας 6.3: Προσρόφηση Zn 500mg/l σε μάρμαρο ανά χρόνο

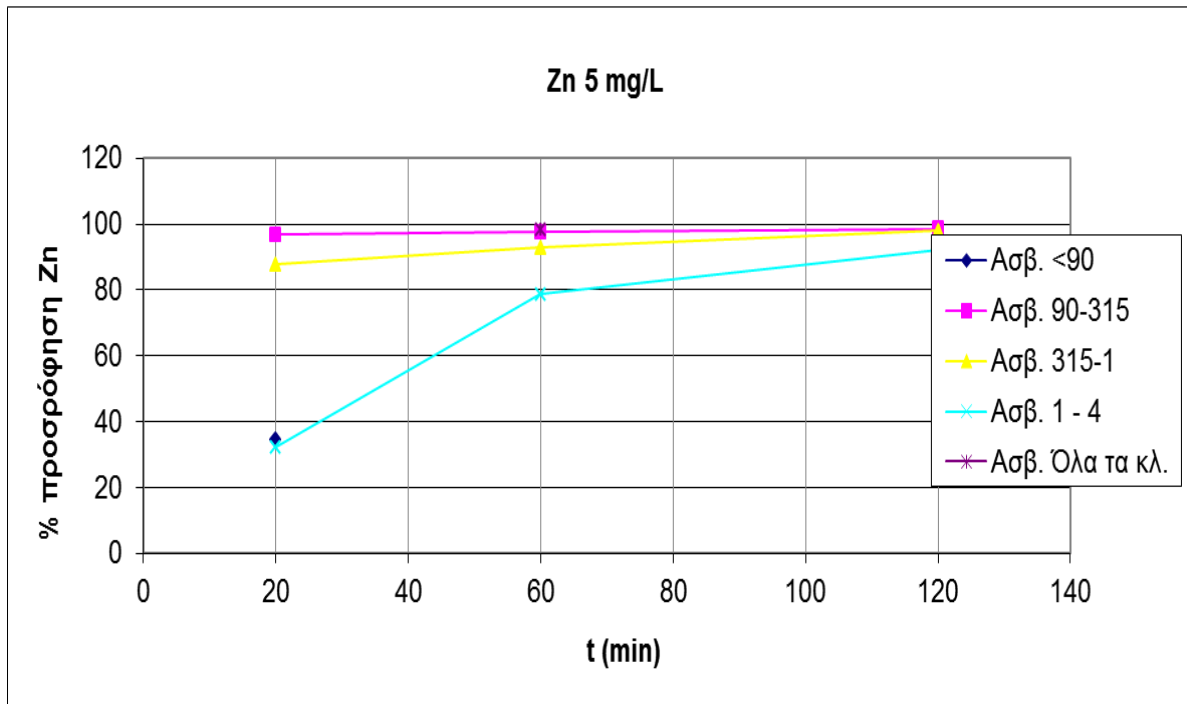


Σχήμα 6.3: Αναδεύσεις μαρμάρου σε διάλυμα Zn, συγκέντρωσης 500mg/l

Αναδεύσεις ασβεστόλιθου σε διάλυμα Zn, συγκέντρωσης 5mg/L

	Χρόνος ανάδ.	pH μετά την αναδ.	Μεταβ. pH	Μεταβ. μάζας (gr)	προσρ. στο υλικό (ppm)	προσρόφηση %
ασβεστόλιθος <90μm	20min	7,61	0.65	1.72	1.72	34.4
	60min	7,67	0.459	3.56		
	120min	7,61	0.85	2.19	4.321	86.42
ασβεστόλιθος 90μm-315μm	20min	7,6	0.46	3.72	4.842	96.84
	60min	7,8	0.59	1.52	4.876	97.52
	120min	7,65	0.59	1.97	4.929	98.58
ασβεστόλιθος 315μm-1mm	20min	7,58	0.49	1.48	4.382	87.64
	60min	7,5	0.38	1.18	4.645	92.9
	120min	7,7	0.53	1.37	4.902	98.04
ασβεστόλιθος 1mm-4mm	20min	7,63	0.19	1.21	1.61	32.2
	60min	7,68	0.75	1.57	3.938	78.76
	120min	7,66	0.74	1.36	4.608	92.16
ασβεστόλιθος όλα τα κλ.	60min	7,88	0.52	1.12	4.917	98.34

Πίνακας 6.4: Προσρόφηση Zn 5mg/l σε ασβεστόλιθο ανά χρόνο

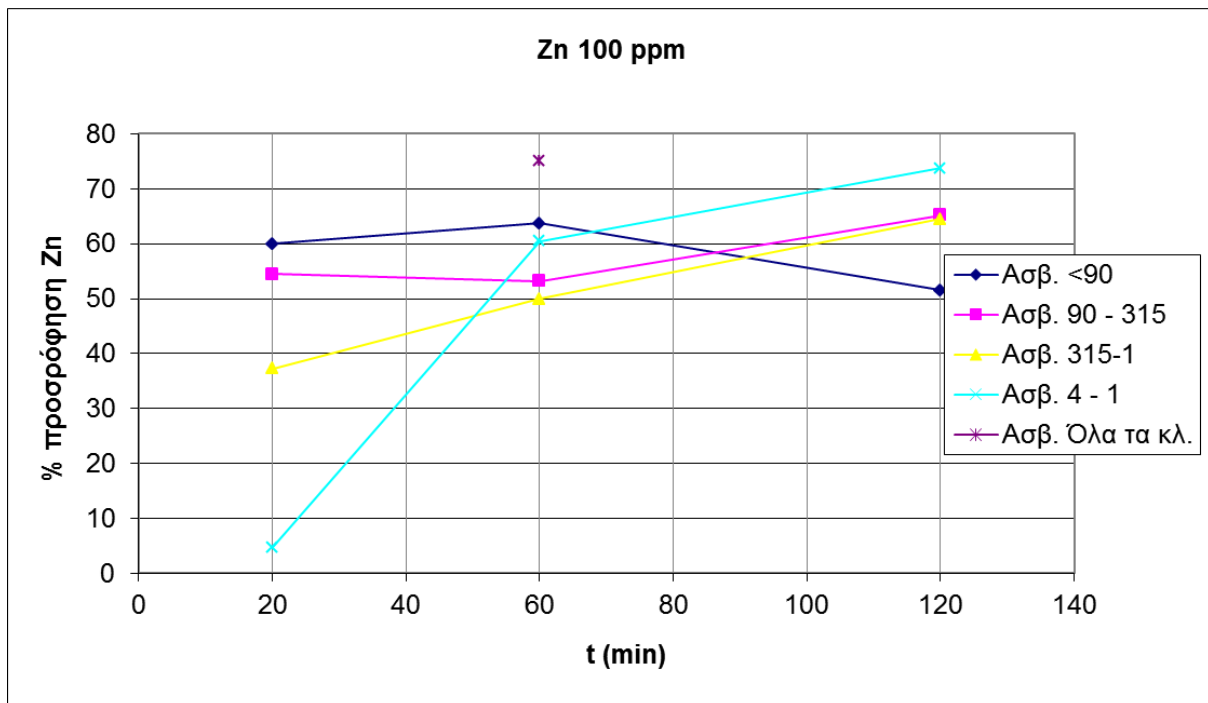


Σχήμα 6.4: Προσρόφηση Zn 5mg/l σε ασβεστόλιθο ανά χρόνο

Αναδεύσεις ασβεστολίθου σε διάλυμα Zn, συγκέντρωσης 100mg/L

	Χρόνος ανάδ.	pH μετά την αναδ.	Μεταβ. pH	Μεταβ. μάζας (gr)	προσρόφηση %
ασβεστόλιθος <90μm	20min	7,27	1.07	1.94	60
	60min	6,98	0.773	2.38	63.75
	120min	7,27	1.08	2.27	51.5
ασβεστόλιθος 90μm-315μm	20min	7,29	1.05	1.65	54.5
	60min	7,23	1.109	1.87	53.25
	120min	7,35	1.208	1.70	65.25
ασβεστόλιθος 315μm-1mm	20min	7,09	0.83	1.73	37.25
	60min	7,31	0.947	1.05	50
	120min	7,31	0.986	1.66	64.5
ασβεστόλιθος 1mm-4mm	20min	7,2	0.99	1.28	4.75
	60min	7,33	1.006	1.08	60.5
	120min	7,334	1.426	0.82	73.75
ασβεστόλιθος όλα τα κλ.	60min	7,42	1.03	-1.11	75

Πίνακας 6.5: Προσρόφηση Zn 100mg/l σε ασβεστόλιθο ανά χρόνο

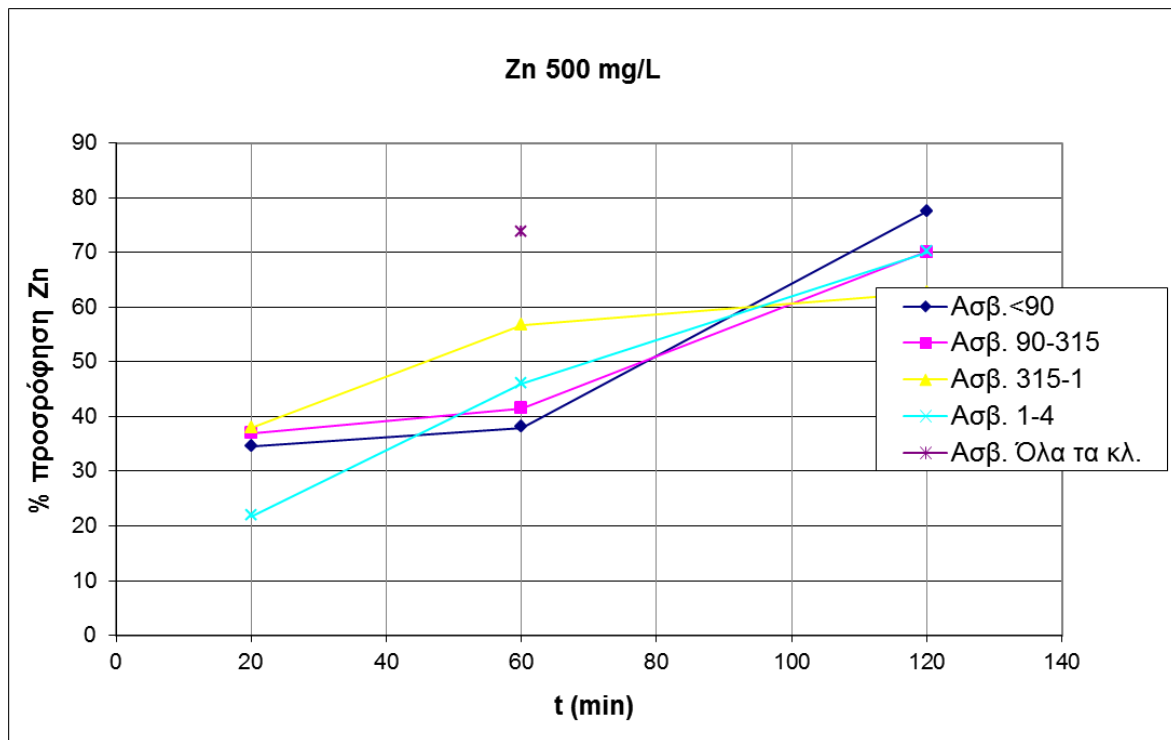


Σχήμα 6.5: Προσρόφηση Zn 100mg/l σε ασβεστόλιθο ανά χρόνο

Αναδεύσεις ασβεστολίθου σε διάλυμα Zn, συγκέντρωσης 500mg/L

	Χρόνος ανάδ.	pH μετά την ανάδ.	Μεταβολή pH	Μεταβ. μάζας (gr)	προσ. στο υλικό (ppm)	προσρόφηση %
ασβεστόλιθος <90μm	20min	7,01	1.39	1.63	172.25	34.45
	60min	6,81	1.21	2.20	189.75	37.95
	120min	7,11	1.51	2.66	387	77.4
ασβεστόλιθος 90μm-315μm	20min	5,65	0	1.22	184.75	36.95
	60min	7,04	1.46	1.79	207.5	41.5
	120min	7,04	1.49	2.16	350.25	70.05
ασβεστόλιθος 315μm-1mm	20min	6,92	1.35	0.92	189	37.8
	60min	9,85	1.35	1.50	283	56.6
	120min	7,01	1.53	1.99	313	62.6
ασβεστόλιθος 1mm-4mm	20min	6,58	1.24	1.03	108.5	21.7
	60min	6,73	1.58	1.08	230	46
	120min	6,63	1.3	1.14	349.75	69.95
ασβεστόλιθος όλα τα κλ.	60min	6,9	1.22	2.56	368	73.6

Πίνακας 6.6: Προσρόφηση Zn 500mg/l σε ασβεστόλιθο ανά χρόνο



Σχήμα 6.6: Προσρόφηση Zn 500mg/l σε ασβεστόλιθο ανά χρόνο

6.3. Παρατηρήσεις αναδεύσεων

Όσον αφορά το μάρμαρο, παρατηρείται ότι σε μικρές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου, η ποσοστιαία προσρόφηση στο υλικό αγγίζει το 100%, ιδιαίτερα στα κλάσματα με διάμετρο μικρότερη του ενός χιλιοστού (<1mm), τα οποία σε χρόνο 120 λεπτών, παρουσιάζουν τιμές προσρόφησης από 95 - 99 % . Παρ'όλα αυτά, μόνο το κλάσμα των 315 μ m - 1mm δείχνει να έχει πετύχει τόσο μεγάλα ποσοστά απορρόφησης, ανεξάρτητα από τον χρόνο ανάδευσής του και μόλις από τα πρώτα 20 λεπτά παρουσιάζει μια τιμή της τάξης του 94%. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, παρατηρείται ότι μειώνονται και οι τιμές προσρόφησης. Στα 100mg/L, οι μεγαλύτερες τιμές εξακολουθούν να εμφανίζονται στα 120 λεπτά και το κλάσμα των 315 μ m - 1mm παρουσιάζει για ακόμη μια φορά την καλύτερη προσρόφηση με ένα ποσοστό του 80% αλλά και του 75.6% στα 500mg/L, η οποία είναι και η μεγαλύτερη τιμή για κλάσμα μαρμάρου σε αυτή την συγκέντρωση. Αξίζει, επίσης, να σημειωθεί ότι το pH, κατά την διάρκεια των αναδεύσεων, δεν δείχνει να ξεπερνά το 7.5, παρά μόνο σε ελάχιστες περιπτώσεις και για πολύ λίγο. Ο ασβεστόλιθος παρουσιάζει με την σειρά του και αυτός καλές τιμές προσρόφησης. Στην μικρή συγκέντρωση ξεχωρίζει το κοκκομετρικό κλάσμα των 90 μ m - 315 μ m, το οποίο από τα πρώτα 20 λεπτά παρουσιάζει προσρόφηση 96.84% και καταλήγει στο 98.58% στις 2 ώρες. Σε γενικές γραμμές, όμως, τα δυο μεσαία του κλάσματα, αυτό των 90 μ m - 315 μ m και αυτό των 315 μ m - 1mm, παρουσιάζουν μια σχετικά παρόμοια συμπεριφορά, σε σχέση με την προσροφητικότητά τους. Ο χρόνος των 120 λεπτών δείχνει να είναι ο βέλτιστος και για τα δυο υλικά, με το μάρμαρο να είναι πιο προσροφητικό από τον ασβεστόλιθο.

6.4. Ποροσιμετρία

Προκειμένου να κατανοηθούν οι διαφορές στην προσροφητικότητα των διαφορετικών κοκκομετριών, συγκεκριμένα κλάσματα των υλικών μελετήθηκαν με ποροσιμετρία, όπου μετρήθηκε μεταξύ άλλων, η ειδική του επιφάνεια, η μέση διάμετρος των πόρων τους και ο μέσος όγκος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακολούθως:

	ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ S_{BET} (m^2/g)	ΟΓΚΟΣ ΠΟΡΩΝ V_p (cm^3/g) (ΒJH)	ΜΕΣΗ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΠΟΡΩΝ d_p (Å) (ΒJH)	ΜΕΣΗ ΑΚΤΙΝΑ ΠΟΡΩΝ d_p (Å) (ΒJH)	ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΟΓΚΟΣ $V_{g, \text{STP, max}}$ (cm^3) (ισόθερμος)
Μαρ. <90	0.862	0.002	92.807	17.277	7.0065
Μαρ. 315-1	0.149	0.001	268.456	19.135	2.5174
Ασβ. <90	1.175	0.002	68.085	20.668	9.2410
Ασβ. 90-315	0.893	0.004	179.171	17.385	12.9992
Ασβ. 1-4	0.187	0.001	213.904	17.199	5.6000

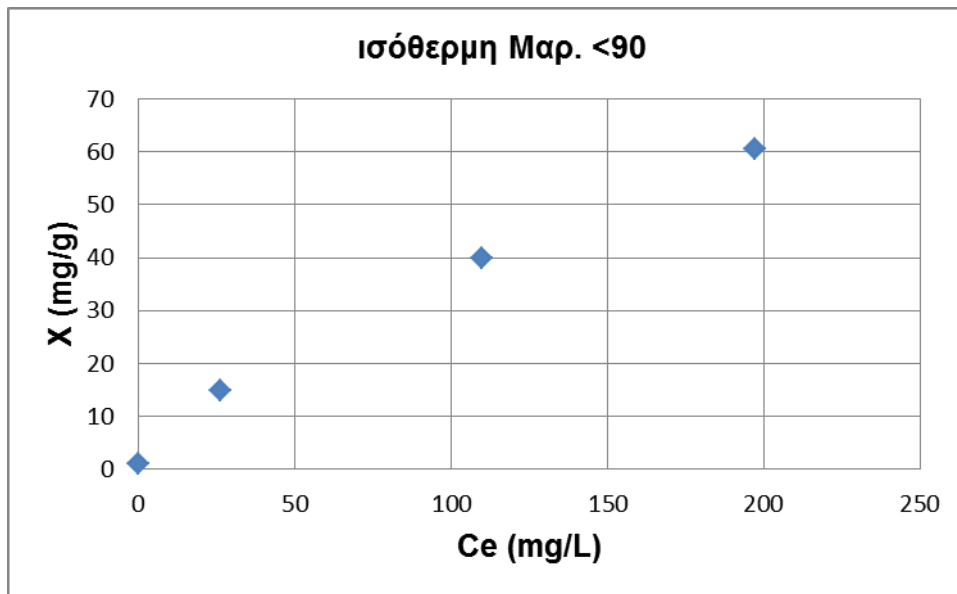
Πίνακας 6.7: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας

6.5. Ισόθερμες καμπύλες

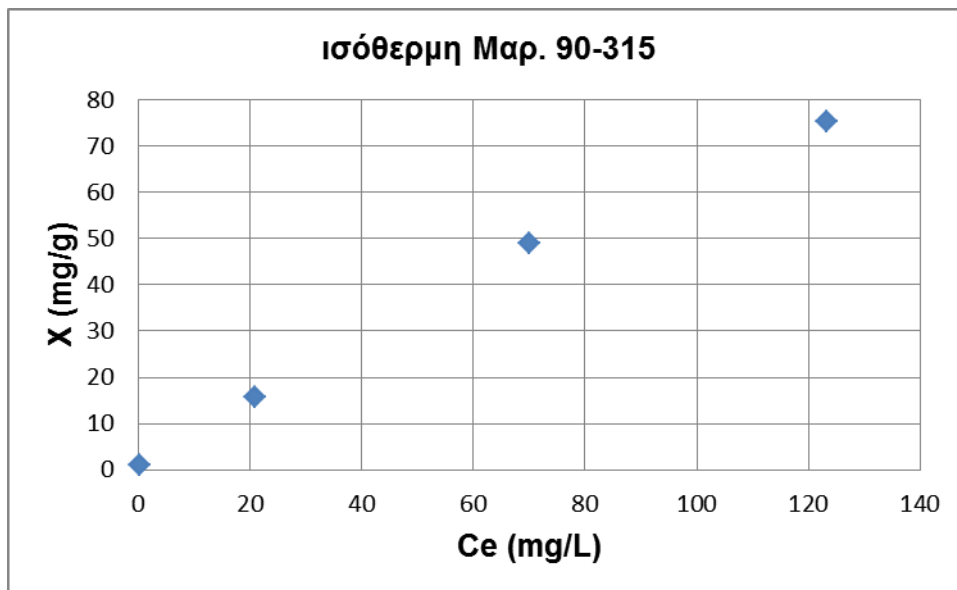
Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανα μονάδα μάζας προσροφητή και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Τα αποτελέσματα της πειραματικής μας διαδικασίας επεξεργαστηκαν όπως φαίνεται παρακάτω ούτως ώστε να σχεδιαστούν απλές ισοθερμες καμπύλες τύπου S καθώς και μοντέλα ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης Langmuir και Freundlich. Η θεωρία πίσω απο κάθε μοντέλο παρουσιάζεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.3 του θεωρητικού μέρους. Παρακάτω παραθέτονται οι πίνακες των επεξεργασμένων τιμών και τα αντίστοιχα γραφήματα τους.

Μήτρημα Αριθμός Πείρ.	Κοκκομετρία υλικού	Ce		X		1/X	1/Ce	log x	log Ce
		Τελική ποσότητα Zn κατά την ισοροπία (mg/L)	Προσροφημένη ποσότητα Zn ανα γρμμύγριο υλικού (mg/g)						
1	<90nm	0.159	0.9682	1.0328445	6.2893082	-0.014035	-0.798603		
2	90nm-315nm	0.22	0.956	1.0460251	4.5454545	-0.019542	-0.657577		
3	315nm-1mm	0.073	0.9854	1.0148163	13.69863	-0.006387	-1.136677		
4	1mm - 4mm	0.832	0.8336	1.1996161	1.2019231	-0.079042	-0.079877		
5	<90nm	26.25	14.75	0.0677966	0.0380952	1.168792	1.4191293		
6	90nm-315nm	21	15.8	0.0632911	0.047619	1.1986571	1.3222193		
7	315nm-1mm	20	16	0.0625	0.05	1.20412	1.30103		
8	1mm - 4mm	54.75	9.05	0.1104972	0.0182648	0.9566486	1.7383841		
9	<90nm	110	40	0.025	0.0090909	1.60206	2.0413927		
10	90nm-315nm	70	49	0.0204082	0.0142857	1.6901961	1.845098		
11	315nm-1mm	80	53	0.0188679	0.0125	1.7242759	1.90309		
12	1mm - 4mm	99	50	0.02	0.010101	1.69897	1.9956352		
13	<90nm	197.25	60.55	0.0165153	0.0050697	1.7821141	2.295017		
14	90nm-315nm	123.25	75.35	0.0132714	0.0081136	1.8770833	2.0907869		
15	315nm-1mm	122	75.6	0.0132275	0.0081967	1.8785218	2.0863598		
16	1mm - 4mm	137.75	72.45	0.0138026	0.0072595	1.8600384	2.1390916		

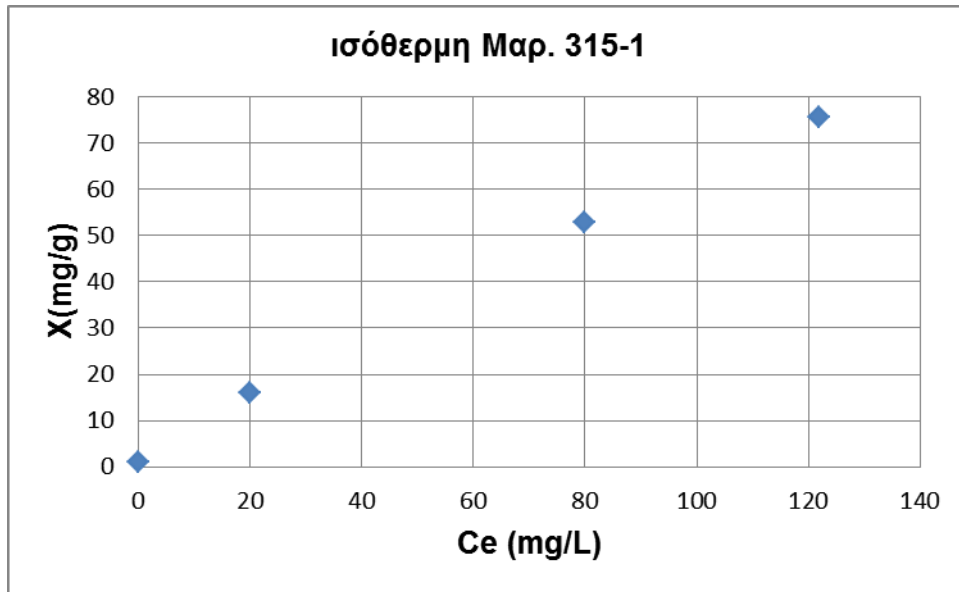
Ισόθερμες μαρμάρου



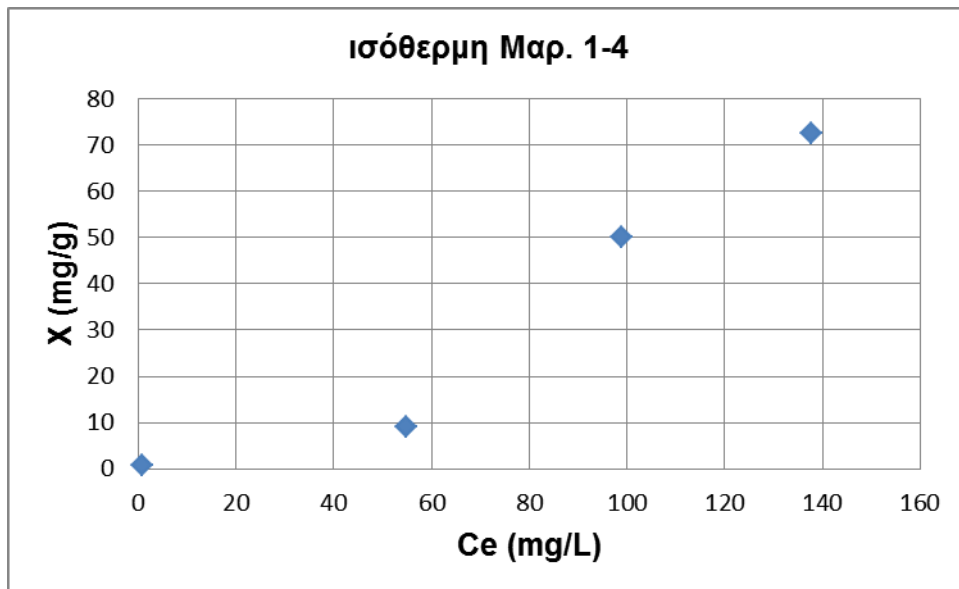
Σχήμα 6.7 Ισόθερμη καμπύλη – μάρμαρο <90μm



Σχήμα 6.8 Ισόθερμη καμπύλη – μάρμαρο 90μm-315μm

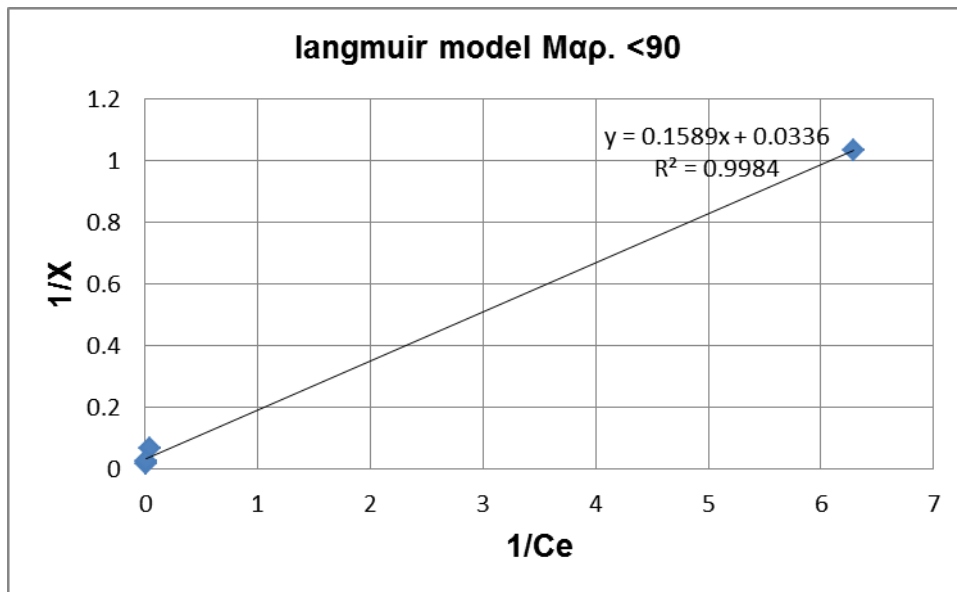


Σχήμα 6.9 Ισόθερμη καμπύλη – μάρμαρο 315μm-1mm

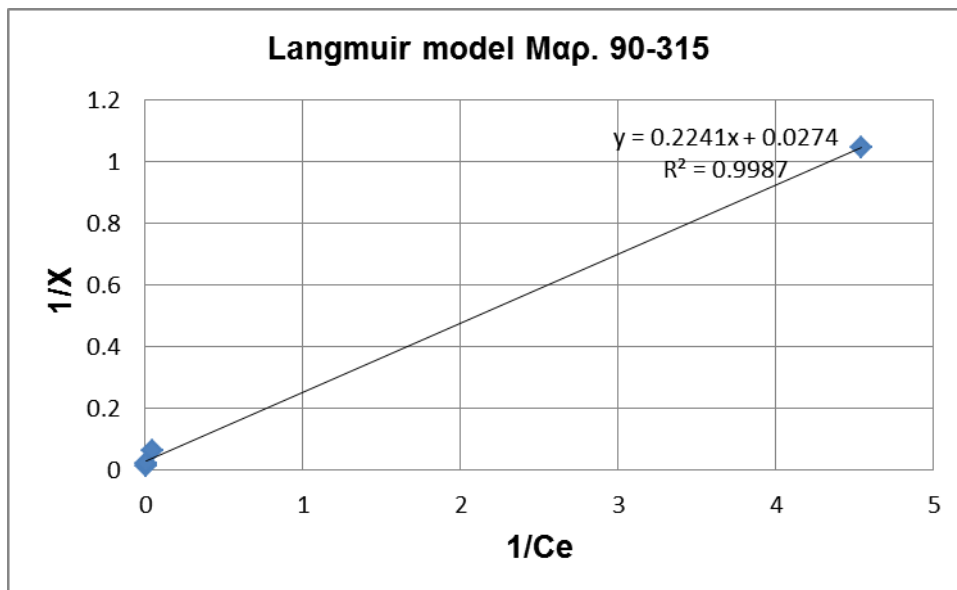


Σχήμα 6.10 Ισόθερμη καμπύλη – μάρμαρο 1mm-4mm

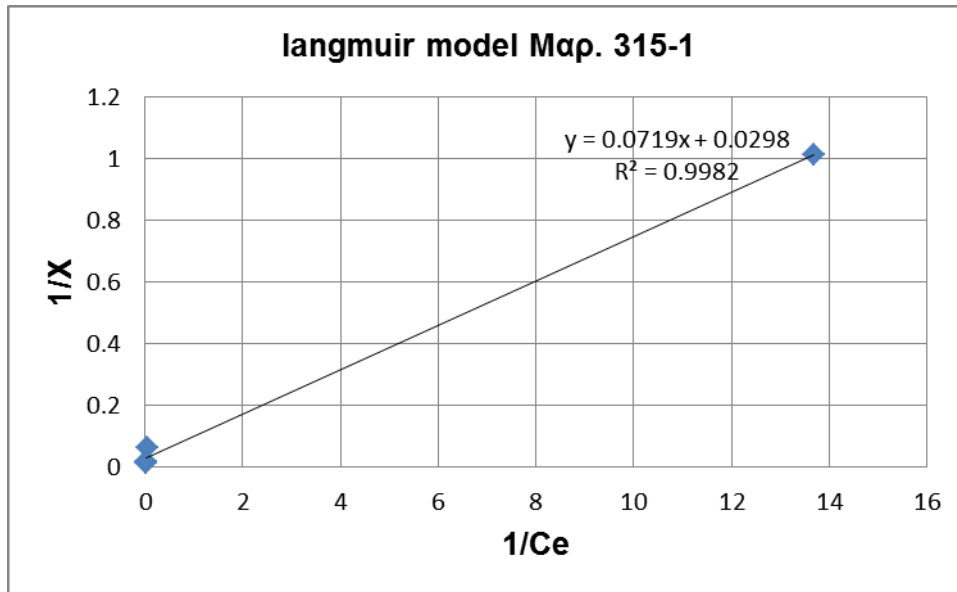
Μοντέλο Langmuir για μάρμαρο



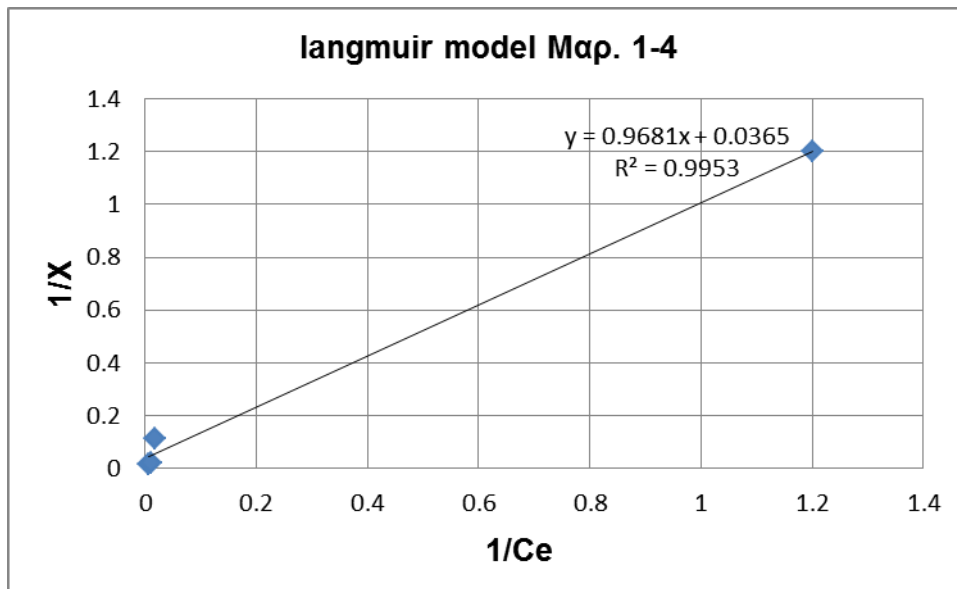
Σχήμα 6.11 Langmuir model μάρμαρο <90μm



Σχήμα 6.12 Langmuir model μάρμαρο 90μm-315μm

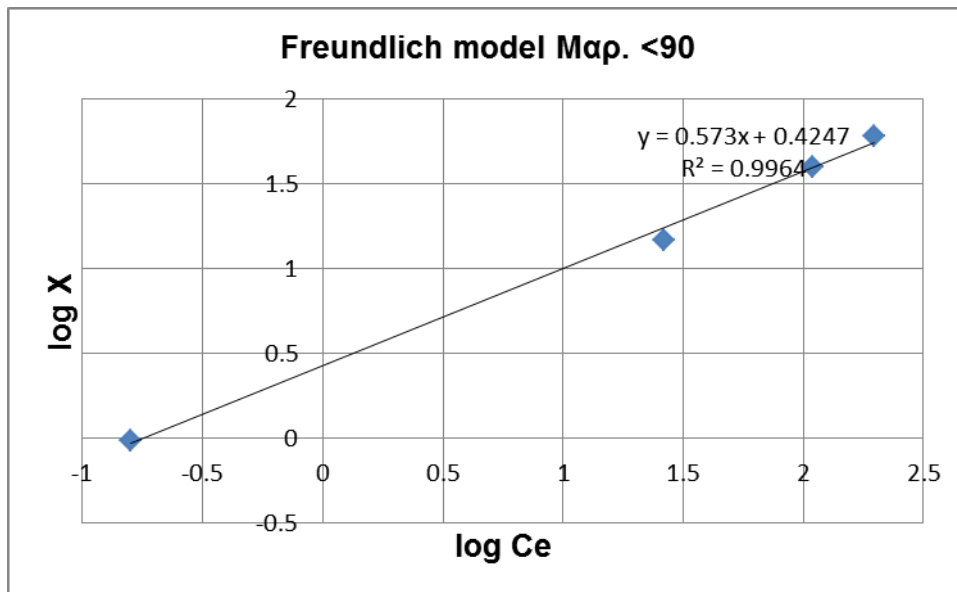


Σχήμα 6.13 Langmuir model μάρμαρο 315µm-1mm

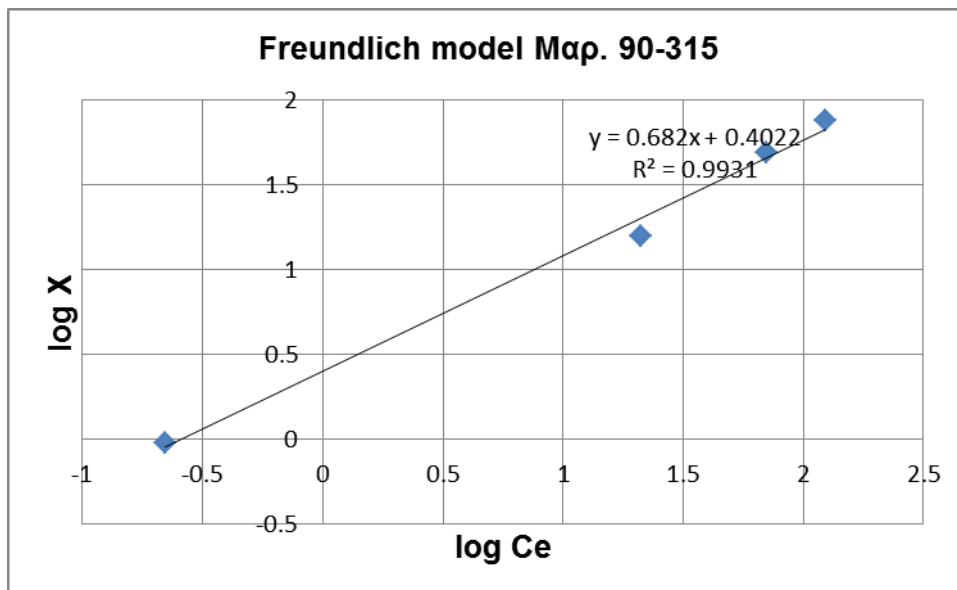


Σχήμα 6.14 Langmuir model μάρμαρο 1mm-4mm

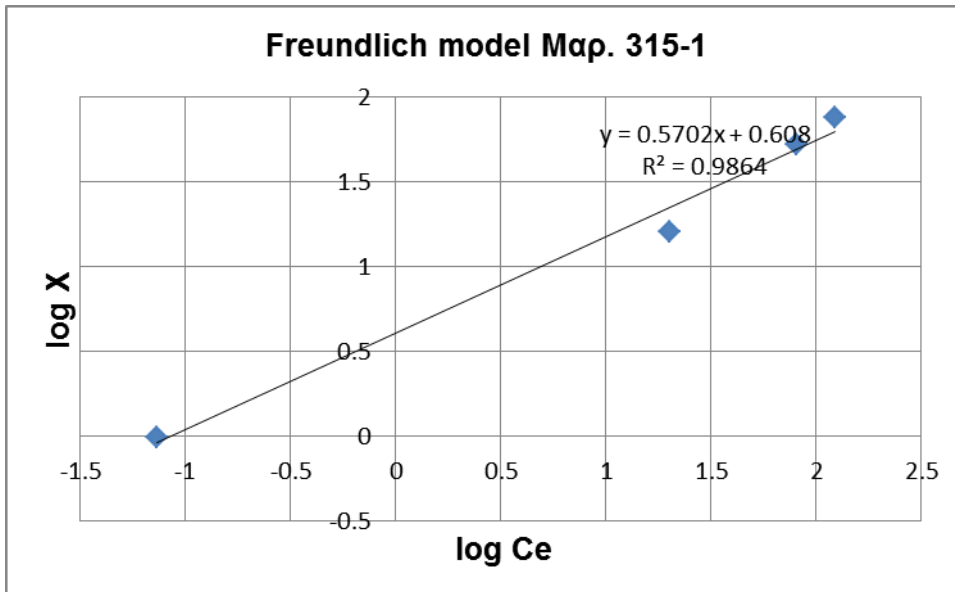
Μοντέλο Freundlich για Μάρμαρο



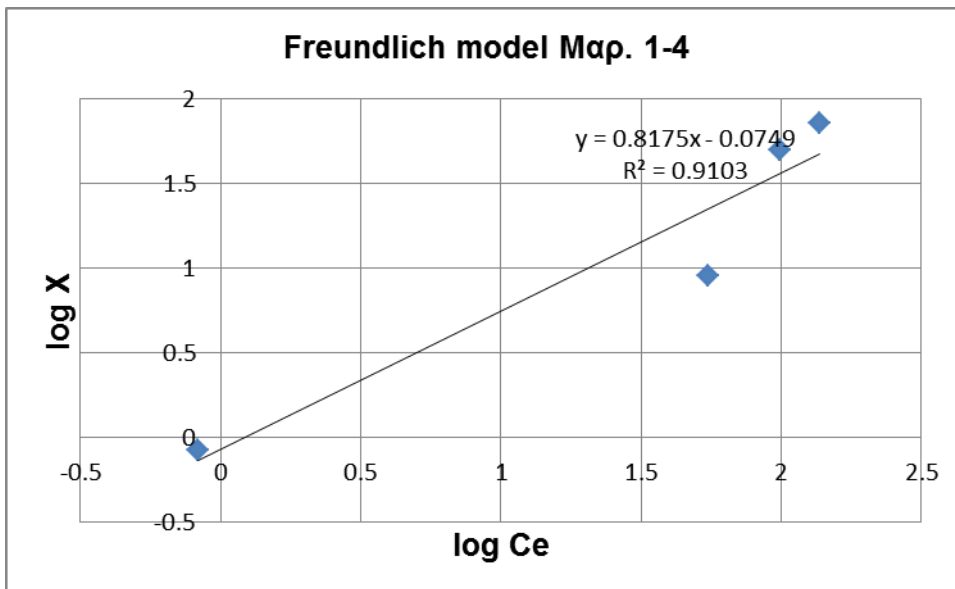
Σχήμα 6.15 Freundlich model μάρμαρο <90μm



Σχήμα 6.16 Freundlich model μάρμαρο 90μm-315μm



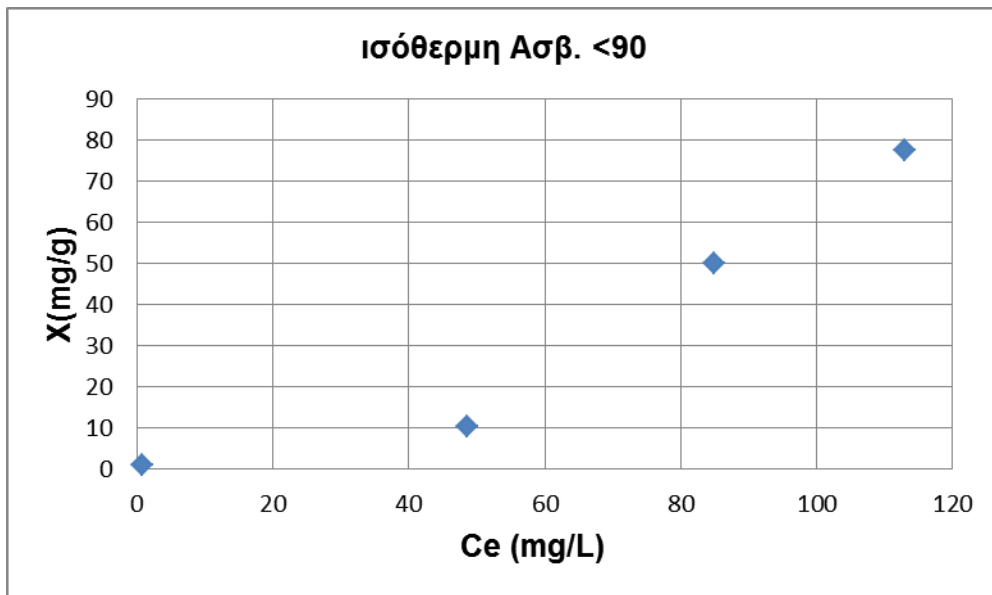
Σχήμα 6.17 Freundlich model μάρμαρο 315μm-1mm



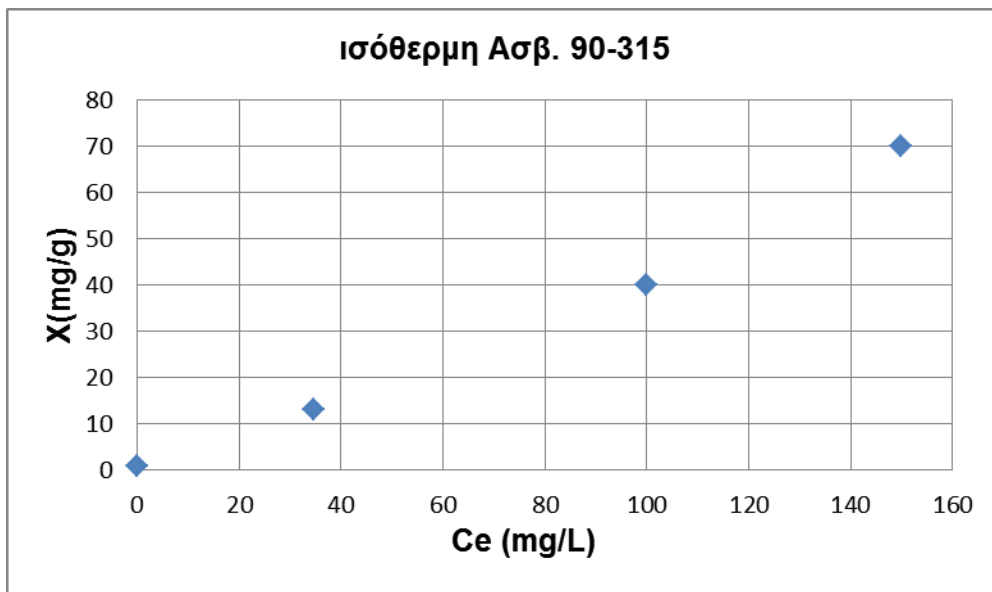
Σχήμα 6.18 Freundlich model μάρμαρο 1mm-4mm

Ασβεστόλιθος		Ce		X		1/Ce		log x		log Ce	
Αριθμός πειρ.	κακομετρία υλικού	Τελική ποσότητα Zn κατά την ισοροπία (mg/L)	Τελεωμένη ποσότητα Zn ανα γραμμάριο υλικού (mg/g)	1/X	1/Ce	log x	log Ce				
1	<90nm	0.679	0.8642	1.1571396	1.4727541	-0.063386	-0.16813				
2	90nm-315nm	0.071	0.9858	1.0144045	14.084507	-0.006211	-1.148742				
3	315nm-1mm	0.098	0.9804	1.0199918	10.204082	-0.008597	-1.008774				
4	1mm - 4mm	0.392	0.9216	1.0850694	2.5510204	-0.035458	-0.406714				
5	<90nm	48.5	10.3	0.0970874	0.0206186	1.0128372	1.6857417				
6	90nm-315nm	34.75	13.05	0.0766284	0.028777	1.1156105	1.5409548				
7	315nm-1mm	35.5	12.9	0.0775194	0.028169	1.1105897	1.5502284				
8	1mm - 4mm	26.25	14.75	0.0677966	0.0380952	1.168792	1.4191293				
9	<90nm	85	50	0.02	0.0117647	1.69897	1.9294189				
10	90nm-315nm	100	40	0.025	0.01	1.60206	2				
11	315nm-1mm	120	45	0.0222222	0.0083333	1.6532125	2.0791812				
12	1mm - 4mm	118	43	0.0232558	0.0084746	1.6334685	2.071882				
13	<90nm	113	77.4	0.0129199	0.0088496	1.888741	2.0530784				
14	90nm-315nm	149.75	70.05	0.0142755	0.0066778	1.8454081	2.1753668				
15	315nm-1mm	187	62.6	0.0159744	0.0053476	1.7965743	2.2718416				
16	1mm - 4mm	150.25	69.95	0.0142959	0.0066556	1.8447877	2.1768145				

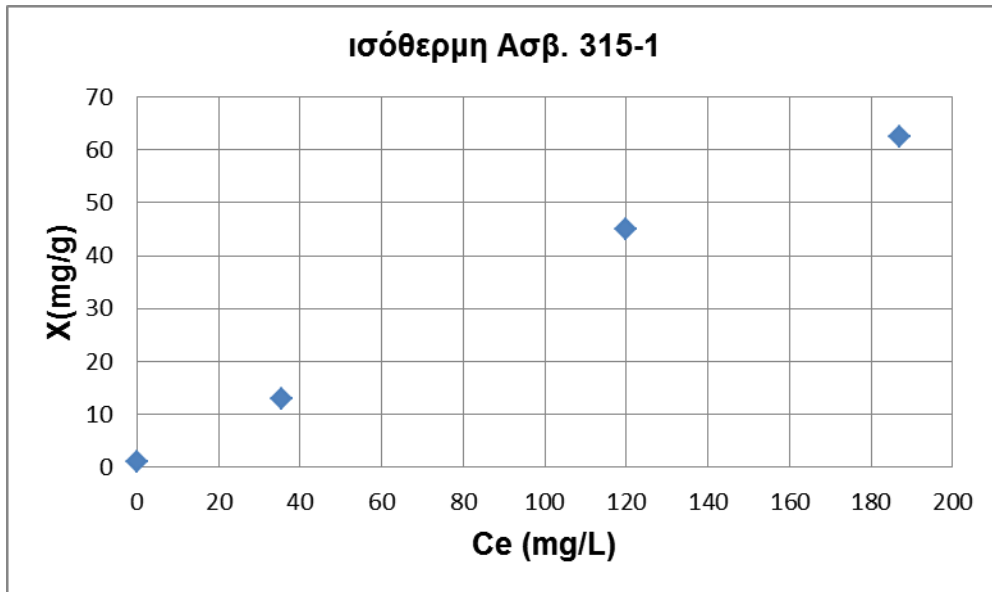
Ισόθερμες ασβεστόλιθου



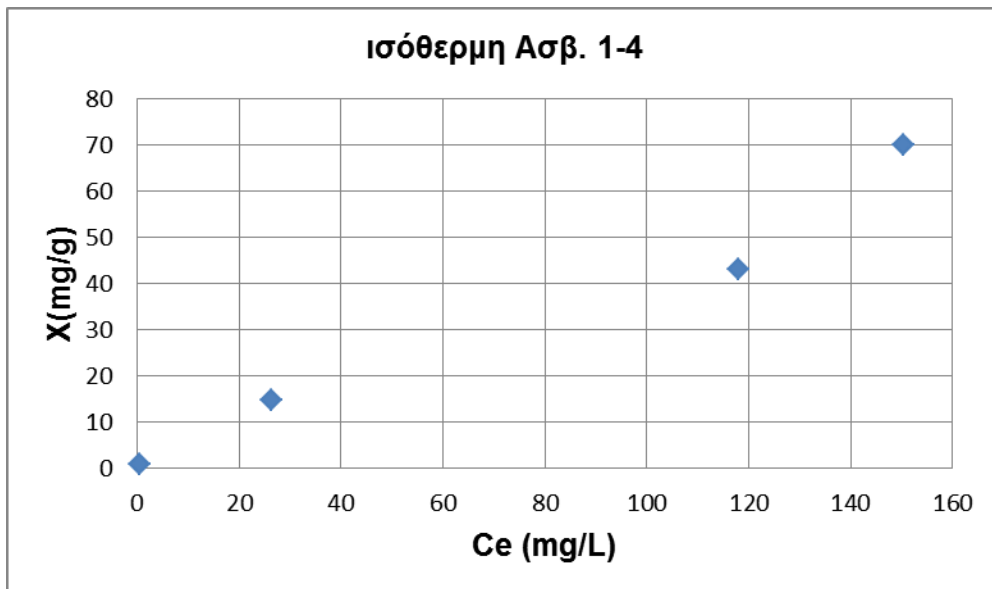
Σχήμα 6.19 Ισόθερμη καμπύλη ασβεστόλιθου <math><90\mu\text{m}</math>



Σχήμα 6.20 Ισόθερμη καμπύλη ασβεστόλιθου $90\mu\text{m}-315\mu\text{m}$

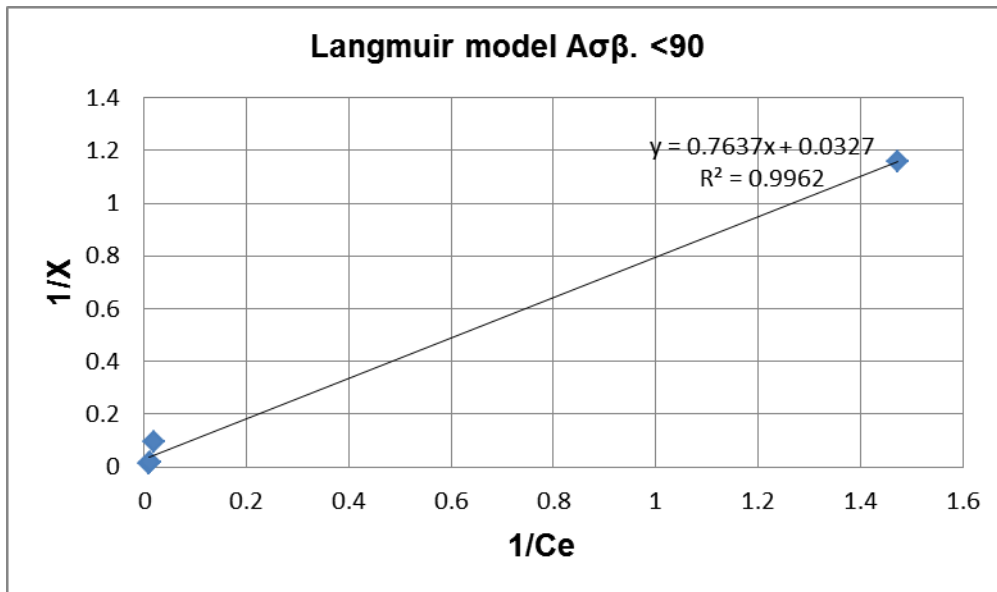


Σχήμα 6.21 Ισόθερμη καμπύλη ασβεστόλιθου 315µm-1mm

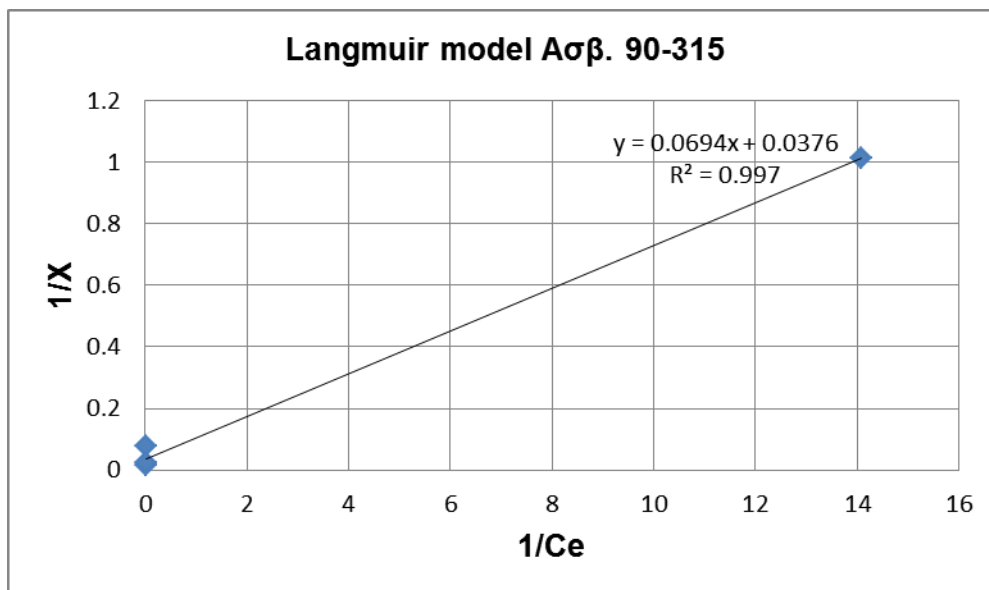


Σχήμα 6.22 Ισόθερμη καμπύλη ασβεστόλιθου 1mm-4mm

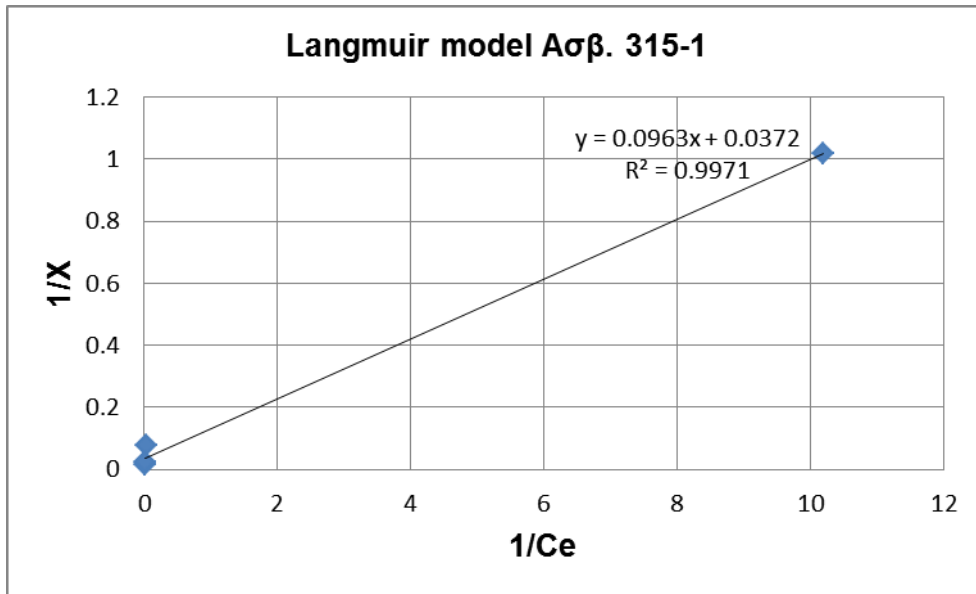
Μοντέλο Langmuir για Ασβεστόλιθο



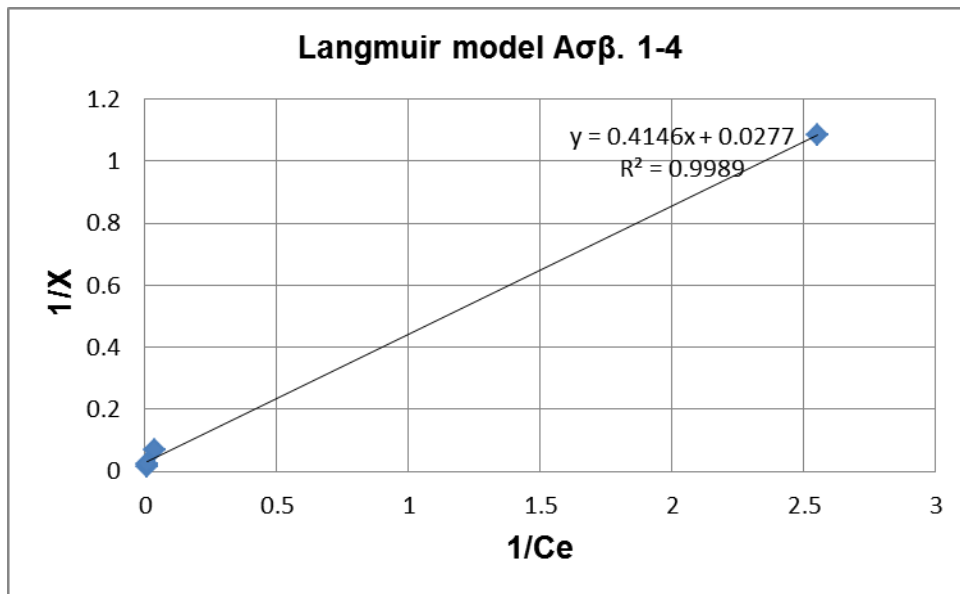
Σχήμα 6.23 Langmuir model ασβεστόλιθου <90 μ m



Σχήμα 6.24 Langmuir model ασβεστόλιθου 90 μ m-315 μ m

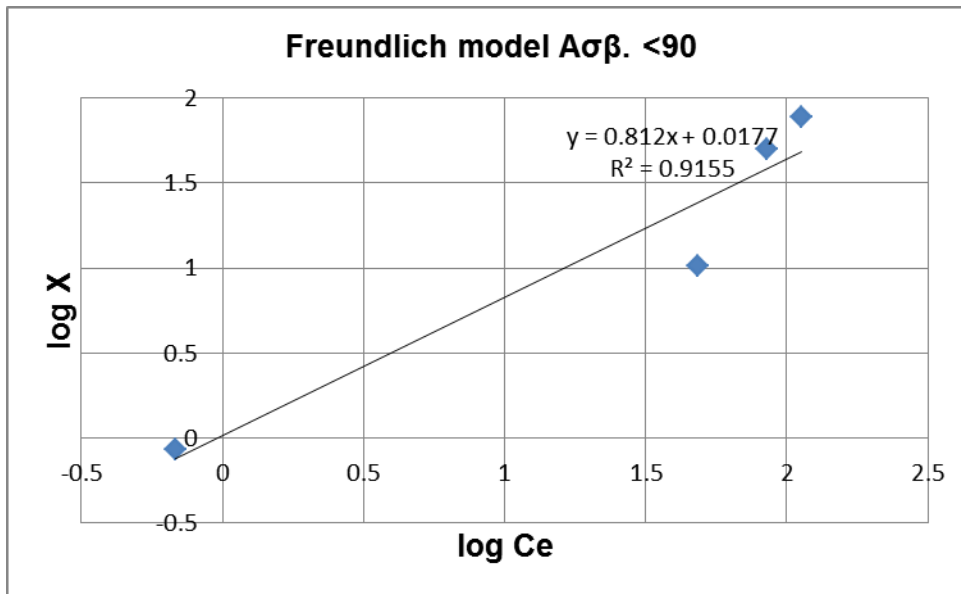


Σχήμα 6.25 Langmuir model ασβεστόλιθου 315μm-1mm

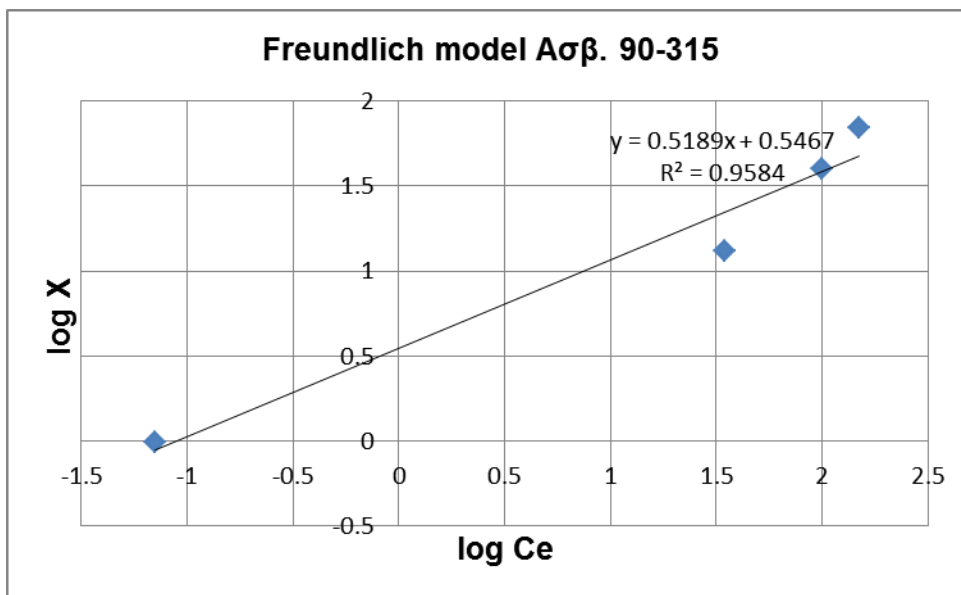


Σχήμα 6.26 Langmuir model ασβεστόλιθου 1mm-4mm

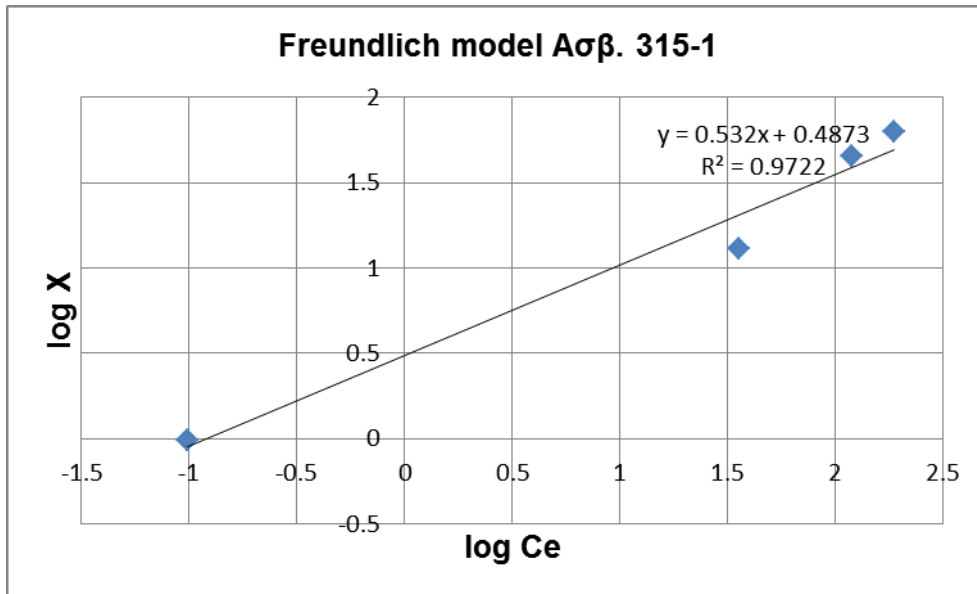
Μοντέλο Freundlich για Ασβεστόλιθο



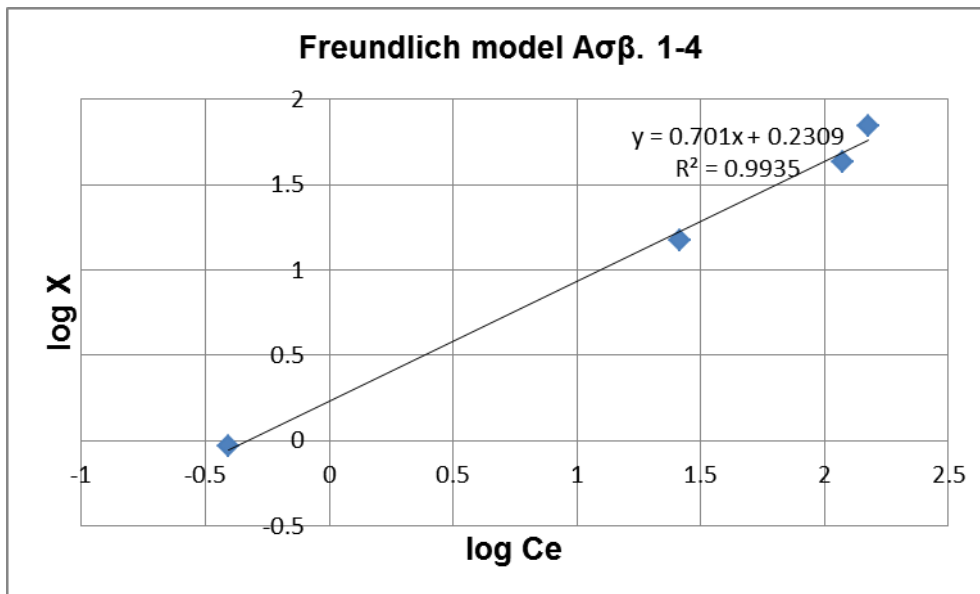
Σχήμα 6.27 Freundlich model ασβεστόλιθου $<90\mu\text{m}$



Σχήμα 6.28 Freundlich model ασβεστόλιθου $90\mu\text{m}-315\mu\text{m}$



Σχήμα 6.29 Freundlich model ασβεστόλιθου 315µm-1mm



Σχήμα 6.30 Freundlich model ασβεστόλιθου 1mm-4mm

6.6. Συμπεράσματα

Όπως μπορεί να εξαγεί, η συγκέντρωση των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, το μέγεθος των κόκκων, το πορώδες και η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων φαίνεται να έπαιξαν σημαντικό ρόλο στον μηχανισμό κατακράτησης. Όσον αφορά τις αναδεύσεις που έγιναν σε χαμηλή συγκέντρωση ιόντων (Zn^{2+}), η συμπεριφορά των υλικών ήταν ισχυρά εξαρτημένη από το pH του διαλύματος. Όπως αναφέρεται και από τον T. Shahwan et al., εξαιτίας του αρχικού pH των διαλυμάτων, το οποίο μετρήθηκε από 6 με 6.5, η σύσταση του διαλύματος ψευδαργύρου αποτελείται από δισθενή ιόντα (Zn^{2+}) και σε αυτή την περίπτωση, το μέγεθος του μεσοπορώδους και του μικροπορώδους του ορυκτού, όπως και η ιοντική ακτίνα του στοιχείου παίζουν σημαντικότερο ρόλο στον μηχανισμό. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων, αυτό παύει να ισχύει, ιδιαίτερα υπό την παρουσία φωσφορικών αλάτων, όπου στη δεδομένη περίπτωση, παρατηρήθηκαν φωσφορικά άλατα ψευδαργύρου από την σάρωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Στις συγκεντρώσεις που έλαβαν μέρος οι αναδεύσεις, το pH δεν ξεπέρασε την τιμή του 7.5 και άρα δεν ευνοήθηκε ο σχηματισμός hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$). Από τις σαρώσεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα ιόντα Zn^{2+} έχουν επισυνάπτει στην επιφάνεια των υλικών.

Σχετικά με τα διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης (5mg/L), τα κοκκομετρικά κλάσματα του μαρμάρου με μικρή διάμετρο (<1mm) παρουσίασαν μια σημαντική απορροφητικότητα Zn^{2+} , αλλά μόνο το κλάσμα από 1mm - 315μm έδειξε να είναι ανεξάρτητο του χρόνου και αποτελεί έτσι την καλύτερη ίσως επιλογή. Από την άλλη, ο ασβεστόλιθος, ο οποίος συνδέεται συνήθως και με άλλα συστατικά του εδάφους, φαίνεται να συμπεριφέρεται παρόμοια, συναρτήσει των δυο μεσαίων του κλασμάτων. Ο χρόνος των 120 λεπτών δείχνει να είναι ο βέλτιστος για όλα τα μεγέθη και για τα δυο υλικά. Σε γενικές γραμμές, το μάρμαρο δείχνει να είναι πιο προσροφητικό από τον ασβεστόλιθο, ωστόσο, θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν και οι εκπλυσιμότητες των δειγμάτων, για να προκύψει μια πληρέστερη εικόνα σχετικά με το ποιό υλικό συμπεριφέρεται καλύτερα.

7. Εκπλυσιμότητα

Όλα ανεξαρτήτως τα δείγματα, μετά την προσρόφηση μεταλλοιδόντων, πέρασαν διαδικασίας έκπλυσης υπό μηχανική κυλινδρική ανάδευση (EN 12497-2), για να διαπιστωθεί εάν η προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη και σε τι βαθμό. Συγκεκριμένα, 1 gr κάθε υλικού αναδεύτηκε με 100 ml νερού για 4 ώρες, τηρώντας έτσι τις αναλογίες της πρότυπης διαδικασίας έκπλυσης (1kg σε 10L). Έπειτα, όλα τα υδατικά διαλύματα εξετάστηκαν για την περιεκτικότητά τους σε ιόντα ψευδαργύρου με την ίδια μέθοδο Ατομικής Απορρόφησης που χρησιμοποιήθηκε και νωρίτερα. Το κατά πόσο αντιστρεπτή είναι η προσρόφηση χρησιμεύει στην εξήγηση του μηχανισμού, αλλά συγχρόνως συμβάλλει στο να προσομοιωθούν οι πραγματικές συνθήκες, για τις οποίες προορίζονται τα υλικά. Είναι αυτονόητο ότι για χρήση των υλικών ως υποστρώματα σε χωματερές ή ως υλικά απομάκρυνσης υγρών αποβλήτων, δεν αρκεί η ποσοστιαία απορροφητικότητα τους, αλλά και η μη αντιστρεψιμότητα.

7.1. Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των εκπλύσεων ανά υλικό, σύμφωνα με την αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων ψευδαργύρου που ήρθαν σε επαφή μαζί τους, παρουσιάζονται παρακάτω:

Εκπλυσιμότητα	Χρόνος Αναδ.	Εκπλ./γρ	% Εκπλ.	
Μάρμαρο - Zn 5mg/L	<90μm	20min	0.111	13.95
		60min	0.070	8.23
		120min	0.096	9.91
	90μm-315μm	20min	0.138	26.03
		60min	0.109	12.90
		120min	0.107	11.19
	315μm-1mm	20min	0.097	10.25
		60min	0.092	9.44
		120min	0.112	11.36
	1mm-4mm	20min	0.144	18.37
		60min	0.098	12.06
		120min	0.147	17.63
Όλα τα κλ.	60min	0.046	4.65	

Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα εκπλυσιμότητας Μάρμαρο – Zn 5mg/l

Εκπλυσιμότητα	Χρόνος Αναδ.	Εκπλ./γρ	% Εκπλ.	
Μάρμαρο - Zn 100mg/L	<90μm	20min	0.096	0.96
		60min	0.055	0.42
		120min	0.105	0.71
	90μm-315μm	20min	0.071	3.22
		60min	0.13	0.82
		120min	0.137	0.86
	315μm-1mm	20min	0.134	2.76
		60min	0.121	1.01

		120min	0.099	0.61
	1mm-4mm	20min	0.1	2.29
		60min	0.111	1.09
		120min	0.11	1.21
	Όλα τα κλ.	60min	0.098	0.68

Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα εκπλυσιμότητας Μάρμαρο – Zn 100mg/l

Εκπλυσιμότητα	Χρόνος Αναδ.	Εκπλ./γρ	% Εκπλ.	
Μάρμαρο - Zn 500mg/L	<90μm	20min	0.13	0.43
		60min	0.272	0.60
		120min	0.166	0.27
90μm-315μm	20min	0.665	3.25	
	60min	0.21	0.33	
	120min	0.135	0.17	
315μm-1mm	20min	0.219	1.02	
	60min	0.096	0.13	
	120min	0.11	0.14	
1mm-4mm	20min	0.16	1.02	
	60min	0.327	1.99	
	120min	0.093	0.12	
Όλα τα κλ.	60min	0.193	0.32	

Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα εκπλυσιμότητας Μάρμαρο – Zn 500mg/l

Εκπλυσιμότητα	Χρόνος Αναδ.	Εκπλ./γρ	% Εκπλ.	
Ασβεστόλιθος Zn 5mg/L	<90μm	20min	0.087	25.29
		60min	0.099	
		120min	0.096	11.10
90μm-315μm	20min	0.100	10.32	
	60min	0.105	10.76	
	120min	0.119	12.07	
315μm-1mm	20min	0.100	11.41	
	60min	0.112	12.05	
	120min	0.132	13.46	
1mm-4mm	20min	0.108	33.54	
	60min	0.087	11.04	
	120min	0.058	6.29	
Όλα τα κλ.	60min	0.126	12.81	

Πίνακας 7.4: Αποτελέσματα εκπλυσιμότητας Ασβεστόλιθος – Zn 5mg/l

Εκπλυσιμότητα	Χρόνος Αναδ.	Εκπλ./γρ	% Εκπλ.	
Ασβεστόλιθος Zn- 100mg/L	<90μm	20min	0.093	0.77
		60min	0.098	0.76
		120min	0.169	1.64
90μm-315μm	20min	0.084	0.77	
	60min	0.094	0.88	
	120min	0.119	0.91	
315μm-1mm	20min	0.105	1.40	
	60min	0.054	0.54	
	120min	0.119	0.92	

	1mm-4mm	20min	0.113	11.89
		60min	0.09	0.74
		120min	0.086	0.58
	Όλα τα κλ.	60min	0.091	0.60

Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα εκπλυσιμότητας Ασβεστόλιθος – Zn 100mg/l

Εκπλυσιμότητα	Χρόνος Αναδ.	Εκπλ./γρ	% Εκπλ.	
Ασβεστόλιθος	<90μm	20min	0.493	1.43
Zn- 500mg/L		60min	0.121	0.31
		120min	0.065	0.08
	90μm-315μm	20min	0.063	0.17
		60min	0.094	0.22
		120min	0.358	0.51
	315μm-1mm	20min	0.146	0.38
		60min	0.12	0.21
		120min	0.065	0.10
	1mm-4mm	20min	0.144	0.66
		60min	0.212	0.46
		120min	0.189	0.27
	Όλα τα κλ.	60min	0.111	0.15

Πίνακας 7.6: Αποτελέσματα εκπλυσιμότητας Ασβεστόλιθος – Zn 500mg/l

7.2. Συμπεράσματα

Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος, μειώνονται τα ποσοστά εκπλυσιμότητας. Ακόμη πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα, τα οποία εμφάνισαν καλύτερη προσροφητικότητα, παρουσιάζουν χαμηλότερα ποσοστά εκπλυσιμότητας. Επιπλέον, στο μάρμαρο ξεχωρίζει το γεγονός ότι όσο περισσότερο χρόνο τα υλικά ήρθαν σε επαφή με τα διαλύματα του ψευδαργύρου, τόσο μικρότερα ήταν και τα ποσοστά αποβολής του ψευδαργύρου. Μελετώντας τα ποσοστά κατακράτησης σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του Zn^{2+} , τα πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα παραμένουν στα μεγαλύτερα κλάσματα. Σε αυτό συμβάλλει όχι μόνο το πορώδες, αλλά και η ειδική επιφάνεια της αντίδρασης, στην οποία επικάθονται ιόντα ψευδαργύρου.

8. Συνοπτικά σχόλια

Η αξιοποίηση των απορριμμάτων κατεργασίας ορυκτών, όπως το μάρμαρο και ο ασβεστόλιθος καθώς και τα διάφορα απόβλητα που σχετίζονται με αυτά, λόγω χάρη τα απόβλητα των κατεδαφίσεων, πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν, εξαιτίας του σχετικά χαμηλού τους κόστους και της διαθεσιμότητάς τους για περαιτέρω εκμετάλλευση. Οι χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις δεσμεύουν και υποχρεώνουν την αξιοποίηση των υλικών αυτών με τη μικρότερη δυνατή διαδικασία προεπεξεργασίας αλλά και με τη υψηλότερη απόδοση. Η αυξημένη συγκέντρωση μετάλλων σε υγρά απόβλητα αποτελεί ήδη έναν λόγο ανησυχίας συναρτήσει της αντιμετώπισής τους, ιδιαίτερα λόγω τοξικότητας. Η μελέτη των δυο ορυκτών είχε ως αποτέλεσμα το ότι και τα δυο υλικά, τόσο το μάρμαρο όσο και ο ασβεστόλιθος, μπορούν να πετύχουν σημαντικές μειώσεις στη συγκέντρωση ιόντων ψευδαργύρου σε υδάτινο περιβάλλον. Είναι προφανές ότι το μέγεθος των σωματιδίων τους, οι συγκεντρώσεις των τοξικών διαλυμάτων και το pH είναι καθοριστικοί παράγοντες για την κατακράτηση των ιόντων ψευδαργύρου. Το μάρμαρο διαθέτει μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα για τα ιόντα σε σχέση με τον ασβεστόλιθο σε ουδέτερα μέσα και χαμηλές συγκεντρώσεις, με βασικό μηχανισμό την επικάλυψη ιόντων ψευδαργύρου στην επιφάνειά του. Όσο αυξάνεται δε η συγκέντρωση, αυξάνεται και ο σχηματισμός συνδυασμών ψευδαργύρου στην επιφάνεια του ασβεστόλιθου μέσω καθίζησης.

Παρόλα αυτά η συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, αν και ακριβής, κρίνεται ανεπαρκής για να προβλέψει την, σε πραγματικές συνθήκες, αλληλεπίδραση μαρμάρου και ασβεστόλιθου με διαλύματα βαρέων μετάλλων (λόγου χάρη ως υποστρώματα σε μια χωματερή). Λογική προέκταση της έρευνας πρέπει να είναι η εξέταση της προσρόφησης αντιστοιχών διαλυμάτων βαρέων μετάλλων όπως αυτά που χρησιμοποιήθηκαν, ίσως και μιγμάτων, σε συστήματα κλίνης αποτελούμενα από τις καλύτερες κοκκομετρίες των ορυκτών. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αντιστοιχούν σε καθαρά πειραματικές συνθήκες και αποτελούν την βάση μιας μεγαλύτερης έρευνας, πιο γενικής, που εξετάζει περισσότερα βαρέα μέταλλα καθώς και περισσότερα πετρώματα.

9. Βιβλιογραφία

Ξένη βιβλιογραφία

- Alvarez-Ayuso E, Garcia-Sanchez A., 2003. *Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc*, Science of the Total Environment Vol.305, pp. 1–12
- Astilleros J.M., Ferná ndez-Dí az L., Pina C.M.,2006. *The morphology of calcite crystals grown in a porous medium doped with divalent cations*, Chemical Geology, Vol.225, pp.314-321
- Badora A., Furrer G, Grunwald A., Schulin R., 1998. *Immobilization of zinc and cadmium in polluted soils by polynuclear Al-13 and almontmorillonite*, Journal of Soil Contamination, Vol.7, pp.573–588
- Chen Z.S., Lee G.J, Liu J.C, 2000. *The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils*. Chemosphere, Vol.41, pp.235–242
- Cheng L, Sturchio N.C., Woicik J.C., Kemner K.M, Lyman P.F. Bedzyk M.J, 1998. Surface Science, Vol.415, L976.
- Christidis g., Triantafyllou G. & Markopoulos T. 2001. *Evaluation of an Upper Cretaceous limestone from area of Arta for lime production* .Bull. Geol. Soc. Greece, 34/3 1169-1175
- Clemens S 2001. *Moleccular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis*. Planta 212: 475-486
- Davis J. A., Fuller, C. C. and Cook A. D. (1987) *A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd*+ and subsequent solid solution formation*. Geochimica et Cosmochimica Acta Vol51, l6, pp. 1477–1490
- El-Korashy S. A. (2003) *Studies on divalent ion uptake of transition metal cations by calcite through crystallization and cation exchange process*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE Vol.38, N.8, pp1709-1719
- Fuller C. C. and Davis J. A. (1987) *Processes and kinetics of Cd*+ sorption by a caicareous aquifer sand*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.51, pp.1491-502
- Garcia-Sanchez A., Alastuey A., Querol X., 1999. *Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils*, Science of the Total Environment Groundwater. Vol.242, pp. 179–188.
- Harben P. 2002. *The Industrial Minerals handyBook*. A guide to markets, specifications & prices, 4th ed. Ind. Miner. Inform., Surrey, UK, 412pp

Kantiranis N., Tsirambides A., Filippidis A. & Christaras B 1999 *Technological characteristics of the calcined limestones from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece*. Materials & Structures, 32, 546-551

Kasassi, P. Rakimbei, A. Karagiannidis, A. Zabaniotou, K. Tsiouvaras, A. Nastis, K. Tzafeiropoulou, 2008 *Soil contamination by heavy metals: Measurements from a closed unlined landfill*. Bioresource Technology 99 (2008) 8578–8584

Labrakis D. 2004. Greek lime. *A bright future ahead*

Liu W., Yang Y.S., Li P.J, et al., 2009. *Risk assessment of cadmium-contaminated soil on plant DNA damage using RAPD and physiological indices*

Montilla I, Parra M.A., Torrent J., 2003. Plant and Soil Vol.257, pp.227

Morse J. W., 1986. *The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters*, An overview. Marine Chemistry, Vol.20, pp.91- 112

Peng J.F., Song Y.H., Yuan P, et al., 2009. *The remediation of heavy metals contaminated sediment Journal of Hazardous Materials*, Vol.161, pp.633–640.

Reeder R.J., Lamble G.M., 1999. Northrup P.A., *American Mineralogist Journal of Sedimentary Petrology*, Vol.56, pp. 237-247

Schnoor, J.L. 2002. *Technology Evaluation Report: Phytoremediation of Soil*

Silva E., Roldan P.S, 2009. *Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry*, Journal of Hazardous Materials, Vol.161, pp.142–147

Sunarso J, S Ismadji, 2009. *Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: a review*

Tsirambides A. 2001. *Industrial applications of the dolomite from Potamia, Thassos island, n Aegean Sea, Greece*. Materials & Structures, 34, 110-113

Zachara J. M., Kittrick J. A., and Harsh J. B. (1988) *The mechanism of Zn²⁺ adsorption on calcite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.52, pp.2281-2291

Zachara J. M., Cowan E., and Resch T. (1990). Metal cation/anion adsorption on calcium carbonate: *Implications to metal ion concentrations in groundwater*. Geochimica et Cosmochimica Acta Vol. 55, pp. 1549-1562

Zenk MH 1996. *Heavy metal detoxification in higher plants - a review*. Gene 179: 21-30

Ελληνική βιβλιογραφία

Καλιαμπάκος Δ. 2000, *Η αξιοποίηση των στείρων του μαρμάρου*. Πρακτ. 2οθ Πανελλ. Συν. «το ελληνικο μαρμαρο», Τμημα γεωλογιας ΑΠΘ-ΔΕΘ

Καντηράνης Ν. 2001, *Μελέτη ασβεστοποίησης των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων Άγιο Παντελεήμονα Φλώρινας*. Διατριβη ειδικυσης, Αριστοτελειο Παν/μιο, Θεσσαλονικη, 196σ

Λασκαρίδης Κ. 1989. *Εξέταση λευκών ελληνικών ασβεστόλιθων και δολομιτών για τη χρήση τους στη βιομηχανία*. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ 23/2 295-304

Λασκαρίδης 1996 *Ποιοτικη αξιολόγηση λευκών ανθρακικών της Μακεδονίας για βιομηχανικές χρήσεις*. Ορυκτος Πλουτος, 100, 45-54

Λασκαρίδης 2000, *Αξιοποίηση στείρων μαρμάρων Τρανοβάλτου Κοζάνης για χρήση τους στη βιομηχανία ως πληρωτικών υλικών*. Πρακτ 1^{ου} Συν. Επιτρ. Οικ. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. Κοζανη 288-298

Νταγκουνάκη Κ., Κασώλη-Φουρανάκη Α., Τσιραμπίδης Α. & Σικαλίδης Κ. 2004. *Ανθρακικοί σχηματισμοί της ευρύτερης περιοχής της Κοζάνης και δυνατότητα αξιοποίησης τους στην υαλουργία* . Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 36/1 34-42

Παναγόπουλος Κ. Καλιαμπάκος Δ. & Ραζής Ι. 1991, *Τα πληρωτικά και οι χρήσεις τους*. Ορυκτος πλουτος, 72, 17-25

Τσιραμπίδης Α 1996 *Προσδιορισμός προέλευσης Ελληνικών λευκών μαρμάρων με ισοτοπική ανάλυση οξυγόνου και ανθρακα*. Univ. Studio Press, Θεσσαλονίκη, 187σ

Τσιραμπιδης Α. 2001. *Σύσταση, ποιότητα και επιλογή μαρμάρων και άλλων διακοσμητικών πετρωμάτων*.

Τσιραμπιδης Α. 2005. *Ο Ορυκτός πλούτος της Ελλάδος* .

Χατζηπαναγής Ι. & Βουγιούκας Δ. 2005. *Τα μάρμαρα της Ανατολικής Μακεδονίας. Βασικοί παράγοντες που χαρακτηρίζουν την εμπορικότητα τους ως διακοσμητικών πετρωμάτων*. Ποιοτικες τιμες αποθέματα. Πρακτ. 2οθ Συν. Επιτρ. Οικ. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. (Ε.Γ.Ε), Θεσσαλονίκη, 387-396