

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ, ΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΜΕ ΤΙΤΛΟ
«ΔΥΝΑΜΙΚΗ, ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ
ΣΤΗΝ ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΑ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Πειραματική διερεύνηση της χρήσης των δολομιτικών σχηματισμών
της περιοχής Ερυθρών Βοιωτίας στη βελτίωση της ποιότητας υδάτων
με αυξημένη συγκέντρωση ιόντων νατρίου**

Νικόλαος Π. ΣΤΑΥΡΟΥ
Γεωλόγος

ΑΘΗΝΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2011

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Πειραματική διερεύνηση της χρήσης των δολομιτικών σχηματισμών της περιοχής
Ερυθρών Βοιωτίας στη βελτίωση της ποιότητας υδάτων με αυξημένη συγκέντρωση
ιόντων νατρίου

Νικόλαος Π. ΣΤΑΥΡΟΥ

A. M.: 28017

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

**ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΣ Απόστολος, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας &
Γεωπεριβάλλοντος Ε. Κ. Π. Α.**

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΣ Απόστολος, Αναπληρωτής Καθηγητής

2. ΑΡΓΥΡΑΚΗ Αριάδνη, Επίκουρη Καθηγήτρια

3. ΛΟΖΙΟΣ Στυλιανός, Επίκουρος Καθηγητής

Ημερομηνία εξέτασης: 13 Οκτωβρίου 2011

*Στην αγαπημένη μου γιαγιά Τασούλα
που με καμαρώνει πια από τον ουρανό...*

Περιεχόμενα

Περίληψη	5
Πρόλογος	7
Εισαγωγή	9
Ρύπανση	9
Ιονανταλλαγή	12
Ισορροπίες ιονανταλλαγής	14
Συντελεστής κατανομής	17
Κινητική ιονανταλλαγής	17
Τύποι ιονανταλλακτών	18
Σκοπός της μελέτης	21
Δολομίτης	23
Το ορυκτό	23
Το πέτρωμα	26
Χρήσεις	28
Οικονομικά στοιχεία	29
Ανασκόπηση ερευνών	33
Γεωγραφική θέση και γεωλογία της περιοχής μελέτης	39
Συλλογή, προετοιμασία και προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων	50
Πειραματική διαδικασία	54
Αποτελέσματα	58
Ερμηνεία αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα	81
Βιβλιογραφία	88

Περίληψη

Η παρούσα μελέτη, αναζητώντας νέες λύσεις για την αντιμετώπιση δύο συχνών ρυπαντών, των ιόντων νατρίου και βαρέων μετάλλων, διερευνά την αλληλεπίδραση μεταξύ κόκκων δολομίτη από τις Ερυθρές Βοιωτίας, με μεγέθη 0,5 – 2 mm, 0,25 – 0,5 mm, 0,063 – 0,25 mm, <0,063 mm, και α) υδατικών διαλυμάτων με αυξημένη συγκέντρωση ιόντων νατρίου (0,16 g/L, 0,82 g/L, 1,42 g/L και 30,5 g/L NaCl), β) διαλύματος όξινης απορροής μεταλλείου (από λυσίμετρο θειούχου σωρού στη θέση Καβοδόκανος Λαυρίου Αττικής). Έλαβαν χώρα μετρήσεις pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας και προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των ιόντων Ca^{2+} , Mg^{2+} (ογκομετρήσεις), Na^+ (φλογοφωτομετρία), Cl^- (ογκομέτρηση και φασματοφωτομετρία) και Pb, Zn, Cu, Cd (φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα). Δε διαπιστώθηκε ιονανταλλακτική δράση των κόκκων δολομίτη μετά την επαφή με τα διαλύματα NaCl (οι συγκεντρώσεις Na^+ και Cl^- παρέμειναν αμετάβλητες ανεξάρτητα από το μέγεθος κόκκων του δολομίτη). Παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική αύξηση του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της συγκέντρωσης των ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} των διαλυμάτων NaCl, με τη μείωση του μεγέθους κόκκων, για ορισμένες συγκεντρώσεις κατά περίπτωση. Διατηρώντας το μέγεθος κόκκων του δολομίτη σταθερό, η αύξηση της συγκέντρωσης NaCl οδήγησε σε στατιστικά σημαντική αύξηση του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και των ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} , για ορισμένα μεγέθη κατά περίπτωση. Ο SAR ελαττώθηκε με μείωση του μεγέθους κόκκων δολομίτη και αυξήθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης NaCl. Τα ανωτέρω ευρήματα μπορούν να αποδοθούν στο φαινόμενο της διάλυσης του δολομίτη στα υδατικά διαλύματα, το οποίο ευνόησε η μείωση του μεγέθους κόκκων (αύξηση ειδικής επιφάνειας) και η αύξηση της συγκέντρωσης NaCl (αύξηση ιοντικής ισχύος). Τέλος, καταγράφηκε στατιστικά σημαντική αύξηση του pH των διαλυμάτων όξινης απορροής με μείωση του μεγέθους κόκκων και αύξηση της ποσότητας του χρησιμοποιούμενου δολομίτη. Ο δολομίτης δεν επηρέασε τη συγκέντρωση των ιόντων Pb, ενώ μείωσε εκείνες των ιόντων Zn, Cu και Cd, με ελάττωση του μεγέθους κόκκων και αύξηση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας.

Λέξεις – κλειδιά: δολομίτης, ιονανταλλαγή, νάτριο, βαρέα μέταλλα, ρύπανση

Abstract

The present study investigates the interaction between dolomite particles from Erythres, Viotia, Greece, having sizes of 0,5 – 2 mm, 0,25 – 0,5 mm, 0,063 – 0,25 mm, <0,063 mm, and a) aquatic solutions with increased sodium ion concentration (0,16 g/L, 0,82 g/L, 1,42 g/L και 30,5 g/L NaCl), b) acid mine drainage (from a sulphide pile lysimeter situated in Kavodokanos area, Lavrion, Attica, Greece). pH and electric conductivity measurements were carried out and Ca^{2+} , Mg^{2+} (titrations), Na^+ (flame photometry), Cl^- (titration and spectrophotometry) and Pb, Zn, Cu, Cd ion (atomic absorption spectroscopy with flame) concentrations were measured. No ion exchange between dolomite particles and NaCl solutions was detected (Na^+ and Cl^- ion concentrations remained invariable regardless of dolomite particle size). A statistically significant increment in NaCl solution pH, electric conductivity and Ca^{2+} and Mg^{2+} ion concentration was observed, in respect with a particle size reduction, in specific concentrations. When the dolomite particle size was kept stable, the increase of NaCl concentration lead to a statistically significant increase of pH, electric conductivity and Ca^{2+} and Mg^{2+} ion concentration, in specific particle sizes. SAR was reduced due to dolomite particle size reduction and increased due to NaCl concentration increment. The abovementioned findings can be attributed to dolomite dissolution in aquatic solutions, which was enhanced by the particle size reduction (specific surface increase) and NaCl concentration increase (ionic strength increase). Finally, a statistically significant increment in acid mine drainage pH was recorded due to particle size reduction and amount of dolomite increase. Dolomite did not influence Pb ion concentration, while it reduced Zn, Cu and Cd ion concentrations in respect with particle size reduction and amount used increase.

Keywords: dolomite, ion exchange, sodium, heavy metals, pollution

Πρόλογος

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής διατριβής μου ανατέθηκε από τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Αλεξόπουλο Απόστολο, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, με τίτλο «Δυναμική, Τεκτονική και Εφαρμοσμένη Γεωλογία με έμφαση στην Υδρογεωλογία».

Κεντρικός στόχος αυτής ήταν η διερεύνηση της αποτελεσματικότητας δολομίτη από τους δολομιτικούς σχηματισμούς των Ερυθρών Βοιωτίας στη βελτίωση της ποιότητας υδάτων με αυξημένη περιεκτικότητα σε Na. Ως δευτερεύον έργο, μελετήθηκε η επίδραση του δολομίτη αυτού σε διάλυμα όξινης απορροής από την περιοχή του Λαυρίου και η ικανότητά του να απομακρύνει βαρέα μέταλλα.

Η διατριβή διαιρείται σε επιμέρους κεφάλαια. Αρχικά παρατίθενται εισαγωγικά στοιχεία σχετικά με τη ρύπανση των υπογείων υδάτων, τις πηγές της, τους δυνητικούς ρυπαντές, τους μηχανισμούς αντιμετώπισης αυτής, με έμφαση στο φαινόμενο της ιονανταλλαγής, ενώ αναφέρονται επίσης και ουσίες που χρησιμοποιούνται ως μέσα ιονανταλλαγής. Ακολούθως, ορίζεται ο σκοπός της διατριβής και το εισαγωγικό κεφάλαιο κλείνει με την παρουσίαση των ιδιοτήτων και χρήσεων του δολομίτη, καθώς και οικονομικών στοιχείων για την εξόρυξη και εκμετάλλευσή του.

Στη συνέχεια, εκτίθεται μια ανασκόπηση των ερευνών σχετικά με τη χρήση του δολομίτη ως μέσο ρόφησης. Έπειτα, περιγράφεται η γεωγραφική και γεωλογική θέση της περιοχής μελέτης. Αυτήν διαδέχεται η σκιαγράφιση της πειραματικής διαδικασίας που εφαρμόστηκε, για να ακολουθήσει η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων. Η μελέτη ολοκληρώνεται με την ερμηνεία των αποτελεσμάτων και την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με την επίδραση του δολομίτη σε υδατικά διαλύματα NaCl και διαλύματα όξινης απορροής.

Τις θερμές ευχαριστίες μου θα ήθελα να εκφράσω προς τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. κ. Αλεξόπουλο Απόστολο, Αναπληρωτή Καθηγητή, επιβλέποντα της διατριβής, Λόζιο Στυλιανό, Επίκουρο Καθηγητή και Αργυράκη Αριάδνη, Επίκουρη Καθηγήτρια, για τις παρατηρήσεις και διορθώσεις τους κατά τη διάρκεια συγγραφής της

εργασίας. Οι δύο πρώτοι υπήρξαν δάσκαλοι και εμπνευστές κατά τη διάρκεια των σπουδών μου στο Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Ε. Κ. Π. Α.

Νιώθω βαθιά την ανάγκη να εξάρω το ρόλο της κας Αργυράκη, για την ανεκτίμητη συμβολή της στην ολοκλήρωση αυτής της διατριβής. Αποτέλεσε άριστο ιχνηλάτη στο δύσκολο μονοπάτι της εκπόνησης της παρούσας μελέτης. Δεν υπάρχει αμφιβολία πως όποιος συνεργάζεται ή θα συνεργαστεί στο μέλλον με την κα Αργυράκη, είναι πολύ τυχερός.

Πρόσθετα, είμαι πραγματικά ευγνώμων προς τον κ. Σκαρπέλη Νικόλαο, Καθηγητή, για το ειλικρινές και άμεσο ενδιαφέρον του στο στάδιο προετοιμασίας του υλικού και κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, τον κ. Στράτο Κελεπερτζή, Δρα Γεωλόγο, που ήταν πάντα εκεί όταν τον χρειαζόμουν για τα πειράματα, τον κ. Χρήστο Φίλη, Υποψήφιο Διδάκτορα Γεωλογίας, την κ. Ελισσάβητ Αργυροπούλου, φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, τις συναδέλφους Παναγιώτα Σταυριανάκου, τελειόφοιτη Τμήματος Χημείας Ε.Κ.Π.Α., Μαρία Κακογιάννη, Χημικό, Κατερίνα Χατζησταματίου, Χημικό MSc, καθώς και τις φίλες και συναδέλφους Βανέσα Καρυώτη, Γεωλόγο και Δανάη Αντιβάχη, Υποψήφια Διδάκτορα Γεωλογίας, για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν και τις χρήσιμες συμβουλές που παρείχαν ως την ολοκλήρωση της εργασίας.

Δεν πρέπει να λησμονήσω τους κ. κ. Δημήτρη Φραγκούλη, Παντελή και Δημήτρη, για την άψογη συνεργασία και την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχαν κατά τη θραύση και κοσκίνιση του υλικού στις εγκαταστάσεις της εταιρείας Τιτάν Α. Ε. στο Καμάρι Βοιωτίας.

Εξέχουσα θέση στο “Hall of Fame” της διατριβής αυτής κατέχει η Μάρω Ασούτη, Δρ. Χημικός, αποτελώντας αστείρευτη πηγή γνώσεων, εμπειρίας και ψυχολογικής υποστήριξης. Δεν αρκούν τα λόγια για να την ευχαριστήσω.

Κλείνοντας, ένα τεράστιο ευχαριστώ θέλω να εκφράσω στον πατέρα μου Παναγιώτη, τη μητέρα μου Μαρία και την αδερφή μου Νατάσα που με ανέχονται και με στηρίζουν όλα αυτά τα χρόνια στην κοπιαστική ανηφόρα προς την κορυφή της γνώσης.

Οκτώβριος 2011

Νίκος Σταύρου

Εισαγωγή

Νερό: μια έννοια τόσο κοινή στην καθημερινή ζωή του ανθρώπου ώστε να λησμονεί την ανεκτίμητη αξία του και να αγνοεί την απαιτούμενη προστασία του. Από τις πιο διαδεδομένες ουσίες στη Γη, δίνει σχήμα στα βουνά και τις ακτές, ρυθμίζει το παγκόσμιο κλίμα, κυβερνά τη ζωή των ανθρώπων και καθορίζει την ύπαρξή τους – το σώμα αποτελείται σε ποσοστό 75% από νερό, ενώ ο ανθρώπινος εγκέφαλος κατά το 85%.

Το νερό, πηγή και σύμβολο ζωής, αποτέλεσε από τα πανάρχαια χρόνια αντικείμενο λατρείας όλων των πρωτόγονων λαών. Όποιες και αν είναι οι πολιτισμικές τους δομές, το νερό συνιστά αστείρευτη πηγή δύναμης και ζωής: καθαρίζει, θεραπεύει, ανανεώνει και διασφαλίζει την αθανασία. Είναι το «ζων ύδωρ» ή το «αθάνατο νερό» της παγκόσμιας κοσμολογίας.

Η εξέλιξη, εντούτοις, της κοινωνίας, ο σύγχρονος τρόπος ζωής και ποικίλες βιομηχανικές, αγροτικές και άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, έχουν συμβάλει στη ρύπανση του πολύτιμου αυτού αγαθού και την υποβάθμιση της ποιότητάς του.

Ρύπανση

Ως ρύπανση (pollution) ορίζεται η εισαγωγή μη παραδεκτών ουσιών στο νερό, που είναι δυνατόν να προκαλέσουν ανεπιθύμητα φαινόμενα στην υγεία ή το περιβάλλον (Στουρνάρας, 1998).

Η ρύπανση περιορίζει τις χρήσεις του νερού και εγκυμονεί κινδύνους για τη δημόσια υγεία. Η ρύπανση των υπογείων νερών, σε αντίθεση με των επιφανειακών, είναι πολύ δύσκολο να εντοπισθεί και ακόμη δυσκολότερο να αντιμετωπισθεί, με αποτέλεσμα να διατηρείται για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Οι πηγές και οι αιτίες της ρύπανσης των υπογείων υδάτων συνδέονται στενά με τη χρήση του νερού από τον άνθρωπο. Διακρίνονται τέσσερις κύριες κατηγορίες πηγών και αιτίων (Λέκκας & Αλεξόπουλος, 1984):

- Δημόσιες (διαρροές υπονόμων, απόρριψη υγρών αποβλήτων, διάθεση στερεών αποβλήτων).

- Βιομηχανικές (απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων – νερού ψύξης, επικίνδυνων και τοξικών ουσιών, πετρελαίου).
- Αγροτικές (επιστρεφόμενες ροές άρδευσης, ζωικά περιττώματα, λιπάσματα και βελτιωτικά εδάφους, φυτοφάρμακα).
- Λοιπές (ροή σε μη στεγανούς αγωγούς, διαρροές από σωλήνες και βαλβίδες, πλύσιμο αεροσκαφών και αυτοκινήτων, ανατροπές οχημάτων που μεταφέρουν υγρά καύσιμα, αποθηκευμένα στερεά υλικά σε βιομηχανικές περιοχές, αγροτικές και εργοτάξια, μη στεγανοί βόθροι και διάφοροι νερόλακκοι, ρίψη αλατιού για την αποπαγοποίηση των αυτοκινητοδρόμων κατά τη διάρκεια του χειμώνα, διεύδυση θαλασσινού νερού σε παράκτιους υδροφορείς λόγω υπεράντλησης, κατακόρυφη επικοινωνία διαφορετικών υδροφορέων μέσω μη μονωμένων υδρογεωτρήσεων, ρυπασμένα επιφανειακά νερά που τροφοδοτούν υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες λόγω φυσικής διήθησης ή άντλησης πλησίον μολυσμένου ποταμού).

Οι πιθανοί ρυπαντές είναι πάρα πολλοί και διαιρούνται σε χημικούς, οργανικούς και ανόργανους, βιολογικούς (σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται ο όρος «μόλυνση») και ραδιενεργούς. Ενδεικτικά αναφέρονται οι ακόλουθοι (*Καλλέργης, 2000*):

- ☞ Χημικοί οργανικοί: απορρυπαντικά, οργανοφωσφορικά ζιζανιοκτόνα, φαινόλες, λιγνίτες, υδρογονάνθρακες.
- ☞ Χημικοί ανόργανοι: Al, NH₄, Sb, As, Ba, Be, HCO₃, B, Br, Cd, Ca, CO₃, Cl, Cr, Co, Cu, CN, F, OH, I, Fe, Li, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, NO₂, NO₃, N, O, PO₄, K, Se, Ag, SiO₂, Na, Sr, SO₄, S, SO₃, Sn, Ti, αιωρούμενα στερεά.
- ☞ Βιολογικοί: Κολοβακτηρίδια, κολοβακτηρίδια κοπράνων, στρεπτόκοκκοι κοπράνων.
- ☞ Ραδιενεργοί: ¹⁴⁰Ba, ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁴Ce, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ¹³¹I, ²³⁹Np, Ra, Th, ³H.

Η φύση όμως έχει φροντίσει για την ανάπτυξη μηχανισμών αδρανοποίησης ή εξουδετέρωσης των ρύπων. Η εμφάνιση των μηχανισμών αυτών συνδέεται με τις ιδιότητες του γεωλογικού μέσου, στο οποίο διοχετεύεται και καταλήγει ο ρύπος, με τις

ιδιότητες του υπογείου νερού και με τα χαρακτηριστικά του ίδιου του ρύπου. Μεταξύ των μηχανισμών αυτών σημειώνονται (Στουρνάρας, 1998):

- * Γεωχημικές διαδικασίες: ρόφηση, διάλυση, κατακρήμνιση, οξείδωση, αναγωγή.
- * Φυσικές διαδικασίες: διάχυση, επιβράδυνση, διήθηση.
- * Βιοχημικές διαδικασίες: οργανική αποδόμηση, κυτταρική σύνθεση.
- * Βιοφυσικές διαδικασίες: διήθηση και μεταφορά παθογόνων μικροοργανισμών.

Ο μηχανισμός της ρόφησης είναι από τους πλέον σημαντικούς. Αποτελεί σύνηθες φαινόμενο η ρόφηση (sorption) χημικών ουσιών που περιέχει το υπόγειο νερό, από τη στερεά φάση ενός υδροφορέα.

Ως ρόφηση ορίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης μιας χημικής ουσίας στη στερεά φάση, που οφείλεται στην ανταλλαγή μάζας ανάμεσα στο διάλυμα και τη στερεά φάση (Καλλέργης, 2000).

Υφίστανται τρεις τύποι ρόφησης:

- Η *προσρόφηση (adsorption)*, κατά την οποία η χημική ουσία προσκολλάται στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων.
- Η *απορρόφηση (absorption)*, κατά την οποία το χημικό συστατικό εισχωρεί στο εσωτερικό των στερεών σωματιδίων.
- Η *ιονανταλλαγή ή ιοντική ανταλλαγή (ion exchange)*, κατά την οποία ένα ιόν αντικαθίσταται από ένα άλλο στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων.

Ας θυμηθούμε σύντομα ορισμένα βασικά στοιχεία της θεωρίας της ιονανταλλαγής.

Ιονανταλλαγή

Η ιονανταλλαγή στην φύση, σε άμμους και εδάφη, ήταν γνωστή στους αρχαίους Έλληνες. Ο Αριστοτέλης, τον 4^ο αιώνα π. Χ., αναφέρει τη χρήση φίλτρων άμμου για τον καθαρισμό του θαλασσινού νερού και του ακάθαρτου πόσιμου νερού (*Nuffield Advanced Science, 1970*).

Ορισμένοι συγγραφείς υποστηρίζουν πως το δέντρο στο οποίο ο Μωσής έχυσε το «πικρό» νερό στη Marah, ώστε να το μετατρέψει σε «γλυκό», για να πιουν οι Ισραηλίτες, κατά τη διάρκεια του ταξιδιού τους στην άγρια φύση, λειτούργησε ως ιονανταλλάκτης, χάρη στην οξειδωμένη ομάδα κυτταρίνης.

Τον 19^ο αιώνα μ. Χ., η ιονανταλλαγή «ανακαλύφθηκε» ξανά ως «ανταλλαγή βάσεων» (base exchange), ενώ από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα έως και σήμερα, η μελέτη του φαινομένου έχει σημειώσει εντυπωσιακή πρόοδο.

Οι αντιδράσεις ιονανταλλαγής συνδέονται με πολλές διεργασίες στην φύση και τη βιομηχανία (*Tamura, 2004*). Η κατακράτηση θρεπτικών αλάτων από το έδαφος είναι μια γεωργική διεργασία, στην οποία φαινόμενα ιονανταλλαγής μελετήθηκαν επιστημονικά για πρώτη φορά: διαπιστώθηκε πως ιόντα αμμωνίου προσροφώνται στο έδαφος, απελευθερώνοντας ασβέστιο και άλλα κατιόντα, με σκοπό τη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας.

Η ρύπανση του εδάφους με επικίνδυνα ιόντα από τα απορρίμματα οφείλεται επίσης στην ιονανταλλαγή. Τα επίπεδα συγκέντρωσης των ιόντων των φυσικών νερών επηρεάζονται από την έκταση τέτοιων αντιδράσεων.

Στην επεξεργασία των κεραμικών, η συσσωμάτωση και η διασπορά κόνεων ακατέργαστου υλικού ελέγχονται από τα επιφανειακά φορτία των σωματιδίων που προκύπτουν από αντιδράσεις ιονανταλλαγής.

Στις ιατρικές εφαρμογές, η χρονικά ελεγχόμενη έγχυση των φαρμάκων επετεύχθη με την απελευθέρωση προσροφημένων φαρμάκων από ιονανταλλάκτες. Στην παραγωγή αντιβιοτικών και βιταμινών, ο διαχωρισμός και καθαρισμός πραγματοποιείται με ιονανταλλακτικές ρητίνες.

Η ανάκτηση χρήσιμων μετάλλων από χαμηλής ποιότητας μεταλλεύματα, η απομάκρυνση τοξικών ιόντων από υδατολύματα και η παραγωγή «υπερ-καθαρού» νερού

για το πλύσιμο δίσκων ημιαγωγών, μικρομηχανών και άλλων λεπτών υλικών, είναι τυπικά παραδείγματα βιομηχανικών εφαρμογών της ιονανταλλαγής. Στην ιοντική χρωματογραφία, τα ιόντα διαχωρίζονται από ένα μείγμα με ιονανταλλακτικές ρητίνες και προσδιορίζονται μεμονωμένα.

Η ιονανταλλαγή λαμβάνει χώρα κύρια στα κolloειδή σωματίδια. Αυτά εμφανίζουν, σε σχέση με την ειδική τους επιφάνεια, μεγάλο ηλεκτρικό φορτίο, το οποίο μπορεί να οφείλεται σε ατέλειες (π. χ. SiO_2) ή ιοντικές αντικαταστάσεις (π. χ. αργιλικά ορυκτά) εντός του κρυσταλλικού πλέγματος ή σε αντιδράσεις χημικής διάστασης στην επιφάνεια των σωματιδίων (Καλλέργης, 2000).

Το ηλεκτρικό φορτίο στην επιφάνεια των σωματιδίων εξαρτάται από το pH του διαλύματος (Appelo & Postma, 1994). Το pH στο οποίο το φορτίο ενός ορυκτού είναι μηδέν, ονομάζεται pH Σημείου Μηδενικού Φορτίου (Point of Zero Charge – pH_{PZC}) και υπολογίζεται ως το pH στο οποίο ένα αιώρημα σωματιδίων έχει τη χαμηλότερη κινητικότητα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Εναλλακτικά, μπορεί να υπολογισθεί από τιτλοδοτήσεις οξέος – βάσης ως το pH στο οποίο η ρυθμιστική ικανότητα είναι ελάχιστη ή στο οποίο τέμνονται οι καμπύλες τιτλοδότησης σε διαλύματα διαφορετικής κανονικότητας.

Τα ορυκτά παρουσιάζουν ικανότητα για ανιοντική ανταλλαγή, όταν το pH του υδατικού διαλύματος είναι κάτω από το pH_{PZC} , οπότε και οι επιφάνειες αυτών εμφανίζονται θετικά φορτισμένες, ενώ για κατιοντική ανταλλαγή, όταν το pH είναι πάνω από το pH_{PZC} , οπότε και αναπτύσσονται αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες. Το μέγεθος της ικανότητας ανταλλαγής εξαρτάται από τη διαφορά μεταξύ του pH_{PZC} και του pH του διαλύματος.

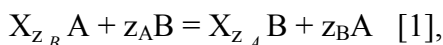
Η ανταλλαγή ιόντων μεταξύ ενός στερεού ανταλλάκτη και μιας εξωτερικής διαλυτής φάσης είναι σχετικά ταχεία (Tamura, 2004). Ποσότητες ισορροπίας έχουν μετρηθεί και χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της συγγένειας και των ικανοτήτων των ανταλλακτών και των ιόντων. Εντούτοις, θα πρέπει να επιδεικνύεται προσοχή στο χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων της ιονανταλλαγής με βάση τα μετρούμενα πρωτογενή δεδομένα, καθόσον αυτά τα δεδομένα εξαρτώνται ισχυρά από τις πειραματικές συνθήκες. Λόγου χάριν, σε ιοντικές συγκεντρώσεις που υπερπληρώνουν θέσεις ανταλλαγής, οι αριθμοί των ιόντων που προσροφώνται σε έναν ανταλλάκτη περιορίζονται από τη

χωρητικότητα του και μπορεί να είναι παρόμοιοι ανεξάρτητα από το είδος του ιόντος, ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις και χαμηλές επιφανειακές καλύψεις με πολλές θέσεις διαθέσιμες, οι αριθμοί θα είναι διαφορετικοί σύμφωνα με τη διαφορετική συγγένεια των ιόντων. Για την εκτίμηση των ιδιοτήτων των ιόντων και των ανταλλακτών, ήταν αναγκαίο να καθορισθεί ένα παγκόσμιο μέτρο σύγκρισης μέσω της επεξεργασίας των πρωτογενών δεδομένων.

Η σταθερά ισορροπίας των αντιδράσεων ιονανταλλαγής συνιστά ένα παγκόσμιο μέτρο εκτίμησης των ιδιοτήτων των ιόντων και των ανταλλακτών. Έχουν χρησιμοποιηθεί συχνά οι λόγοι των συγκεντρώσεων υπό τη μορφή του νόμου δράσης των μαζών ή των συντελεστών εκλεκτικότητας. Ωστόσο, δεν είναι γενικώς σταθερές σε ευρέα φάσματα ιοντικών συγκεντρώσεων και επιφανειακών καλύψεων. Τούτο σημαίνει ότι οι χημικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων των αντιδράσεων ιονανταλλαγής δεν αντιπροσωπεύουν τις πραγματικές τους ενεργότητες.

Ισορροπίες ιονανταλλαγής

Η διαδικασία ανταλλαγής δύο κατιόντων (ή ανιόντων) A και B, που λαμβάνει χώρα μεταξύ δύο μη αναμειξιμων φάσεων, μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση (η πιθανή μεταφορά μορίων διαλύτη παραλείπεται):



στην οποία οι όροι z_A και z_B εκφράζουν τα φορτία των δύο ιόντων, αντίστοιχα. Το κλάσμα του ιονανταλλάκτη, που ισοδυναμεί με ένα μονοσθενές αντισταθμιστικό ιόν, συμβολίζεται με X. Στην ισορροπία ισχύει

$$K_{B/A}^T = \frac{(\bar{a}_B)^{z_A} (a_A)^{z_B}}{(\bar{a}_A)^{z_B} (a_B)^{z_A}} \quad [2],$$

όπου \bar{a} και a εκφράζουν τις ενεργότητες στον ιονανταλλάκτη και την υγρή φάση με την οποία έρχεται σε επαφή, αντίστοιχα. $K_{B/A}^T$ είναι η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας. Κατά τον υπολογισμό, καθώς και την πρόβλεψη, των τιμών των θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας, ανακύπτουν δυσκολίες λόγω του ότι οι ενεργότητες στην φάση του ιονανταλλάκτη δεν είναι μετρήσιμες και οι τιμές του λόγου δράσης των μαζών,

εκπεφρασμένες ως συγκεντρώσεις ($K_{B/A}^c$, βλ. εξίσωση [3]), συνήθως εξαρτώνται από το λόγο των συγκεντρώσεων των ιόντων μέσα στην φάση του ιονανταλλάκτη:

$$K_{B/A}^c = \frac{[B]_R^{z_A} [A]_{aq}^{z_B}}{[A]_R^{z_B} [B]_{aq}^{z_A}} \quad [3].$$

Ο λόγος δράσης των μαζών μπορεί να εκφραστεί επίσης με όρους ισοδυνάμων κλασμάτων, που συμβολίζονται ως \bar{x} και x στον ιονανταλλάκτη και την υγρή φάση με την οποία βρίσκεται σε επαφή, αντίστοιχα:

$$K_{B/A}^x = \frac{(\bar{x}_B)^{z_A} (x_A)^{z_B}}{(\bar{x}_A)^{z_B} (x_B)^{z_A}} \quad [4],$$

$$\text{όπου } \bar{x}_B = \frac{z_B [B]_R}{z_A [A]_R + z_B [B]_R} \quad [5],$$

$$\bar{x}_A = \frac{z_A [A]_R}{z_A [A]_R + z_B [B]_R} \quad [6],$$

$$x_B = \frac{z_B [B]_{aq}}{z_A [A]_{aq} + z_B [B]_{aq}} \quad [7],$$

$$x_A = \frac{z_A [A]_{aq}}{z_A [A]_{aq} + z_B [B]_{aq}} \quad [8].$$

Ο «λόγος εκλεκτικότητας» (συντελεστής διαχωρισμού) των δύο ιόντων, ανεξάρτητα από το φορτίο τους, φαίνεται ακόλουθα:

$$a_{B/A} = \frac{[B]_R [A]_{aq}}{[B]_{aq} [A]_R} = \frac{D_B}{D_A} \quad [9],$$

όπου D_B και D_A είναι οι συντελεστές κατανομής των ιόντων B και A. Όσο υψηλότερη είναι η τιμή του $a_{B/A}$, τόσο μεγαλύτερη είναι η εκλεκτικότητα του ιονανταλλάκτη για προτίμηση των ιόντων B έναντι των ιόντων A. Η σχέση ανάμεσα στις K^T και K^c παριστάνεται ως:

$$K_{B/A}^c \frac{(\bar{f}_B)^{z_A} (f_A)^{z_B}}{(\bar{f}_A)^{z_B} (f_B)^{z_A}} = K_{B/A}^T \quad [10],$$

όπου \bar{f}_A , \bar{f}_B και f_A , f_B είναι οι συντελεστές ενεργότητας για τα ιόντα A, B στον ιονανταλλάκτη και την υγρή φάση, αντίστοιχα. Η σχέση μεταξύ των K^x και K^c είναι:

$$K_{B/A}^x = K_{B/A}^c \frac{Q^{z_B} C^{z_A}}{Q^{z_A} C^{z_B}} \quad [11].$$

Στην προηγούμενη εξίσωση, $Q (=z_A[A]_R+z_B[B]_R)$ είναι η ολική συγκέντρωση στον ιονανταλλάκτη, $C (=z_A[A]_{aq}+z_B[B]_{aq})$ είναι η ολική συγκέντρωση στην υγρή φάση με την οποία βρίσκεται σε επαφή, εκπεφρασμένες ως ισοδύναμα ανά μονάδα όγκου και θεωρώντας ένα δυαδικό μείγμα. Οι δείκτες R και aq αναφέρονται στον ανταλλάκτη και την υγρή φάση, αντίστοιχα:

$$K_{B/A}^x = a_{B/A} \left(\frac{x_A}{\bar{x}_A} \right)^{z_B-1} \left(\frac{\bar{x}_B}{x_B} \right)^{z_A-1} \quad [12].$$

Εάν $z_A=z_B$, η σχέση απλοποιείται:

$$K_{B/A}^c = K_{B/A}^x = a_{B/A} \quad [13]$$

και η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας μπορεί να υπολογιστεί τυπικά από την ακόλουθη σχέση, εάν οι τιμές της $K_{B/A}^c$ είναι γνωστές για διάφορα \bar{x}_B :

$$\ln K_{B/A}^T = \int_0^1 \left[\ln K_{B/A}^c + \ln \frac{(f_A)^{z_B}}{(f_B)^{z_B}} \right] d\bar{x}_B \quad [14].$$

Στην αναλυτική χημεία, οι $K_{B/A}^c$ και $a_{B/A}$ χρησιμοποιούνται κύρια για ενημερωτικούς υπολογισμούς. Το ιόν υδρογόνου κανονικά χρησιμοποιείται ως αναφορά για τα κατιόντα και το ιόν χλωρίου για τα ανιόντα. Οι τιμές των K^c και a εξαρτώνται όχι μόνο από την φύση των ιόντων που ανταλλάσσονται, αλλά επίσης από την φύση του ιονανταλλάκτη.

Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την εκτίμηση της εκλεκτικότητας των ιονανταλλακτών και την ερμηνεία των παραγόντων που την επηρεάζουν. Οι κυριότεροι παράγοντες περιλαμβάνουν το φορτίο του ιόντος που ανταλλάσσεται («επίδραση ηλεκτρο-εκλεκτικότητας»), το μέγεθός του και τη χημική φύση και δομή του ιονανταλλάκτη.

Συντελεστής κατανομής

Ο συντελεστής κατανομής υποδεικνύει τη σχετική τάση δύο συστατικών να προσροφηθούν (*Appelo & Postma, 1994*). Εάν το ένα από τα συστατικά είναι παρόν σε ίχνη, μια μικρή μεταβολή στη συγκέντρωση του ιχνοστοιχείου δεν επηρεάζει τα ανταλλάξιμα κλάσματα των υπολοίπων κυρίων ιόντων. Εάν, επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των κυρίων ιόντων παραμένουν σταθερές, η συγκέντρωση του ανταλλάξιμου ιχνοστοιχείου παρουσιάζει μια γραμμική σχέση με τη συγκέντρωση του διαλύματος. Ο λόγος μεταξύ των δύο ονομάζεται συντελεστής κατανομής D ή K'_d . Για ένα ιόν μετάλλου M^{2+} θα είναι

$$D_M = \frac{[M^{2+}]_R}{[M^{2+}]_{aq}} \quad [15].$$

Ο συντελεστής κατανομής εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ανταγωνιστικού ιόντος στον ηλεκτρολύτη E^+Y^- (π. χ. NaCl ή HCl):

$$K_{M/E}^c = \frac{[M^{2+}]_R [E^+]_{aq}^2}{[M^{2+}]_{aq} [E^+]_R^2} \quad [16]$$

$$D_M = \frac{[M^{2+}]_R}{[M^{2+}]_{aq}} = K_{M/E}^c \frac{[E^+]_R^2}{[E^+]_{aq}^2} \quad [17].$$

Κινητική ιονανταλλαγής

Ως γενικός κανόνας, η ταχύτητα των διεργασιών ιονανταλλαγής ελέγχεται από τη διάχυση των ανταλλάξιμων ιόντων. Σε μερικές περιπτώσεις, η ταχύτητα ανταλλαγής επηρεάζεται από αργές χημικές αντιδράσεις.

Τα βήματα που ελέγχουν την ταχύτητα στους στερεούς ιονανταλλάκτες είναι η μεταφορά των αντισταθμιστικών ιόντων σε ένα λεπτό υγρό στρώμα (στρώμα Nernst), το οποίο καλύπτει την επιφάνεια του ιονανταλλάκτη, και η διάχυση των ιόντων εντός της στερεάς φάσης του ιονανταλλάκτη.

Αναφορικά με τους στερεούς ιονανταλλάκτες, θεωρώντας ως σφαιρικά τα σωματίδια και για την απλή ιονανταλλαγή ισοτοπικών ειδών, εάν η διαδικασία ελέγχεται

μόνο από τη διάχυση των ιόντων στη διαλυτή φάση του λεπτού στρώματος, η μερική επίτευξη ισορροπίας ως συνάρτηση του χρόνου t μπορεί να εκφραστεί με τη σχέση:

$$F = 1 - e^{-(3dc/r\delta Q)t} \quad [18],$$

στην οποία d και c είναι ο συντελεστής διάχυσης και η συγκέντρωση του ιόντος στη διαλυτή φάση, αντίστοιχα, r είναι η ακτίνα του στερεού σωματιδίου του ιονανταλλάκτη, δ είναι το πάχος του υγρού στρώματος, που επηρεάζεται από την ανάδευση, και Q είναι η χωρητικότητα του ιονανταλλάκτη. Ο χρόνος ημίσεως της διαδικασίας (έως ότου $F = 0,5$) δίνεται από τον τύπο:

$$t_{1/2} = 0,023r\delta dQ/c \quad [19].$$

Για μια αντίδραση που ελέγχεται μονάχα από τη διάχυση εντός του στερεού σωματιδίου, η εξίσωση είναι

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-(\bar{d}\pi^2 n^2 / r^2)t} \quad [20],$$

όπου το \bar{d} είναι ο συντελεστής διάχυσης του ιόντος στην φάση του ιονανταλλάκτη. Ο χρόνος ημίσεως, $t_{1/2} = 0,03r^2/\bar{d}$, εξαρτάται μόνο από το μέγεθος των σωματιδίων και το συντελεστή διάχυσης, όχι όμως από τη συγκέντρωση.

Τύποι ιονανταλλακτών

Οι ιονανταλλάκτες διακρίνονται σε οργανικούς και ανόργανους, ανάλογα με τη σύστασή τους, καθώς και σε κατιοντικούς και ανιοντικούς, ανάλογα με το αν επιτυγχάνουν ανταλλαγή κατιόντων ή ανιόντων, αντίστοιχα.

Στους κυριότερους οργανικούς περιλαμβάνονται (*Haddad, 2005*): α) οι ρητίνες, με δομή τύπου συμπύκνωσης ή πολυμερισμού, β) οι ιονανταλλάκτες που βασίζονται στην κυτταρίνη, γ) οι ιονανταλλάκτες που βασίζονται σε δεξτράνη ή αγαρόζη, δ) οι μεμβράνες. Τα σύγχρονα συνθετικά ιονανταλλακτικά υλικά ταξινομούνται ανάλογα με τον τύπο τους στις ακόλουθες κύριες ομάδες:

- Στερεές σφαίρες ή σωματίδια,
- Στερεές μεμβράνες,
- Στερεά φύλλα (χαρτιά ή στρώματα) και

- ο Διαλύματα οργανικών διαλυτών των ιονανταλλακτικών ενώσεων (υγροί ιονανταλλάκτες).

Μεταξύ των στερεών ανοργάνων ιονανταλλακτών χρησιμοποιούνται (*Clearfield, 2000, Coker, 2000*): α) οι ζεόλιθοι (κρυσταλλικά ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά), β) τιτανιοπυριτικά άλατα, γ) βηρυλλοφωσφορικά άλατα, δ) άργιλοι (καολινίτης, σμεκτίτης, μοντμοριλλονίτης, μπεντονίτης, υδροταλκίτης κ. ά.), ε) φωσφορικά άλατα μετάλλων (π. χ. φωσφορικό ζirkόνιο), στ) άλατα ετερο-πολυοξέων (μολυβδοφωσφορικό αμμώνιο, φωσφοβολφραμικό αμμώνιο κ. ά.), ζ) ένυδρα οξειδία μετάλλων, η) υδροξυαπατίτης, θ) εξακυανοσιδηρικά άλατα χαλκού, ι) μαγγανικό λίθιο, ια) ιόντα ιωδίου.

Τα ένυδρα οξειδία τρι- και τετρα-σθενών μεταλλικών ιόντων παρουσιάζουν ιδιότητες κατιοντικής και ανιοντικής ανταλλαγής που εξαρτώνται από την φύση του μεταλλικού ιόντος και το pH του διαλύματος.

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των στερεών ιονανταλλακτών είναι ζωτικής σημασίας για το χαρακτηρισμό τους (*Haddad, 2005*). Από τις φυσικές ιδιότητες, το χρώμα και η πυκνότητα είναι τα πιο σημαντικά. Για τα κοκκώδη προϊόντα, άξια μνείας είναι το μέγεθος των σωματιδίων, η κατανομή του μεγέθους τους, το σχήμα τους, η φαινόμενη πυκνότητα, το πορώδες, η συμπίεστικότητα, η μηχανική σταθερότητα και η μεταβολή του όγκου που προκαλείται από την οξύνιση ή την αλκαλοποίηση.

Στα σπουδαιότερα χημικά χαρακτηριστικά συγκαταλέγονται: α) η ικανότητα ιονανταλλαγής (αναφερόμενη σε μοναδιαίο όγκο ή μάζα), β) η φύση των δραστικών ομάδων, γ) η πρόσληψη νερού, δ) το δομικό πορώδες και η ακαμψία της δομής («σκελετού») και ε) η χημική σταθερότητα (ενάντια σε όξινα/αλκαλικά διαλύματα, καθώς και σε οξειδωτικές και αναγωγικές ουσίες· ενάντια στην αποδόμηση που προκαλείται από ραδιενέργεια, κ. λπ.).

Πιο αναλυτικά, η ικανότητα του ιονανταλλάκτη εκφράζει την ποσότητα των ανταλλάξιμων μονοσθενών ιόντων είτε ανά μοναδιαία μάζα ή ανά μοναδιαίο όγκο. Ο προσδιορισμός της ικανότητας πραγματοποιείται συνήθως με οξυμετρικές τιτλοδοτήσεις.

Οι συγγένειες των ανταλλάξιμων ιόντων με τις καθορισμένες θέσεις εξαρτώνται κατά πολύ από την «φύση των δραστικών ομάδων». Η αναλογία της ροφητικής ισχύος παρόμοιων ιόντων καθορίζει την εκλεκτικότητα των ιονανταλλακτών.

Η πρόσληψη νερού συνιστά ένα αξιόλογο γνώρισμα των ιονανταλλακτών, αφού η ιονανταλλαγή που συμβαίνει σε υδατικά διαλύματα, συνοδεύεται πάντα από τη μεταφορά μορίων νερού.

Οι ανόργανοι ιονανταλλάκτες χαρακτηρίζονται από ένα άκαμπτο δίκτυο, στο οποίο ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων συνδέεται στενά με τη διάμετρο των εσωτερικών καναλιών και το μέγεθος των ενυδατωμένων ή λιγότερο ενυδατωμένων αντισταθμιστικών ιόντων.

Για τη μακρόχρονη χρήση των ιονανταλλακτών, η χημική τους σταθερότητα είναι άκρως απαραίτητη. Τούτο διότι κατά τη διάρκεια των επανειλημμένων κύκλων εξάντλησης – αναγέννησης, θα πρέπει να διατηρούν τις ανταλλακτικές τους ικανότητες, δίχως να υποβαθμίζονται οι μηχανικές και φυσικές ιδιότητές τους και χωρίς να αποδεσμεύουν διαλυτές ενώσεις στα διαλύματα με τα οποία βρίσκονται σε επαφή. Για πυρηνικούς σκοπούς, η σταθερότητα ενάντια στη ραδιενέργεια είναι επίσης σημαντική.

Τέλος, είναι θεμιτό οι ιονανταλλάκτες να χαρακτηρίζονται από ταχεία κινητική διεργασιών και χαμηλό κόστος (*Millar, 1983*).

Σκοπός της μελέτης

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετάται η αλληλεπίδραση μεταξύ κόκκων δολομίτη και υδατικών διαλυμάτων με αυξημένη περιεκτικότητα σε ιόντα Na^+ και διερευνάται η ικανότητα αυτού για ιονανταλλαγή κατιόντων. Η έρευνα αυτή αποσκοπεί στην ενδεχόμενη χρήση λεπτόκοκκου δολομίτη για τη βελτίωση της ποιότητας υφάλμυρων νερών, ώστε να καταστούν κατάλληλα για άρδευση, ή την επεξεργασία υπεραλμυρών υδάτων από διάφορες βιομηχανίες.

Ένα μέτρο εκτίμησης του κινδύνου για τα φυτά και τα εδάφη που οφείλεται σε νερά με υψηλή περιεκτικότητα σε νάτριο, παρέχει ο λόγος προσρόφησης νατρίου (Sodium Adsorption Ratio – SAR), ο οποίος περιγράφεται από την εξίσωση (Λαμπράκης, 1994, Καλλέργης, 2000):

$$SAR = \frac{(\text{Na}^+)}{\sqrt{\frac{(\text{Ca}^{2+}) + (\text{Mg}^{2+})}{2}}}, \text{ στην οποία οι συγκεντρώσεις των ιόντων}$$

υπολογίζονται σε meq/L.

Χαμηλός SAR (τιμές 2 έως 10) δηλώνει μικρό κίνδυνο από το νάτριο. Μεταξύ 7 και 18 ο κίνδυνος είναι μέτριος, ενώ μεταξύ 11 και 26 θεωρείται υψηλός. Πάνω από 26, ο κίνδυνος κρίνεται πάρα πολύ υψηλός. Όσο μικρότερη η ιοντική ισχύς ενός διαλύματος, τόσο μεγαλύτερος είναι ο κίνδυνος νατρίου για δεδομένο SAR.

Επιπρόσθετα, ως δευτερεύον έργο, εξετάζεται η αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δολομίτη και διάλυμα όξινης απορροής και η ικανότητα του πρώτου να απομακρύνει βαρέα μέταλλα.

Η δημιουργία όξινης απορροής και η απελευθέρωση υδάτων, που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις διαλελυμένων μετάλλων, από τα απόβλητα των μεταλλείων, συνιστούν ένα περιβαλλοντικό πρόβλημα διεθνούς κλίμακας. Η όξινη απορροή προκαλείται από την οξείδωση των θειούχων ορυκτών που εκτίθενται στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Μολονότι συνδέεται συνήθως με την εξαγωγή και επεξεργασία θειούχων μεταλλοφόρων κοιτασμάτων και κάρβουνου εμπλουτισμένου σε σουλφίδια, είναι δυνατόν να απαντηθεί οπουδήποτε εξορύσσονται θειούχα ορυκτά και εκτίθενται στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο.

Η ανάκτηση των μετάλλων από μεταλλεύματα πλούσια σε σουλφίδια προχωρά προοδευτικά μέσω μιας σειράς σταδίων, που περιλαμβάνουν την εξόρυξη, θραύση και ανάκτηση ορυκτών, στη συνέχεια την τήξη των θειούχων μεταλλευμάτων και τελικά τον εξευγενισμό των μετάλλων. Καθένα από τα στάδια αυτά της παραγωγής μετάλλων είναι ικανό να οδηγήσει στην υποβάθμιση της ποιότητας του νερού (*Blowes et al., 2003*).

Τα κύρια θειούχα ορυκτά στα απόβλητα των μεταλλείων είναι ο σιδηροπυρίτης και ο πυρροτίτης, ωστόσο άλλα ορυκτά είναι ευάλωτα στην οξείδωση, με συνέπεια να απελευθερώνουν στοιχεία όπως αργίλιο, αρσενικό, κάδμιο, κοβάλτιο, χαλκό, υδράργυρο, νικέλιο, μόλυβδο και ψευδάργυρο, στο νερό που ρέει διαμέσου των απορριμάτων των μεταλλείων. Το νερό που επηρεάζεται από την οξείδωση των σουλφιδίων, κινείται μέσα στα υποκείμενα ή γειτονικά γεωλογικά σώματα ή εκφορτίζεται απευθείας σε γειτονικά συστήματα ροής επιφανειακού νερού.

Προκειμένου να αποκτήσει ο αναγνώστης μια εικόνα για το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία της μελέτης αυτής, παρατίθενται, στις επόμενες παραγράφους, γενικά στοιχεία αναφορικά με τη σύσταση, τη δομή, τις ιδιότητες, τις χρήσεις και την αγορά, σε παγκόσμιο και εγχώριο επίπεδο, του δολομίτη.

Δολομίτης

Το ορυκτό

Η αρχική ονομασία του ορυκτού dolomie δόθηκε από τον N. T. Saussure το 1772, προς τιμήν του Γάλλου γεωλόγου Deodat Guy de Dolomieu (1750 – 1801) και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά σε πετρώματα των Τυρολικών Άλπεων (Warren, 2000). Το πέτρωμα δολομίτης περιέχει σε ένα μεγάλο ποσοστό το ορυκτό δολομίτης.

Ο ιδανικός δολομίτης δομείται από ένα κρυσταλλικό πλέγμα που αποτελείται από εναλλασσόμενα στρώματα Ca και Mg, διαχωριζόμενα από στρώματα CO₃, και τυπικώς αντιπροσωπεύεται από τη στοιχειομετρική χημική σύσταση CaMg(CO₃)₂, όπου το ασβέστιο και το μαγνήσιο συμμετέχουν σε ίσες ποσότητες.

Η τάση του Ca και του Mg να βρίσκονται σε ξεχωριστά στρώματα, πηγάζει από τη μεγάλη διαφορά των ιοντικών τους ακτίνων (0,99 και 0,66 Å, αντίστοιχα) (Brady et al., 1999). Προκειμένου να διευκολύνουν τούτη τη διαφορά, οι ομάδες CO₃ μετατοπίζονται ελαφρά στη δομή του δολομίτη σε σύγκριση με τις θέσεις τους στη δομή των ρομβοεδρικών μονομεταλλικών ανθρακικών ορυκτών.

Υπάρχουν περιπτώσεις που το Ca υποκαθίσταται από Ba ή/και Sr, ενώ το Mg από Fe, Zn ή/και Mn (Walker et al., 2004). Η ισόμορφη αντικατάσταση των κατιόντων Mg από δισθενή κατιόντα Fe είναι δυνατή μέχρι τη σχέση Mg:Fe>4:1. Όταν Mg:Fe<4:1, τότε ο δολομίτης χαρακτηρίζεται ανκερίτης [Ca(Mg,Fe)(CO₃)₂] (Τσιραμπίδης, 2008).

Η μορφή των κρυστάλλων του δολομίτη είναι ρομβοεδρική με κυρτές έδρες (Κατερινόπουλος & Μαγκανάς, 2000). Κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα και παρουσιάζει τέλειο σχισμό (10 $\bar{1}$ 1). Τα συνήθη επίπεδα σχισμού, καθώς και τα επίπεδα ανάπτυξης, είναι υπο-κάθετα προς τα στρώματα που περιέχουν τα μέταλλα. Ως συνέπεια, οι θέσεις Ca και Mg εκτίθενται σε σχεδόν στοιχειομετρικές αναλογίες στην επιφάνεια του δολομίτη, πριν από οποιαδήποτε αντίδραση με διαλυμένες ουσίες (Brady et al., 1999).

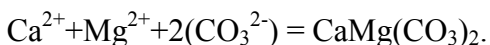
Το ανθρακικό αυτό ορυκτό χαρακτηρίζεται επίσης από λάμψη υελώδη, έχει σκληρότητα 3,5 – 4, συναντάται άχρωμο ή με λευκό, ρόδινο ή γκρι χρώμα και είναι

ανθεκτικό στην επίδραση διαλυμάτων οξέων, με συνέπεια να αντιστέκεται στην καρστική διάβρωση.

Ο δολομίτης περιλαμβάνει μια ομάδα ορυκτών με παρόμοιες μα όχι ίσες αναλογίες Mg/Ca και με διαφορετικές ιδανικές χημικές συστάσεις και συνθέσεις πλέγματος. Όταν χρησιμοποιείται για την περιγραφή ενός ορυκτού, ο όρος δολομίτης υποδεικνύει ένα φάσμα συστάσεων κατά τον ίδιο τρόπο που συμβαίνει και με τον άστρο. Ακριβώς όπως υπάρχουν πολλοί τύποι αστρίων, έτσι και ο δολομίτης εμφανίζει ποικιλία όχι μόνο στη χημική σύσταση, μα και σε λεπτές ατομικές διευθετήσεις. Λιγοστοί, αν όχι κανείς, ιζηματογενείς δολομίτες είναι πραγματικά στοιχειομετρικοί $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ και αντιπροσωπεύονται καλύτερα από τον τύπο $\text{Ca}_{(1+x)}\text{Mg}_{(1-x)}(\text{CO}_3)_2$. Οι τεκμηριωμένες συστάσεις ποικίλουν μεταξύ $\text{Ca}_{1.16}\text{Mg}_{0.94}(\text{CO}_3)_2$ και $\text{Ca}_{0.96}\text{Mg}_{1.04}(\text{CO}_3)_2$, περικλείοντας το φάσμα από ασβεστούχους έως μαγνησιούχους δολομίτες. Η πλειοψηφία των αρχαίων δολομιτών είναι πλούσιοι σε ασβέστιο. Σχηματίστηκαν αργά και είναι λιγότερο διαλυτοί από τα μη δολομιτωμένα ασβεστολιθικά τους ισοδύναμα.

Το θαλασσινό νερό αποτελεί τη μοναδική άφθονη πηγή Mg^{2+} , ικανή να σχηματίσει μεγάλους και ευρέως διαδεδομένους όγκους ιζηματογενούς δολομίτη στην επιφάνεια της γης ή κοντά σε αυτήν (*Warren, 2000*). Περιέχει 1290 ppm Mg (0,052 mol/L) και 411 ppm Ca (0,01 mol/L), δίνοντας μια αναλογία Mg/Ca ίση προς 3,14 κατά βάρος ή μια μοριακή αναλογία ίση προς 5,2. Το μετεωρικό νερό εισάγει χαμηλότερες και περισσότερο κυμαινόμενες συγκεντρώσεις Mg και Ca. Ένα τυπικό νερό ποταμού έχει μοριακή αναλογία Mg/Ca ίση προς 0,44 (4 ppm Mg και 15 ppm Ca). Ανάλογα με το βαθμό αλληλεπίδρασης νερού – πετρώματος, τυπικά υπεδafικά νερά ή νερά σχηματισμών εμφανίζουν επίσης ένα ευρύ φάσμα στις συγκεντρώσεις Mg και Ca, καθώς και στην ολική ιοντική ισχύ. Οι αναλογίες Mg/Ca αυτών είναι τυπικά χαμηλότερες από εκείνη του θαλασσινού νερού, συνήθως της τάξης του 0,04 έως 1,8.

Η κατακρήμνιση πρωτογενούς δολομίτη από τις προαναφερθείσες κατηγορίες νερών απαιτεί την ακόλουθη αντίδραση:

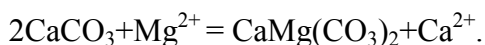


Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης αυτής είναι:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^2}{[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]},$$

όπου οι αγκύλες συμβολίζουν ενεργότητες των διαλυμένων και στερεών ουσιών.

Στην περίπτωση της δολομιτίωσης ενός ασβεστολίθου από σύγχρονο θαλασσίνο νερό λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



Θεωρώντας την ενεργότητα των στερεών φάσεων ίση με τη μονάδα, η σταθερά ισορροπίας δίνεται από τη σχέση:

$$K = [\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 0,67.$$

Η προηγούμενη αντίδραση κατευθύνεται προς τα δεξιά, όταν ο λόγος $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ είναι μεγαλύτερος από 0,67. Εφόσον το σύγχρονο θαλασσίνο νερό έχει μοριακή τιμή του λόγου Mg/Ca γύρω στο 5,2, όχι μόνο κατακρημνίζεται δολομίτης, αλλά είναι δυνατόν να δολομιτωθούν και ασβεστόλιθοι.

Ο υπερκορεσμός του θαλασσινού νερού σε δολομίτη μπορεί να διατηρηθεί για μακρές περιόδους, δίχως να καθιζάνει δολομίτης. Αυτό αντανακλά τη σχετική ισχύ του ηλεκτροστατικού δεσμού του ιόντος μαγνησίου με το νερό (περίπου 20% μεγαλύτερη από εκείνη του ασβεστίου και πολύ μεγαλύτερη από της ανθρακικής ρίζας). Έτσι, μολονότι υπάρχει ένας θεωρητικός κορεσμός στο θαλασσίνο νερό, πρακτικά τα ανθρακικά ιόντα δεν μπορούν να υπερπηδήσουν την ενυδατωμένη περιοχή, ώστε να ενωθούν με το Mg^{2+} . Αφού το μαγνήσιο αποκλείεται αποτελεσματικά από περαιτέρω αντιδράσεις, το κύριο ανθρακικό ίζημα από το θαλασσίνο νερό είναι ο αραγωνίτης. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Mg των υπεραλμυρών νερών συνεπάγονται ότι το εμπόδιο της ενυδάτωσης ξεπερνιέται πιο εύκολα, αλλά το ασβέστιο και το μαγνήσιο εξακολουθούν να δυσκολεύονται να διαχωριστούν σε μονά στρώματα απαραίτητα για την καθίζηση ιδανικού ή στοιχειομετρικού δολομίτη. Για αυτό το λόγο, ο μεγάλου βαθμού μη διευθετημένος ασβεστούχος δολομίτης είναι η κυρίαρχη δομή στην πλειοψηφία των Ολοκαινικών υπεραλμυρών περιβαλλόντων.

Ο Ολοκαινικός δολομίτης κατακρημνίζεται ή κρυσταλλώνεται ως μετασταθής φάση, αλλά είναι αληθινός δολομίτης υπό την έννοια ότι κατέχει τουλάχιστον μερική διευθέτηση της δομής του πλέγματος. Διαφέρει από τους παλαιότερους ιζηματογενείς δολομίτες στο ότι πολύ υψηλότερες πυκνότητες ατελειών και μεγαλύτερες ποικιλίες στο βαθμό της διευθέτησης και/ή του εμπλουτισμού σε ασβέστιο, χαρακτηρίζουν το πλέγμα σε πεδία εύρους δεκάδων έως εκατοντάδων angstroms. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM – Transmission Electron Microscopy) δείχνει πως οι αρχαίοι μετα-

Παλαιοζωικοί ιζηματογενείς δολομίτες τείνουν να έχουν κανονικότερες στρωματώδεις ή διαμορφωμένες δομές από τους Ολοκαινικούς δολομίτες. Τυπικά παρουσιάζουν μια διαμόρφωση διαπερατής μικροδομής (μήκη κύματος $\approx 200 \text{ \AA}$) που είναι γενικώς παράλληλη προς την έδρα $\{1014\}$. Αυτή η διαμορφωμένη δομή, όπως η διαταραγμένη δομή του Ολοκαινικού δολομίτη, είναι μετασταθής.

Έτσι, ο όρος δολομίτης ενσωματώνει ένα σύνολο φυσικών ανθρακικών ορυκτών $\text{Ca} - \text{Mg}$, με χημικές συστάσεις που πλησιάζουν στον ιδανικό δολομίτη, αλλά με ασθενείς ή διάχυτες ανακλάσεις ακτίνων X , που υποδεικνύουν διαφόρους βαθμούς αταξίας των κατιόντων. Δεν υφίσταται ένα μοναδικό ορυκτό δολομίτης, μα πολλά, το καθένα με διαφορετικές θερμοχημικές ιδιότητες που εξαρτώνται από το βαθμό της διευθέτησης του πλέγματος και τη μη στοιχειομετρία.

Οι διαφορές της ελεύθερης ενέργειας που οφείλονται στην τάξη – αταξία είναι ευμεγέθεις: μπορεί να υπάρχει διαφορά στην τιμή της ΔG_f ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm) μεγαλύτερη από $1,3 \text{ kcal/mol}$ μεταξύ «διευθετημένου» και «μη διευθετημένου» δολομίτη. Αυτό ισοδυναμεί με ένα εύρος μίας και μισής τάξης μεγέθους στις σταθερές διάλυσης των δύο μορφών δολομίτη. Οι εντελώς μη διευθετημένες φάσεις (ενίοτε αποκαλούμενες πρωτοδολομίτες) είναι οι περισσότερο διαλυτές και λιγότερο σταθερές φάσεις στο φάσμα δολομιτών. Πρόσθετα, καθιζάνουν ευκολότερα σε θερμοκρασίες γήινης επιφάνειας.

Διακυμάνσεις στην ελεύθερη ενέργεια και τη διαλυτότητα, επίσης, σημαίνουν ότι ο δολομίτης που έχει σχηματισθεί στην επιφάνεια, έχει ένα ενσωματωμένο δυναμικό να ανακρυσταλλώνεται με το πέρασμα του χρόνου, καθώς επαναδιευθετείται η δομή και η σύστασή του προς σταθερότερες μορφές. Έτσι, αφού όλοι οι μη στοιχειομετρικοί δολομίτες είναι μετασταθείς, πρέπει να υπάρχει μια τάση προς τη στοιχειομετρία, ώστε να επανακαθορίζονται οι ισοτοπικές τιμές και τα επίπεδα των ιχνοστοιχείων κατά τη διάρκεια της ανακρυστάλλωσης.

Το πέτρωμα

Οι δολομίτες είναι κρυσταλλικά πετρώματα, τα οποία πιθανόν σχηματίζονται δευτερογενώς με την αντικατάσταση του Ca του ασβεστολίθου από Mg , σε θαλάσσιο περιβάλλον.

Μεταξύ ασβεστολίθων και δολομιτών υπάρχει μια συνεχής κλίμακα μετάβασης, με βάση την αναλογία ανάμειξης δολομίτη – ασβεστίτη, εξαιτίας της οποίας προκύπτουν διάφοροι τύποι πετρωμάτων αυτής της σειράς, όπως δολομίτης, ασβεστιτικός δολομίτης, δολομιτικός ασβεστόλιθος, ασβεστόλιθος (Παπαπέτρον – Ζαμάνη, 1988).

Η ταξινόμηση των δολομιτών είναι εύκολη και εξαρτάται από το μέγεθος του κρυστάλλου και την φύση των κυρίων συστατικών, τα οποία απέμειναν από τον ασβεστόλιθο. Τούτα συνήθως είναι ίχνη από ενδοκλάστες, απολιθώματα, ωλίθους και σφαιρίδια. Η αρχική αναλογία ιλύος και κρυσταλλικού ασβεστίτη είναι αδύνατο να προσδιοριστεί.

Δολομίτες με κρυστάλλους μικρότερους από 10 μm, όπως οι δολομικρίτες, οι οποίοι εμφανίζουν τέλεια έλλειψη ασβεστολιθικής υφής (όμως συνοδεύονται από εβαπορίτες) είναι δυνατόν να λογιστούν ως πρωτογενούς προέλευσης. Ο σχηματισμός τους ενδεχομένως να έλαβε χώρα σε λιμνοθάλασσες ή κλειστούς κόλπους με νερό υψηλής αλμυρότητας και σχετικά υψηλής θερμοκρασίας.

Η συμπεριφορά των δολομιτικών πετρωμάτων στο φυσικό νερό είναι ανάλογη με εκείνη των ασβεστολίθων. Υπό κανονικές συνθήκες, ο δολομίτης παρουσιάζεται λιγότερο διαλυτός από τον ασβεστόλιθο.

Η πολύ υψηλή, καθώς επίσης και η πολύ χαμηλή, μερική πίεση του CO₂ αυξάνει τη διάλυση του Mg σε σχέση με το Ca στο δολομιτικό πέτρωμα. Αντιθέτως, σε κανονικές συνθήκες μερικής πίεσης του CO₂, η διάλυση αμφοτέρων των στοιχείων είναι περίπου ίδια.

Η πλειονότητα των δολομιτών παρουσιάζει χημική προέλευση, ωστόσο ορισμένοι είναι βιογενείς. Τμήμα των δολομιτών χημικής προέλευσης έχει σχηματιστεί με τη δολομιτίωση των ασβεστολίθων, δηλαδή τη διεργασία κατά την οποία ο ασβεστόλιθος μετατρέπεται μερικώς ή ολικώς σε δολομίτη με την αντικατάσταση του αρχικού CaCO₃ από MgCO₃ (Τσιραμπίδης, 2008). Τη δολομιτίωση συνοδεύουν ανακρυστάλλωση, καταστροφή τυχόν απολιθωμάτων και σμίκρυνση όγκου έως 11% του αρχικού, με ταυτόχρονη δημιουργία πόρων, κοιλοτήτων και σχισμών.

Ο δολομίτης προέρχεται κυρίως από τη διαγένεση των ανθρακικών ιζημάτων, ενώ η απ' ευθείας καθίζησή του θεωρείται αμελητέα. Μερικοί δολομίτες παρουσιάζουν ίχνη της αρχικής τους δομής, ενώ σε άλλες περιπτώσεις αυτή έχει καταστραφεί

ολοκληρωτικά. Για αυτές τις περιπτώσεις, καθώς και για τον πρωτογενή δολομίτη, χρησιμοποιείται ταξινόμηση με βάση το μέγεθος των κρυστάλλων.

Χρήσεις

Ο δολομίτης συνιστά σπουδαίο βιομηχανικό ορυκτό. Μεταξύ των πολλαπλών του χρήσεων, αξίζει να αναφερθούν οι ακόλουθες (Κατερινόπουλος & Σταματάκης, 2004, Τσιραμπίδης, 2008, Boucif et al., 2010):

- ✓ Σημαντική πρώτη ύλη για την παραγωγή κεραμικών.
- ✓ Λιπάσματα. Το ασβέστιο και το μαγνήσιο συγκαταλέγονται μεταξύ των δευτερευόντων ανοργάνων θρεπτικών συστατικών που προστίθενται στα εδάφη ή τα φυτά, με σκοπό τη βελτίωση των καλλιεργειών και την αύξηση της παραγωγής. Ο δολομίτης, ως πηγή μαγνησίου, δεν είναι άμεσα διαλυτός στο νερό. Καθίσταται όμως διαλυτός μετά από μια περίοδο 2 έως 4 ετών.
- ✓ Πληρωτικά (π. χ. στα χρώματα). Αυξάνουν τον όγκο, μειώνουν το κόστος και συχνά βελτιώνουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος.
- ✓ Υαλουργία, σε σχετικά μικρές ποσότητες, για την αποφυγή σχηματισμού θολωμάτων στο γυαλί, ένεκα της προσβολής αυτού από την υγρασία της ατμόσφαιρας και το νερό.
- ✓ Συλλιπάσματα. Ονομάζονται οι ουσίες εκείνες που διευκολύνουν διεργασίες συγκόλλησης, τήξης και σύντηξης υλικών.
- ✓ Κατάλληλο υλικό για τη διόρθωση του pH όξινων νερών, αφού θερμανθεί σε 600 °C, ώστε να δημιουργηθεί πορώδες υλικό που αποτελείται από MgO και CaCO₃.
- ✓ Δομικά υλικά (αδρανή, συστατικά τσιμεντών).
- ✓ Υπόβαθρα σιδηροδρομικών γραμμών.
- ✓ Πυρίμαχα τούβλα (βασικά, ειδικά) μορφοποιημένα σε διάφορες διαστάσεις και σχήματα.
- ✓ Παραγωγή CaO (ασβέστου) με πύρωση δολομίτη σε θερμοκρασίες 780 – 880 °C.
- ✓ Παραγωγή μεταλλικού Mg και μαγνησίας.

- ✓ Βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων του πολφού της γεώτρησης με τη χρήση λειοτριβημένου δολομίτη.
- ✓ Κατάλυση trans-εστεροποίησης των ελαίων των πυρήνων του φοίνικα.
- ✓ Προσροφητικό υλικό βαφών, βαρέων μετάλλων (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} κ. ά.), ιωδίου, CO_2 .

Οικονομικά στοιχεία

Σύμφωνα με την έρευνα «Trends and Prospects in International Trade in Dolomite» (<http://marketpublishers.com>, 2010), η διεθνής αγορά δολομίτη καταγράφει αύξηση στις τιμές εισαγωγής και εξαγωγής από το 2003. Έως το έτος 2009, οι τιμές εξαγωγής αυξήθηκαν κατά ένα συντελεστή 1,8, ενώ εκείνες της εισαγωγής, κατά ένα συντελεστή 2,2 (πίνακες 1 & 2).

Πίνακας 1: Διεθνείς τιμές εξαγωγής δολομίτη κατά το διάστημα 2003 – 2009 (\$/tonn)

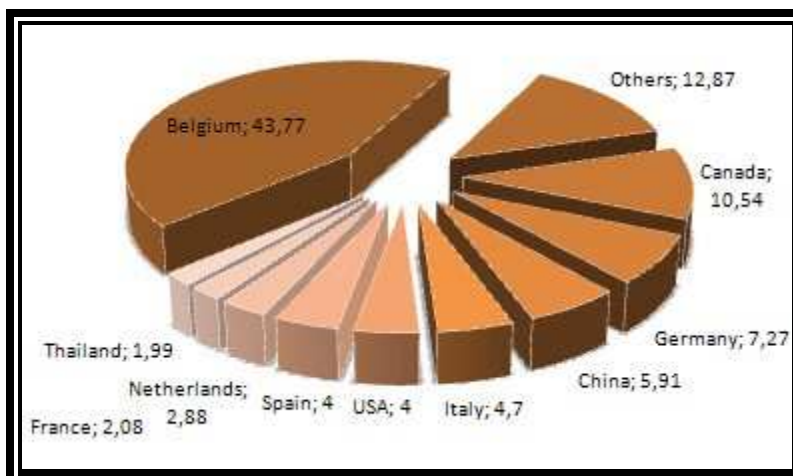
	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009*
Εξαγωγή	20	23	26	26	29	34	34

Πίνακας 2: Διεθνείς τιμές εισαγωγής δολομίτη κατά το διάστημα 2003 – 2009 (\$/tonn)

	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009*
Εισαγωγή	21	28	25	30	39	45	48

* για το 2009 παρουσιάζονται εκτιμήσεις

Τα στοιχεία της ιστοσελίδας MarketPublishers.com δείχνουν πως οι τιμές εξαγωγής του δολομίτη θα φθάσουν τα 43\$/tonn ως το 2013. Το Βέλγιο (44%), ο Καναδάς, η Γερμανία και η Κίνα είναι, μεταξύ άλλων, οι κυριότεροι εξαγωγείς στη διεθνή αγορά δολομίτη (εικ. 1).



Εικ. 1: Κύριοι εξαγωγείς δολομίτη (2008).

Σε μια άλλη σημαντική αγορά δολομίτη, εκείνη της Ρωσίας, ο όγκος παραγωγής το 2007 αντιστοιχούσε στο 95% του προηγούμενου έτους. Το 2008 η πτώση που καταγράφηκε, ήταν της τάξης του 30%. Σύμφωνα με τη ρωσική στατιστική υπηρεσία, το 2008 παρήχθησαν 1161,6 χιλιάδες τόνοι δολομίτη. Τον επόμενο χρόνο η παραγωγή μειώθηκε στους 735,4 χιλιάδες τόνους (μείωση κατά 37% σε σχέση με το 2008), αποδεικνύοντας ότι η οικονομική κρίση έχει επηρεάσει τη ρωσική αγορά δολομίτη (<http://www.reportlinker.com>).

Ο δολομίτης συναντάται με μεγάλη ανάπτυξη στον Ελληνικό χώρο, στη βάση των ανθρακικών σειρών (Τριαδικό – Ιουρασικό). Ο *Τσιραμπίδης (2001)* αναφέρει με βάση τις χρωματικές ποικιλίες του δολομίτη, τις κυριότερες περιοχές όπου σήμερα λαμβάνει χώρα συστηματική ή περιοδική εκμετάλλευση αυτού (πίνακας 3).

Πίνακας 3: Χρωματικές ποικιλίες και προέλευση δολομιτών στην Ελλάδα (σε παρένθεση το περιεχόμενο ποσοστό στο ορυκτό δολομίτης) (Τσιραμπίδης, 2001)

Χρώμα	Περιοχή
Λευκοί	Θάσου (92%), Γρανίτη (100%) – Βώλακα (100%) – Πηγών (92%) Δράμας
Ημίλευκοι	Ελικώνα Βοιωτίας (87%)
Τεφρόλευκοι	Νικήσιανης Καβάλας (87%)
Τεφροί	Μούνδρου Ρεθύμνης (90%)
Τεφρόμαυροι	Δαμάστας Ηρακλείου (62%)
Ερυθροί	Αγ. Βασιλείου Ρεθύμνης (80%)

Τα αποθέματα του δολομίτη εκτιμάται ότι ανέρχονται σε εκατοντάδες εκατομμύρια τόνους (Σκαρπέλης, 2002). Μολονότι τα αποθέματά του είναι ως επί το πλείστον κατάλληλα για μεγάλο εύρος εφαρμογών, η διαθεσιμότητα υψηλής ποιότητας μαγνησίτη εμποδίζει την εκτεταμένη χρήση του δολομίτη σε αντίστοιχες εφαρμογές.

Πρόσφατη έρευνα αγοράς στην Ελλάδα διαπιστώνει πως το 37% των βιομηχανιών που θα μπορούσε να χρησιμοποιήσει δολομίτη στην παραγωγή ποικίλων προϊόντων (όπως χρωμάτων, πλαστικών, γυαλιού), αγνοεί τη δυνατότητα αυτού του ακατέργαστου υλικού (Τσιραμπίδης, 2008).

Η εκμετάλλευσή του πραγματοποιείται επιφανειακά. Εάν περιέχει $MgO > 21\%$, υπάγεται στο καθεστώς του μεταλλευτικού κώδικα (μεταλλευτικό ορυκτό), ενώ με $MgO < 21\%$ κατατάσσεται στα λατομικά ορυκτά.

Η παραγωγή του πλησιάζει τους 100.000 τόνους (Σκαρπέλης, 2002). Τα επίσημα στοιχεία του Συνδέσμου Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων το έτος 2004 (Τσιραμπίδης, 2005) κάνουν λόγο για αύξηση της παραγωγής ανθρακικού ασβεστίου και δολομίτη από 176.000 τόνους το 2000 σε 200.000 τόνους (κατ' εκτίμηση) το 2004, ενώ ανοδική πορεία ακολούθησαν και οι εξαγωγές των ανωτέρω ορυκτών και πετρωμάτων, αφού από 2.700.000 € το 2000, σχεδόν διπλασιάστηκαν το 2003, φτάνοντας τα 5.320.000 €.

Δεδομένων, λοιπόν, της ευρείας έκτασης ανάπτυξής του στο γήινο φλοιό και του χαμηλού κόστους παραγωγής του, ο δολομίτης έχει συχνά χρησιμοποιηθεί σε

ερευνητικές μελέτες ως πολλά υποσχόμενο υλικό σχετικά με τις ροφητικές του ιδιότητες, με κύριο σκοπό τη βελτίωση της ποιότητας υδάτων.

Ανασκόπηση ερευνών

Κατά το πρόσφατο παρελθόν, πληθώρα ερευνητών έχει εξετάσει πειραματικά την επίδραση της μεταβολής:

- της μάζας του χρησιμοποιούμενου δολομίτη, ακατέργαστου ή θερμικά επεξεργασμένου (πυρωμένου),
- της κοκκομετρίας του δολομίτη,
- της αρχικής συγκέντρωσης των ανεπιθύμητων ιόντων στο διάλυμα, υδατικό ή μη,
- του pH του διαλύματος,
- της διάρκειας του χρόνου επαφής μεταξύ δολομίτη και διαλύματος,
- του ρυθμού ροής του διαλύματος διαμέσου του δολομίτη,
- της θερμοκρασίας του διαλύματος,
- του ρυθμού ανάδευσης του διαλύματος,
- της μερικής πίεσης CO₂,

ώστε να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα του δολομίτη ως υλικό ρόφησης.

Οι έρευνες έχουν επικεντρωθεί κυρίως στην αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δολομίτη και ιόντα βαρέων μετάλλων, όπως Pb²⁺ (Lee et al., 2006, Kocaoba, 2007, Pehlivan et al., 2009), Cd²⁺ (Kocaoba, 2007), Cu²⁺ (Walker et al., 2004, Pehlivan et al., 2009), As⁵⁺ (Ayoub & Mehawej, 2007, Salameh et al., 2010), σε ιόντα ραδιενεργών στοιχείων, όπως Am, Pu, U, Np (Brady et al., 1999), σε οργανικές ενώσεις, όπως βαφές (Walker et al., 2003, Boucif et al., 2010), συστατικά πετρελαίου (βενζοϊκό οξύ – Lagerge et al., 1993), χλωριωμένες φαινόλες (πενταχλωροφαινόλη – Marouf et al., 2006), σε αέρια, όπως CO₂ και NO₂ (Duffy et al., 2006), σε φωσφορικά ιόντα (Prochaska & Zouboulis, 2006).

Οι Brady et al. (1999) παρουσίασαν μετρήσεις της προσρόφησης ιόντων μετάλλων (Mg²⁺, Ca²⁺, Nd³⁺, Am³⁺, UO₂²⁺, NpO₂⁺ και PuO₂⁺) σε καθαρό δολομίτη, σε θερμοκρασία 25 °C, από διαλύματα NaCl. Χρησιμοποίησαν στα πειράματά τους 10 g δολομίτη, με μέγεθος κόκκων μικρότερο από 106 μm. Οι συγγραφείς κατέληξαν, μεταξύ άλλων, πως τα ιόντα Na⁺ και πιθανόν άλλα μονοσθενή κατιόντα επίσης, είναι ικανά να

ανταγωνιστούν με το Mg και το Ca για θέσεις στην επιφάνεια του δολομίτη, εφόσον βρίσκονται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες ($>0,5$ M). Πρόσθετα, παρατήρησαν ότι οι σπάνιες γαίες και οι ανθρακικές και θεικές τους ενώσεις φαινομενικά ανταλλάσσονται με το Ca, κάτι το οποίο δε συμβαίνει με το Mg. Κατέγραψαν επιπλέον ρόφηση ενώσεων Am – ανθρακικών, πιθανή ρόφηση ενώσεων Pu – ανθρακικών, ενώ διαπίστωσαν ότι ενώσεις U – ανθρακικών οδηγούν σε απελευθέρωση στο διάλυμα.

Στην προσπάθειά τους να απομακρύνουν αντιδρούσα κόκκινη βαφή (Red Brilliant) από υδατικά διαλύματα, οι *Walker et al. (2003)* χρησιμοποίησαν πυρωμένο δολομίτη με μέγεθος κόκκων 106 μm . Στα διάφορα πειράματά τους, η μάζα του δολομίτη ποίκιλε μεταξύ 1,06 και 17 $\text{g} \pm 0,002$ g σε 1,7 L διαλύματος, η αρχική συγκέντρωση της βαφής στο διάλυμα μεταξύ 400 και 1000 mg/L και ο ρυθμός ανάδευσης από 100 έως 500 rpm . Οι ανωτέρω ερευνητές συμπέραναν πως με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής στο διάλυμα, αύξηση του λόγου της μάζας του δολομίτη προς τον όγκο του διαλύματος και αύξηση του ρυθμού ανάδευσης, αυξήθηκε η ποσότητα της βαφής που προσροφήθηκε.

Οι *Walker et al. (2004)* αξιολόγησαν την ικανότητα πυρωμένου δολομίτη ως προς τη δέσμευση ιόντων Cu^{2+} από υδατικά διαλύματα. Η θερμική κατεργασία του δολομίτη πραγματοποιήθηκε στους 800 $^{\circ}\text{C}$, για χρονικό διάστημα 6 έως 24 h. Το μέγεθος των κόκκων του ήταν 39 μm , ενώ η μάζα που χρησιμοποιούνταν στα πειράματα, $0,850 \pm 0,002$ g σε 1,7 L διαλύματος. Η αρχική συγκέντρωση των ιόντων Cu^{2+} ήταν 500 mg/L . Τα πειράματα έδειξαν πως πυρωμένος δολομίτης, λόγω της μεγαλύτερης ειδικής του επιφάνειας, προσροφά μεγαλύτερες ποσότητες ιόντων Cu^{2+} συγκριτικά με τον ακατέργαστο δολομίτη.

Ο *Hindar (2005)* μελέτησε τη χρήση δολομίτη σε επίπεδο υδρολογικής λεκάνης, με σκοπό να αντιμετωπίσει την επεισοδιακή οξοποίηση των ρεμάτων σε περιοχές της Νορβηγίας, η οποία προκαλούνταν από την απόθεση αλάτων της θάλασσας. Συγκεκριμένα, στα υπό εξέταση ρέματα παρατηρήθηκαν, κατά επεισόδια, αυξημένες και δυνητικά τοξικές για τους ζώντες σε αυτά σολωμούς, συγκεντρώσεις Al, ένεκα της ιονανταλλαγής μεταξύ ιόντων Na^+ και Mg^{2+} (από τα άλατα της θάλασσας) και ιόντων H^+ και Al (από τα εδάφη). Μετά τη χρήση δολομιτικής σκόνης, η τιμή του pH των ρεμάτων αυξήθηκε πάνω από τα κρίσιμα επίπεδα (τιμή pH περίπου 6,0), ενώ το ανόργανο Al

ελαττώθηκε σε τιμές κάτω των 20 $\mu\text{g/L}$ Al, καθιστώντας πλέον τα νερά των ρεμάτων μη τοξικά για τους ευαίσθητους σολωμούς.

Μελετώντας την αποδοτικότητα της σκόνης ακατέργαστου δολομίτη στην προσρόφηση κατιόντων πεντασθενούς αρσενικού (As^{5+}), υπό τη μορφή HAsO_4^{2-} , από το νερό, οι *Ayoub & Mehawej (2007)* χρησιμοποίησαν διαλύματα με διαλύτες απεσταγμένο νερό, συνθετικό υπόγειο νερό ή φιλτραρισμένα υγρά απόβλητα, σε θερμοκρασία δωματίου 22 ± 1 °C. Κατά την πειραματική διαδικασία τα δείγματα του δολομίτη είχαν μέγεθος κόκκων μικρότερο από 0,075 mm (κόσκινο #200) και ζύγιζαν 15 g. Η αρχική συγκέντρωση του As^{5+} κυμαινόταν από 0,055 mg/L έως 1,08 mg/L, οι τιμές του ρυθμού ροής του διαλύματος στο σωλήνα ήταν 5,5 mL/min και 10 mL/min, οι τιμές του pH ήταν μεταξύ 7,08 και 5,31. Μεγαλύτερη αποδοτικότητα στην απομάκρυνση As^{5+} παρατηρήθηκε με: α) χαμηλότερους ρυθμούς ροής του διαλύματος (ένεκα μακρύτερου χρόνου επαφής μεταξύ δολομίτη και ιόντων As^{5+}), β) χαμηλότερες τιμές pH του διαλύματος [κάτω από pH 8, τιμή η οποία αντιπροσωπεύει το pH_{PZC} του δολομίτη (*Pokrovsky et al., 1999*), οπότε και ευνοείται η ανιοντική του προσροφητική ικανότητα], γ) χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις As^{5+} , δ) διαλύματα με διαλύτη απεσταγμένο νερό ή συνθετικό υπόγειο νερό, σε αντίθεση με εκείνα με διαλύτη φιλτραρισμένα υγρά απόβλητα, στα οποία οι συγκεντρώσεις ανταγωνιστών διαλυμένων ανιόντων (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^-) ήταν υψηλές (το Cl^- αποδείχτηκε μη ανταγωνιστικό ανιόν). Αξίζει επίσης να αναφερθεί πως επιτεύχθηκε αναγέννηση του κορεσμένου σε As^{5+} δολομίτη με διάλυμα NaOH σε pH 10,5.

Σε έρευνά του για την απομάκρυνση ιόντων Pb^{2+} και Cd^{2+} από υδατικά διαλύματα, ο *Kocsova (2007)* επέλεξε το δολομίτη (με μέγεθος κόκκων 200 mesh) ως προσροφητικό υλικό. Μεταβάλλοντας την αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων μεταξύ 5 και 100 mg/L, την τιμή του pH αυτών μεταξύ 1 και 8, το χρόνο επαφής μεταξύ 5 και 90 min και τη μάζα του δολομίτη μεταξύ 0,1 και 1 g, συμπέρανε στα πειράματά του, σε θερμοκρασία 20 ± 2 °C, πως η μεγαλύτερη προσρόφηση στο δολομίτη συνέβαινε, όταν η αρχική συγκέντρωση ήταν 20 mg/L, η τιμή pH του διαλύματος 5, ο χρόνος επαφής 60 min και η μάζα του δολομίτη 0,5 g. Σημείωσε ακόμη πως η προσρόφηση ενισχύθηκε με αύξηση της τιμής του pH (σε πολύ χαμηλές τιμές τα ιόντα H^+ ανταγωνίζονται με τα ιόντα Pb^{2+} και Cd^{2+} για τις ελεύθερες θέσεις στην επιφάνεια του δολομίτη), της

ποσότητας του δολομίτη (αφού έτσι αυξήθηκε η ειδική επιφάνεια, προσφέροντας περισσότερες θέσεις ρόφησης) και του χρόνου επαφής, ενώ στο συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων των ανεπιθύμητων κατιόντων στα υδατικά διαλύματα, οι προσροφούμενες ποσότητες διατηρήθηκαν σχεδόν σταθερές.

Οι *Pehlivan et al. (2009)* μελέτησαν την αποτελεσματικότητα δολομίτη από την Τουρκία στην απομάκρυνση ιόντων Cu^{2+} και Pb^{2+} από υδατικά διαλύματα, σε θερμοκρασία δωματίου 25 ± 1 °C. Για τα πειράματά τους χρησιμοποίησαν ποσότητα δολομίτη ίση με 0,2 g, αρχική συγκέντρωση υδατικών διαλυμάτων των προαναφερθέντων μετάλλων ίση προς 0,01 M, τιμές pH των διαλυμάτων από 2 έως 7 και χρόνο επαφής του δολομίτη με το υδατικό διάλυμα που δεν ξεπερνούσε τα 240 min. Διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση στο δολομίτη ήταν μεγαλύτερη όσο η ποσότητα και η ειδική επιφάνεια του ακατέργαστου υλικού ήταν μεγαλύτερες και όσο ο χρόνος επαφής αύξανε (καλύτερη προσρόφηση στα 50 min). Ακόμη η βέλτιστη τιμή pH υπολογίστηκε σε 5.

Διερευνώντας την κινητική και θερμοδυναμική της προσρόφησης αρσενικού σε δολομίτη, οι *Salameh et al. (2010)* χρησιμοποίησαν μάζα δολομίτη ίση προς $1,0 \pm 0,0005$ g σε επαφή με 500 mL διαλύματος αρσενικού για 8 h, σε σταθερή θερμοκρασία 22 °C. Αύξηση του pH είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας As που προσροφάται στο δολομίτη (βέλτιστη τιμή pH: 2). Αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης As στο υδατικό διάλυμα οδήγησε σε ελαφρά αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας στο δολομίτη. Μεταβάλλοντας τη μάζα του δολομίτη μεταξύ 0,5 και 4 g, μα διατηρώντας σταθερές την τιμή του pH και την αρχική συγκέντρωση As, διαπιστώθηκε πως το ποσοστό προσρόφησης As αυξήθηκε με το χρόνο και τη μάζα του δολομίτη (αύξηση διαθεσιμότητας θέσεων προσρόφησης). Επιλέγοντας διάφορα εύρη μεγεθών κόκκων από 0,1 – 0,335 mm έως 0,710 – 2,00 mm, σημειώθηκε μικρή αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας As με μείωση του μεγέθους των κόκκων του δολομίτη, διότι αυξήθηκε η ειδική επιφάνεια αυτών. Εξάλλου, η παρουσία ιόντων ανταγωνιστών έδειξε να επηρεάζει την προσρόφηση του As και συγκεκριμένα αύξηση της συγκέντρωσης SO_4^{2-} μείωσε την ποσότητα As που απομακρύνεται, η παρουσία ιόντων PO_4^{3-} ελάττωσε σημαντικά την ποσότητα As που προσροφάται, ενώ η αύξηση της

συγκέντρωσης Cl⁻ δεν επηρέασε την ποσότητα As, καθιστώντας το τελευταίο ανιόν μη ανταγωνιστικό.

Οι *Boucif et al. (2010)* δοκίμασαν θερμικά επεξεργασμένο δολομίτη για την απομάκρυνση της βαφής azo orange I από υδατικά διαλύματα. Το μέγεθος των κόκκων του υλικού ήταν μεταξύ 0,125 και 0,25 mm. Δείγματα ακατέργαστου δολομίτη θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες από 450 έως 1000 °C. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 25 ± 1 °C. Αναμείχθηκαν 0,06 g δολομίτη με 20 mL υδατικού διαλύματος της βαφής orange I, με εύρος συγκεντρώσεων 20 – 200 mg/L. Το pH ρυθμίστηκε σε 5, ώστε υψηλές ηλεκτροστατικές έλξεις να γεννώνται ανάμεσα στα αρνητικά φορτία της orange I και τις θετικά φορτισμένες θέσεις προσρόφησης των θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων δολομίτη. Η μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης παρατηρήθηκε στο δολομίτη που υπέστη επεξεργασία στους 900 °C και η οποία ήταν 6 φορές υψηλότερη από εκείνη του ακατέργαστου δολομίτη.

Σχετικά με την επεξεργασία και τη βελτίωση της ποιότητας διαλυμάτων όξινης απορροής μεταλλείων με τη χρήση δολομίτη, οι *Potgieter – Vermaak et al. (2006)* χρησιμοποίησαν ασβεστόλιθο, δολομίτη και ιπτάμενη τέφρα, λόγω του χαμηλού τους κόστους, με σκοπό να αντιμετωπίσουν τις καταστροφικές επιπτώσεις των υδάτων όξινης απορροής μεταλλείων. Μετά την επαφή με δολομίτη, μεγέθους κόκκων μικρότερου των 150 μm, οι αναλύσεις στα δείγματα των νερών για pH και ιόντα δισθενούς σιδήρου, τρισθενούς σιδήρου, ασβεστίου, μαγνησίου και θειικά, έδειξαν πως η ποιότητα των νερών βελτιώθηκε με την αύξηση της ποσότητας και της επιφάνειας του ακατέργαστου δολομίτη και με την αύξηση του χρόνου επαφής.

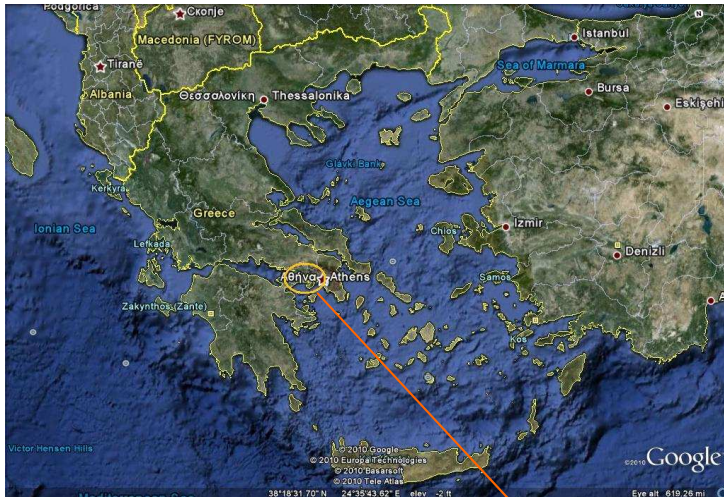
Κλείνοντας το τρέχον κεφάλαιο, από όσο είναι σε θέση έως σήμερα να γνωρίζει ο συγγραφέας της παρούσας διατριβής, έπειτα από εξαντλητική αναζήτηση σε έγγραφες και ηλεκτρονικές, ελληνικές και ξενόγλωσσες βιβλιογραφικές πηγές, με συνδυασμό λέξεων – κλειδιά όπως δολομίτης, ιονανταλλαγή, ιοντική ανταλλαγή, νάτριο, υφάλμυρα νερά, ύδατα, άλατα, αφαλάτωση, ανθρακικά πετρώματα, αρδευτικό νερό, βελτίωση, dolomite, ion exchange, sodium, water, brackish, desalination, saline, Na, SAR, irrigation water, improvement, removal, ουδείς ερευνητής έχει δημοσιεύσει μελέτη σχετικά με τη χρήση δολομίτη για τη βελτίωση της ποιότητας υδάτων με αυξημένη περιεκτικότητα σε

ιόντα Na^+ (μέσω του μηχανισμού της ιονανταλλαγής). Το γεγονός αυτό αποτέλεσε ισχυρό κίνητρο για την ενασχόληση με το συγκεκριμένο ερευνητικό θέμα.

Ακολούθως, επιχειρείται μια γεωγραφική και γεωλογική σκιαγράφηση της περιοχής από την οποία λήφθηκε το υλικό για τις ανάγκες των πειραμάτων της μελέτης.

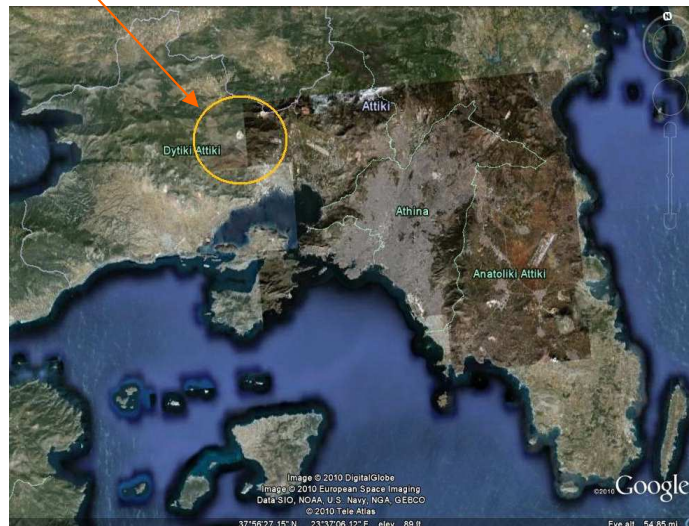
Γεωγραφική θέση και γεωλογία της περιοχής μελέτης

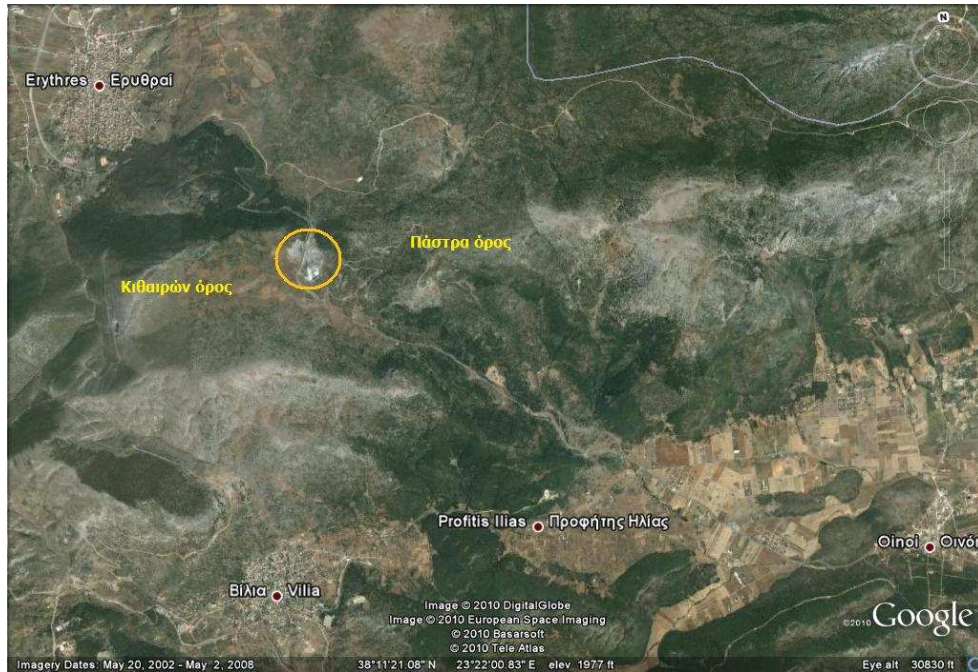
Το ανενεργό λατομείο, στο οποίο πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία των δολομιτικών σχηματισμών για τις ανάγκες των πειραματικών διεργασιών της παρούσας διατριβής, βρίσκεται στη Δ. Αττική, ΝΑ του χωριού Ερυθρές, Β του χωριού Βίλλια και ΒΔ του χωριού Οινόη, επί της παλαιάς εθνικής οδού Αθηνών – Θηβών (βλ. εικ. 3, 4). Συγκεκριμένα εντοπίζεται μεταξύ των ανατολικών παρυφών του όρους Κιθαιρώνα και των δυτικών του όρους Πάστρα, στον αποκαλούμενο αυχένα της Κάζας (στο γεωλογικό χάρτη του Ι. Γ. Μ. Ε., φύλλο Ερυθραί, η τοποθεσία ονομάζεται «Δρυός Κεφαλαί») (βλ. εικ. 4, 6).



Εικ. 2: Η περιοχή της Ελλάδας από δορυφόρο. Σε έλλειψη με πορτοκαλί χρώμα: η περιοχή μελέτης (Google Earth, 2010).

Εικ. 3: Η περιοχή της Αττικής από δορυφόρο. Σε κύκλο με πορτοκαλί χρώμα: η περιοχή μελέτης (Google Earth, 2010).





Εικ. 4: Η περιοχή μελέτης από δορυφόρο (σε κύκλο με πορτοκαλί χρώμα)
(Google Earth, 2010).



Εικ. 5: Το ανενεργό λατομείο και οι θέσεις δειγματοληψίας από δορυφόρο
(Google Earth, 2010).

Σύμφωνα με τους Δούνα (1971), Mariolakos et al. (1982) και Paranikolaou et al. (2004), η ευρύτερη περιοχή νότια των Ερυθρών περιλαμβάνει γεωλογικούς σχηματισμούς που ανήκουν στη γεωτεκτονική ενότητα της Ανατολικής Ελλάδας (Υποπελαγονική). Πιο αναλυτικά, η στρωματογραφία της περιοχής από τους παλαιότερους προς τους νεότερους σχηματισμούς, διαρθρώνεται ως ακολούθως (Δούνας, 1971):

- Ανώτερο Παλαιοζωικό (Λιθανθρακοφόρο – Πέρμιο).

Περιλαμβάνει αργιλικούς σχιστόλιθους, ψαμμίτες, γραουβάκες και κροκαλοπαγή, μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται βασικά ηφαιστειακά πετρώματα (κερατοφύρες, μελαφύρες και κερατοφυρικοί τόφφοι). Εντός των στρωμάτων αυτών και σε διάφορους στρωματογραφικούς ορίζοντες, συναντώνται φακοειδείς ενστρώσεις λεπτοπλακωδών, άλλοτε παχυπλακωδών, ενίοτε μαργαϊκών ή κονδυλωδών ασβεστολίθων, χρώματος λευκού, λευκού ροδίζοντος, κιτρινόλευκου ή μαύρου, συνήθως μικρές σε μέγεθος, αν και κάποιες φορές παρουσιάζουν σημαντικές διαστάσεις.

Τα ανωπαλαιοζωικά στρώματα είναι ιζήματα παράκτιας και νηρητικής φάσης.

Τα βασικά ηφαιστειακά πετρώματα εντοπίζονται σε όλους τους στρωματογραφικούς ορίζοντες από το Λιθανθρακοφόρο έως και το Μέσο Τριαδικό και σε περισσότερες της μιας παρεμβολές. Σε ορισμένες περιοχές παρατηρείται πυκνή εναλλαγή ηφαιστειακών τόφφων με στρώματα ψαμμίτη και αργιλικών σχιστολίθων. Η πλειοψηφία των τόφφων αυτών αποτέθηκαν σε νερά θαλασσίων λεκανών ιζηματογένεσης, γεγονός που συμπεραίνεται από την ανάμειξη άμμου με στοιχεία ηφαιστειακής σποδού (τοφφίτες).

Τα παλαιοζωικά ιζήματα σε κάποιες περιοχές εμφανίζουν μικρή μεταμόρφωση (φυλλίτες, χαλαζίτες).

Τέλος, πληθώρα απολιθωμάτων έχει ανευρεθεί στο ανωπαλαιοζωικό σύστημα. Αυτά περιλαμβάνονται κυρίως εντός των ασβεστολιθικών ενστρώσεων και περιλαμβάνουν αντιπροσώπους βασικά των πρωτοζώων, των κρινοειδών και των φυκών.

- Κατώτερο – Μέσο Τριαδικό.

Παρατηρούνται λεπτοπλακώδεις έως μεσοπλακώδεις ασβεστόλιθοι της φάσης Hallstatt, μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται στρώματα κερατολίθων, ψαμμιτών, φυλλωδών και κονδυλωδών μαργαϊκών ασβεστολίθων, αργιλικών σχιστολίθων, καθώς και στρώματα ηφαιστειακών τόφφων, τα οποία αποτέθηκαν μέσα στην ίδια λεκάνη ιζηματογένεσης και περικλείουν φακοειδείς ασβεστολιθικές ενστρώσεις. Το μέγιστο πάχος του συστήματος αυτού ανέρχεται σε 60 m περίπου.

Τα προηγούμενα στρώματα χαρακτηρίζονται από ποικίλους χρωματισμούς, όπως λευκό, ερυθρό, βυσσινόχρωμο, ερυθρότεφο, τεφρό και πρασινότεφο. Διακρίνονται γενικά έντονες στολιδώσεις.

Σχεδόν πάντα παρεμβάλλονται ανάμεσα σε άστρωτους μεσοτριαδικούς ασβεστολίθους και παλαιοζωικά ιζήματα. Σπανίως αναπτύσσονται σε όλο τους το πάχος, ενώ κατά περιπτώσεις, δεν παρατηρούνται στην επαφή Ανωτέρου Παλαιοζωικού και άστρωτων μεσοτριαδικών ασβεστολίθων εξαιτίας τεκτονικών αιτίων (τοπικές ολισθήσεις και διαφορικές κινήσεις).

Οι κατωτριαδικοί ασβεστόλιθοι επίκεινται πολλές φορές κερατοφυρικών τόφφων περμικής ηλικίας.

- Μέσο – Ανώτερο Τριαδικό.

Αναπτύσσονται λευκοί έως λευκότεφροι, κατά τόπους, ροδίζοντες ασβεστόλιθοι, άστρωτοι έως παχυστρωματώδεις, με μεγάλο βαθμό διάρρηξης και κερματισμού. Έχουν αποτεθεί με συμφωνία πάνω στα ιζήματα του Κατωτέρου – Μέσου Τριαδικού. Το μέγιστο πάχος τους πλησιάζει τα 350 m περίπου.

Πρόκειται γενικά για δολομιτικούς ασβεστολίθους, που μεταπίπτουν συχνά, προς τους κατώτερους ορίζοντες, σε τυπικούς δολομίτες.

Σε πολλές περιπτώσεις, σακχαρώδης υφή χαρακτηρίζει τους ασβεστολίθους αυτούς, γεγονός που υποδηλώνει ασθενή μεταμόρφωση.

Τα ασβεστοφύκη *Diplopora annulata* και *Gyroporella vesiculifera*, μεγάλα *Megalodon*, κοράλλια και γαστερόποδα έχουν, μεταξύ άλλων, ανευρεθεί στους εν λόγω ασβεστολίθους.

- Ανώτερο Τριαδικό.

Αντιπροσωπεύεται από βαθύτεφρους έως μελανότεφρους ασβεστολίθους, λεπτοπλακώδεις έως μεσοπλακώδεις, σε πολλές περιπτώσεις δολομιτικούς, οι οποίοι περικλείουν κονδύλους και ενστρώσεις κερατολίθου. Εμφανίζουν συνήθως ακανόνιστη στολίδωση. Έχουν αποτεθεί σύμφωνα πάνω στους παχυστρωματώδεις έως άστρωτους μέσο- έως ανωτριαδικούς ασβεστολίθους, δίχως στρωματογραφική διακοπή. Το πάχος τους υπερβαίνει τα 250 m, ωστόσο στις περισσότερες περιοχές όπου αυτοί εντοπίζονται, συνιστούν μικρά υπολείμματα που έχουν διασωθεί από μια πολύ ισχυρή διάβρωση.

Οι ανωτριαδικοί ασβεστόλιθοι εμφανίζονται συνήθως ψευδο-ωολιθικοί, ελαφρά κρυσταλλωμένοι και συχνά οργανοθραυσματοπαγείς.

Απολιθώματα που έχουν εντοπιστεί στους ασβεστολίθους τούτους είναι αμμωνίτες, γαστερόποδα, κωνόδοντα, *Halobia* και το χαρακτηριστικό μικροαπολίθωμα *Involutina* sf. *communis*.

- Ανώτερο Κρητιδικό (Κενομάνιο – Σενώνιο).

Περιλαμβάνει ασβεστολίθους που αποτέθηκαν μετά την επίκλυση του Κενομανίου. Μια προοδευτική προέλαση της επίκλυσης γίνεται αντιληπτή από το Νότο προς Βορρά και από ΝΔ προς ΒΑ, αρχόμενη από το Κενομάνιο και τελειώνοντας πιθανόν κατά το Μαιστρίχτιο, οπότε και αποτίθεται ο φλύσχης. Το γεγονός της προέλασης αυτής έχει ως συνέπεια το Ανώτερο Κρητιδικό να έρχεται σε επαφή με τα προ-ανωκρητιδικά ιζήματα κατά θέσεις, άλλοτε με στρώματα Κενομανίου, άλλοτε Τουρώνιου και άλλοτε Σενωνίου ηλικίας.

Στο Κενομάνιο αναπτύσσονται ασβεστόλιθοι ανοικτόφαιοι έως φαιοπράσινοι, λεπτοπλακώδεις, στιφροί, πολλές φορές μαργαϊκοί, εναλλασσόμενοι με φυλλώδεις μάργες. Απολιθώματα που περικλείουν είναι τα *Exogyra columba*, *Pecten quadricostatus*,

ρουδιστές, διάφορα είδη ελασματοβραγχίων, γαστεροπόδων, εχίνων, καθώς και τρηματοφόρα (*Cuneolina*, *Praealveolina*, *Orbitolina*, *Miliolidae*). Στους κατώτατους ορίζοντες του Κενομανίου εντοπίστηκαν και χαρόφυτα, τα οποία υποδηλώνουν υφάλμυρο φάση. Το μέγιστο πάχος των ασβεστολίθων του Κενομανίου εκτιμάται σε 100 m περίπου.

Στο Τουρώνιο ανήκουν παχυπλακώδεις ανοικτόφαιοι έως τεφροί ασβεστόλιθοι, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από έντονη οσμή βιτουμενίων κατά τη θραύση. Επικάθηνται με συμφωνία πάνω στους ασβεστολίθους Κενομανίου. Σε ορισμένες όμως περιοχές, έρχονται ασύμφωνα σε επαφή με τριαδικούς ασβεστολίθους, λόγω της προοδευτικής επίκλυσης της περιοχής από την ανωκρητιδική θάλασσα. Έχουν εντοπιστεί στη μάζα τους απολιθώματα ρουδιστών, οστρέων, εχίνων και τρηματοφόρων. Το πάχος τους κυμαίνεται από λίγα m έως και περισσότερο από 80 m.

Το Σενώνιο εκπροσωπείται από λεπτοστρωματώδεις κεραμόχρωμους, πράσινους και πρασινότεφρους ασβεστολίθους, οι οποίοι μεταπίπτουν σε μαργαϊκούς ασβεστολίθους και εναλλάσσονται προς τα πάνω με ψαμμίτες και κλαστικούς ασβεστολίθους, για να παραχωρήσουν τελικά τη θέση τους σε ψαμμίτες, οι οποίοι συνιστούν τη μετάβαση προς τον επικείμενο φλύσχη. Οι ασβεστόλιθοι και ψαμμίτες περιέχουν πληθώρα απολιθωμάτων, κύρια τρηματοφόρων, όπως *Globigerina*, *Globotruncana* sp., *Miliolidae*, *Rotaliidae*, *Textulariidae*, *Thaumatoporella*, *Cuneolina* sp. Το πάχος τους υπολογίζεται στα 40 m.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί πως στην περιοχή απαντούν κοιτάσματα βωξίτη μεταξύ των τριαδικών και ανωκρητιδικών ασβεστολίθων. Οι βωξίτες αναπτύσσονται με τη μορφή στρωματοειδών κοιτών, με διαστάσεις που κυμαίνονται από 20 m και πάνω και διαφέρουν από θέση σε θέση. Τα βωξιτικά κοιτάσματα σπάνια παρουσιάζουν επίπεδη στρώση. Συνήθως ακολουθούν τις πολλαπλές πτυχώσεις των ασβεστολίθων της οροφής, οπότε και εμφανίζονται ως πολυπτυχωμένα σώματα. Επίσης χαρακτηρίζονται από έντονο κερματισμό πυκνής κατάκλασης, λόγω των πιέσεων που ασκήθηκαν σε αυτά.

Οι βωξίτες της περιοχής είναι σοκολατόχρωμοι έως βαθυκόκκινοι, με ιστό συνήθως πisolιθικό. Κατά το πλείστον, κατατάσσονται στο βαιμιτικό τύπο, δηλαδή στους βωξίτες τους διαλυτούς σε αλκάλια.

- Τεταρτογενές

Οι τεταρτογενείς σχηματισμοί διακρίνονται σε διλούβιους και αλλούβιους. Το Διλούβιο περιλαμβάνει:

α) Αποθέσεις χειμάρρων, οι οποίες εντοπίζονται στα κατώτερα τμήματα των κοιλάδων της ευρύτερης περιοχής και τις ομαλές περιοχές που εκτείνονται κατάντη των εξόδων των κοιλάδων των χειμάρρων. Στην τελευταία περίπτωση εμφανίζονται με τη μορφή ριπιδίων χειμάρρων. Το χρώμα τους είναι γενικά καστανό ή καστανέρυθρο. Δημιουργούνται από κροκάλες καλώς ή μέτρια αποστρογγυλωμένες, που συνδέονται μεταξύ τους με ασβεσταργιλοψαμμιτικό υλικό, ώστε η συνοχή τους να είναι μεγάλη και τελικά, κατά θέσεις, να λαμβάνουν τη μορφή κροκαλοπαγούς – λατυποκροκαλοπαγούς. Συχνά ανάμεσα στα κροκαλοπαγή – λατυποκροκαλοπαγή και ιδίως στις περιοχές κατάντη των εξόδων των κοιλάδων, συναντώνται φακοειδείς ακανόνιστες ενστρώσεις αμμούχου ερυθράς – καστανέρυθρης αργίλου, με πάχος που ποικίλει από λίγα cm έως δεκάδες m. Το πάχος των χειμαρρωδών τούτων αποθέσεων τυγχάνει μικρό στις πλευρές των κοιλάδων, ενώ στο εσωτερικό τους υπολογίζεται σε δεκάδες m.

β) Αποθέσεις κλειστών λεκανών, τις οποίες συναντά κανείς σε ταπεινωμένες τοπογραφικά περιοχές, όπου η αποστράγγιση έλαβε χώρα κατά το πρόσφατο παρελθόν ή εξακολουθεί και σήμερα να πραγματοποιείται μέσω καταβοθρών. Οι αποθέσεις αυτές περιλαμβάνουν είτε λεπτομερείς αμμοαργιλώδεις σχηματισμούς, πλούσιους σε οξειδία Fe ή αδρομερέστερους σχηματισμούς, οι οποίοι αποτελούνται από ανάμεικτες κροκάλες και λατύπες, πολλές φορές συγκολλημένες με αμμοαργιλώδες υλικό. Απαντούν στα κράσπεδα των κλειστών λεκανών και κατά πλειοψηφία συνιστούν παλαιούς κώνους χειμάρρων, οι οποίοι είχαν ως επίπεδο βάσης το επίπεδο των λεκανών αυτών. Το χρώμα όλων των προαναφερθέντων σχηματισμών των κλειστών λεκανών είναι έντονο ερυθρό ή καστανέρυθρο.

γ) Πλευρικά κορήματα, τα οποία θεωρούνται από τους παλαιότερους σχηματισμούς του Διλούβιου. Πρόκειται για σχηματισμούς ισχυρά συνεκτικούς, ανοικτόφαιους έως

κιτρινόφαιους, αποτελούμενους από λατύπες λίγο ή περισσότερο αποστρογγυλωμένες και συνδεδεμένες με ασβεσταργλική συνήθως κόλλα. Παρατηρούνται με τη μορφή παχιών τραπεζών, ανάμεσα στις οποίες παρεμβάλλεται κάποιες φορές λεπτό στρώμα φαιοκίτρινου αργιλομαργαϊκού υλικού.

Το Αλλούβιο αντιπροσωπεύεται από:

α) Σύγχρονες αποθέσεις χειμάρρων, οι οποίες περικλείουν συνήθως αδρομερή υλικά, κύρια κροκάλες και άμμους. Εντοπίζονται σε χειμάρρους και χαραδρώσεις.

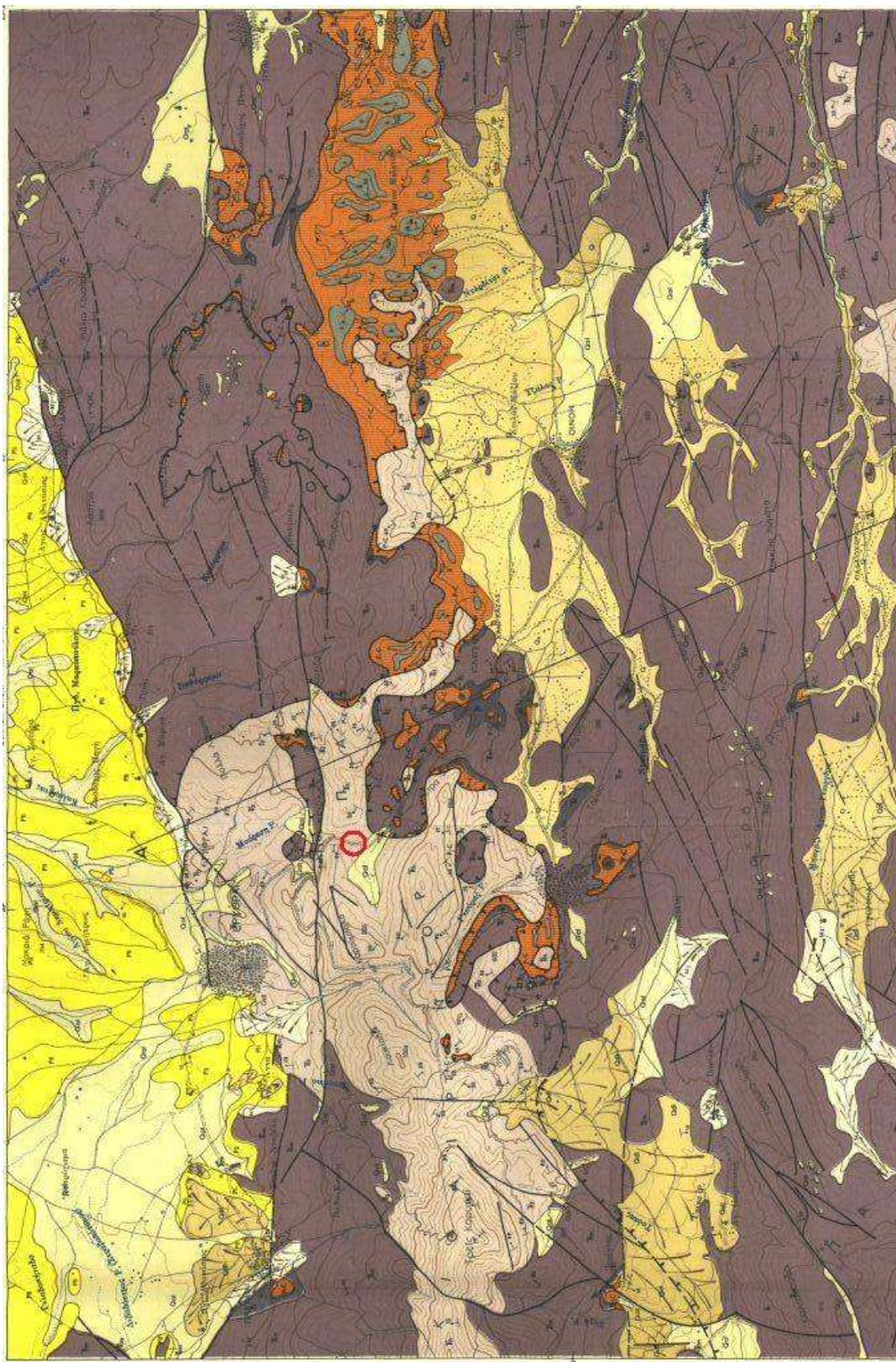
β) Αποθέσεις κοιλάδων και κλειστών λεκανών, οι οποίες απαντούν στις αξονικές ζώνες των κοιλάδων και τα κεντρικά τμήματα των κλειστών λεκανών, που προέρχονται από τη διάβρωση των ασβεστολίθων και συνιστούν οροφές καρστικών βυθισμάτων ποικίλων διαστάσεων. Συγκροτούνται από λεπτομερή υλικά όπως αργίλους, αμμούχες αργίλους και άμμους.

γ) Αναβαθμίδες χειμάρρων, οι οποίες σχηματίζονται δίπλα στη σημερινή κοίτη των χειμάρρων ή τις πλευρές των κοιλάδων αυτών και αποτελούν κατά διαστήματα λεπτές επιμήκεις λωρίδες από αδρομερή υλικά κυρίως.

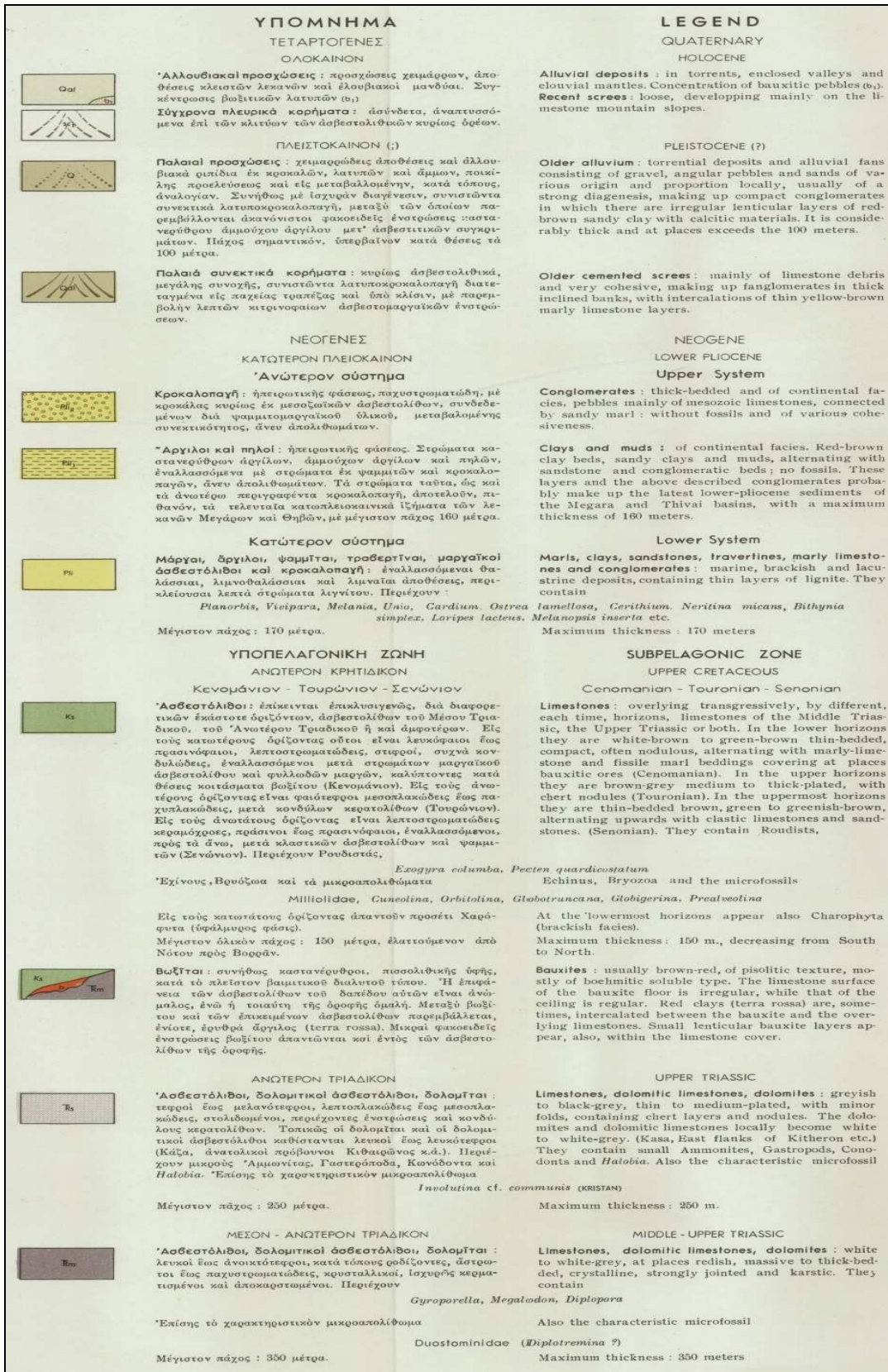
δ) Κορήματα κλιτύων, τα οποία αναπτύσσονται στις κλιτείες των ασβεστολιθικών κυρίως ορεινών όγκων και σχηματίζονται από ασβεστολιθικές λατύπες ποικίλου μεγέθους, ενώ συνήθως δεν περιέχουν αργίλους ή άλλα υλικά. Παρουσιάζονται γενικώς ασύνδετα.

ε) Αποσαθρώματα πετρωμάτων, τα οποία παρατηρούνται στους ανωπαλαιοζωικούς σχιστοψαμμίτες και λοιπούς σχηματισμούς αργλικής σύστασης και κυρίως στα νεογενή ιζήματα.

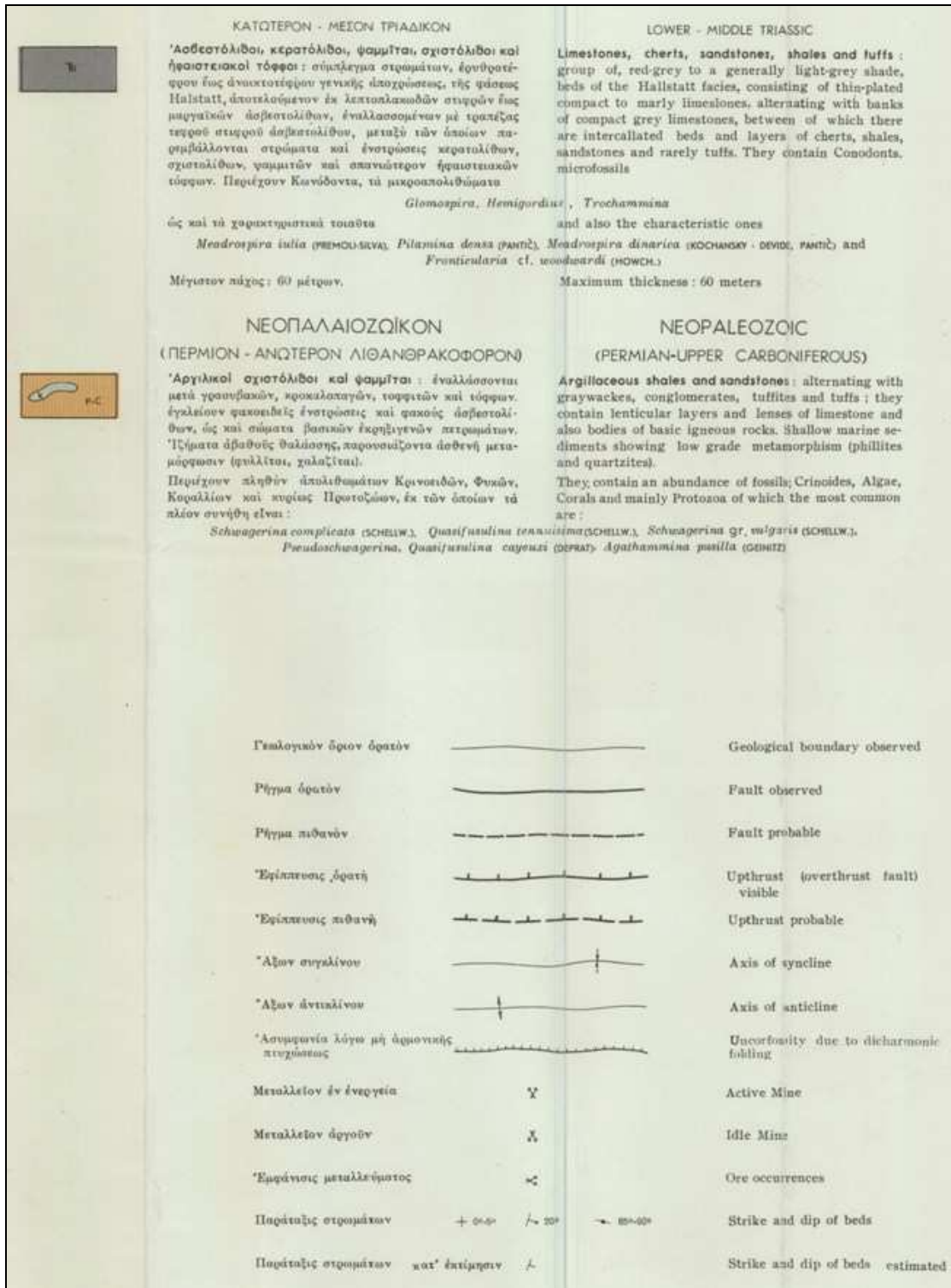
Παρατίθεται κατωτέρω ο γεωλογικός χάρτης του Ι. Γ. Μ. Ε., φύλλο Ερυθραί, στον οποίο σημειώνεται η θέση του ανενεργού λατομείου (εικ. 6).



Εικ. 6: Γεωλογικός χάρτης Ι. Γ. Μ. Ε., φύλλο Ερυθραΐ (για περιγραφή των σχηματισμών βλ. κείμενο). Σε κύκλο με κόκκινο χρώμα: η περιοχή του ανενεργού λατομείου.



Εικ. 6 (συνέχεια) : Υπόμνημα γεωλογικού χάρτη Ι. Γ. Μ. Ε., φύλλο Ερυθραί.



Εικ. 6 (συνέχεια): Υπόμνημα γεωλογικού χάρτη Ι. Γ. Μ. Ε., φύλλο Ερυθραί.

Συλλογή, προετοιμασία και προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων

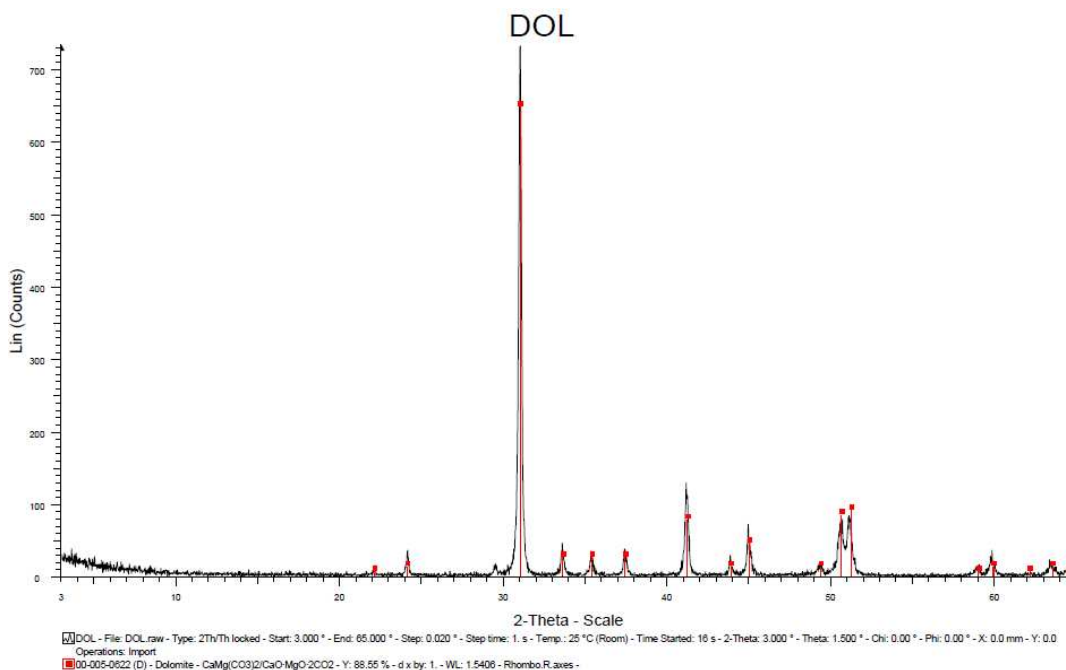
Οι σχηματισμοί από τους οποίους συνελέχθησαν τα δείγματα για τις πειραματικές διεργασίες, ανήκουν στους Ανωτριάδικούς δολομίτες, σύμφωνα με το υπόμνημα του γεωλογικού χάρτη, φύλλο Ερυθραί, του Ι. Γ. Μ. Ε. (εικ. 6).

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε από 5 διαφορετικές θέσεις εντός του λατομείου, ώστε να είναι όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτική (εικ. 5).

Το χρώμα του πετρώματος ήταν σκούρο γκρι – τεφρό, με εμφανείς λευκές φλέβες ενίοτε, πιθανόν ασβεστίτη.

Τα δείγματα υπέστησαν θραύση σε συσκευή Retsch Typ BB2 και εν συνεχεία διαχωρίστηκαν και ταξινομήθηκαν σε διαφορετικά μεγέθη κοκκομετρίας με τη χρήση αυτόματης συσκευής κοσκίνισης W. S. Tyler, Type Rotap, Model RX-30 H&B, στις εγκαταστάσεις της εταιρείας Τιτάν Α. Ε. στο Καμάρι Βοιωτίας. Ο χρόνος αυτόματης κοσκίνισης ανερχόταν στα 5 min. Η σειρά κοσκίνων που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Analysiensieb ISO 565, DIN ISO 3310-1. Τα κλάσματα του υλικού που προέκυψαν, ανήκαν σε μια από τις ακόλουθες κατηγορίες μεγέθους κόκκων: α) 0,5 – 2 mm (d1), β) 0,25 – 0,5 mm (d2), γ) 0,063 – 0,25 mm (d3) και δ) <0,063 mm (d4).

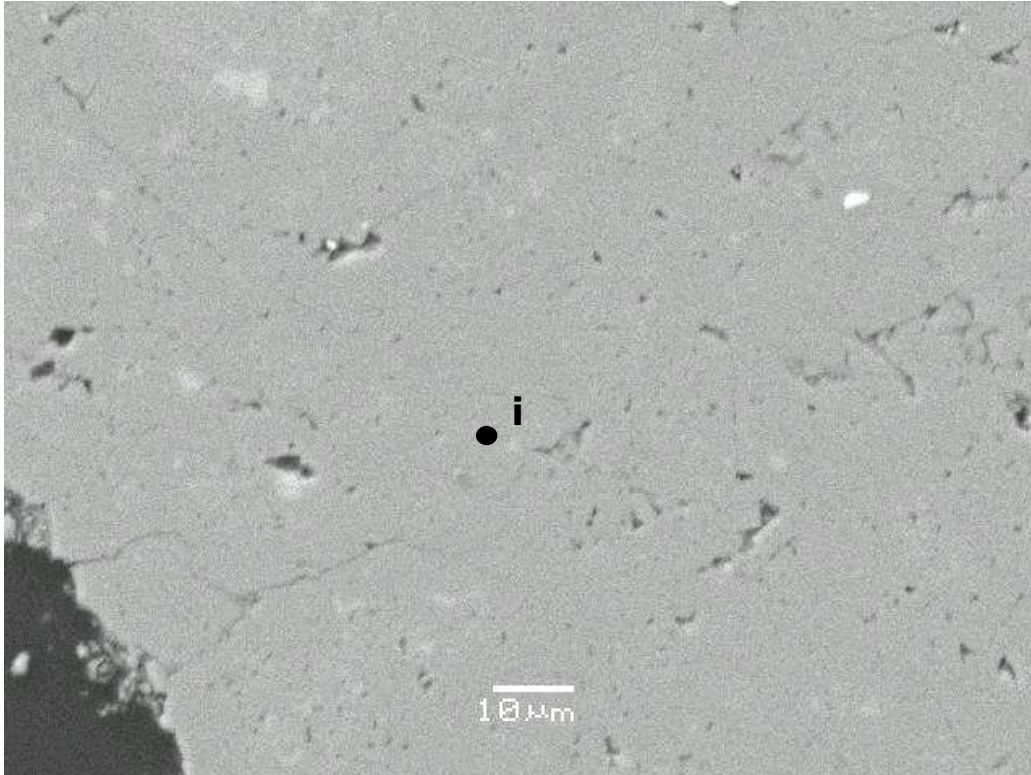
Η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων προσδιορίστηκε με εξέταση σε συσκευή περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), της εταιρείας Siemens, από την οποία προέκυψε πως το υλικό είναι δολομίτης (εικ. 7).



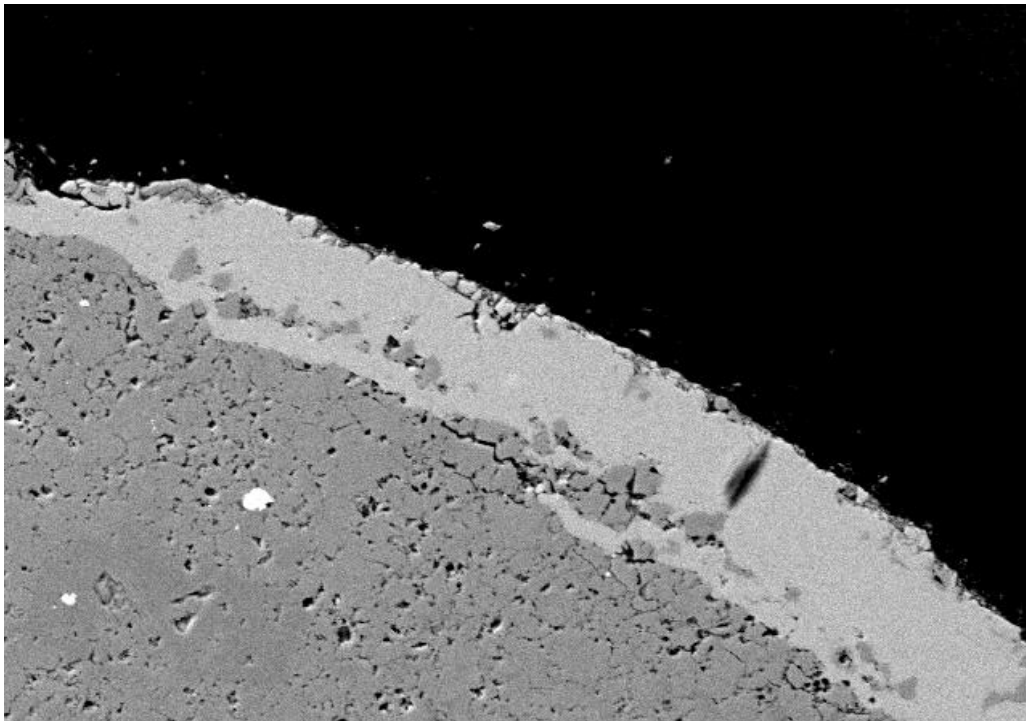
Εικ. 7: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X του υπό έρευνα υλικού ($2\theta = 31$: δολομίτης).

Παράλληλα πραγματοποιήθηκε και εξέταση του υλικού σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, της εταιρείας JEOL, μοντέλο JSM-5600, με σύστημα μικροανάλυσης διασπειρόμενης ενέργειας ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray spectrometry – EDX) της εταιρείας Oxford Instruments, το οποίο λειτουργεί στον Τομέα Γεωχημείας και Οικονομικής Γεωλογίας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος Ε. Κ. Π. Α.

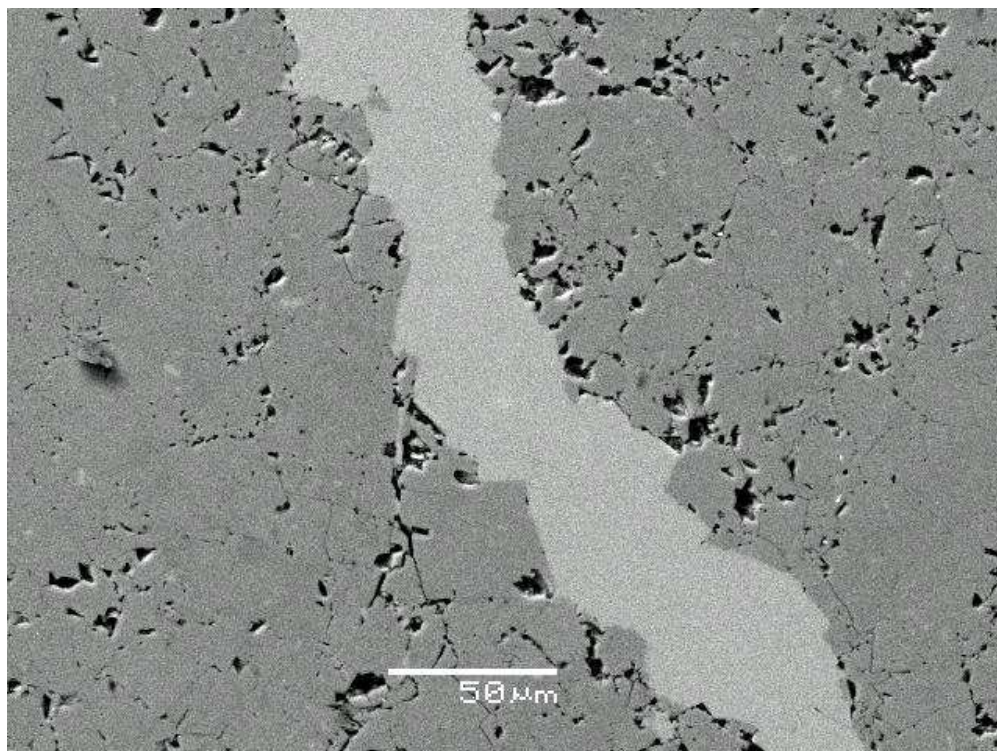
Η στοιχειακή ανάλυση του φάσματος στο σημείο i του κόκκου δολομίτη της εικόνας 8 έδειξε δολομίτη (CaO 29,36 %, MgO 20,16 %), ωστόσο δεν ήταν σπάνια η ανάπτυξη ασβεστίτη στην περιφέρεια (εικ. 9, CaO 52,60 %, MgO 0,23 %, Al₂O₃ 0,02 %, SiO₂ 0,25 %, P₂O₅ 0,22 %, V₂O₅ 0,09 %, Fe₂O₃ 0,08 %) ή το εσωτερικό εν είδει φλέβας (εικ. 10, CaO 51,12 %, MgO 0,54 %) των κόκκων, όπως και η παρουσία προσμείξεων στους κόκκους, κυρίως σιδήρου (εικ. 11, CaO 1,14 %, MgO 0,46 %, Al₂O₃ 0,59 %, SiO₂ 2,15 %, V₂O₅ 0,28 %, Fe₂O₃ 76,32 %).



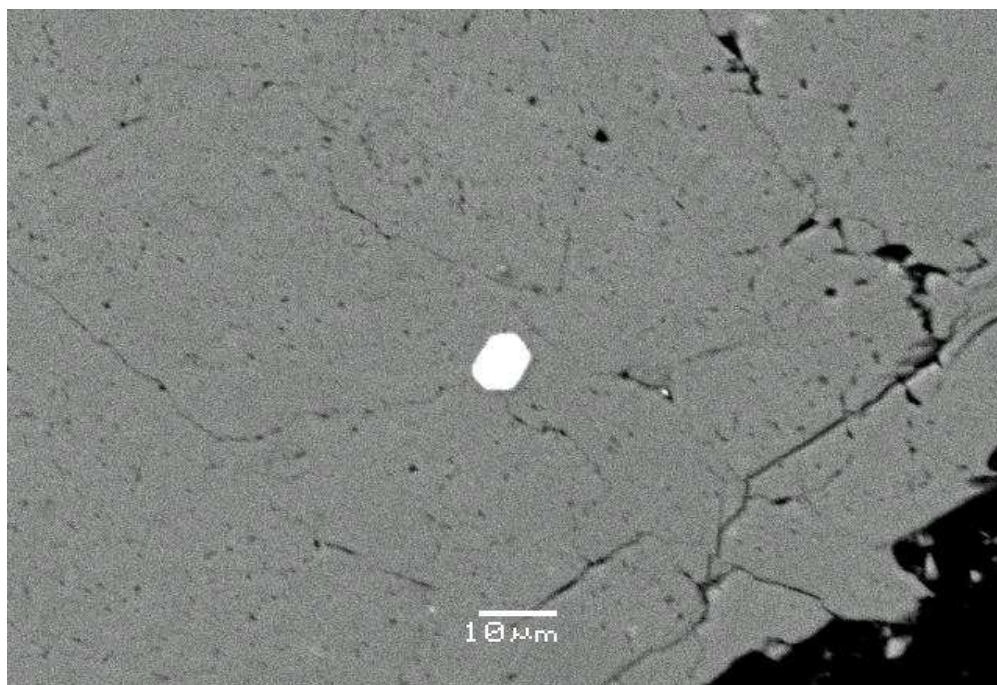
Εικ. 8: Φωτογραφία κόκκου δολομίτη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



Εικ. 9: Ανάπτυξη ασβεστίτη στην περιφέρεια κόκκου δολομίτη (φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης).



Εικ. 10: Ανάπτυξη ασβεστίτη στο εσωτερικό κόκκων δολομίτη (φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης).



Εικ. 11: Πρόσμιξη σιδήρου στο εσωτερικό κόκκων δολομίτη (φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης).

Πειραματική διαδικασία

Για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων NaCl, χρησιμοποιήθηκε στερεό άλας NaCl της εταιρείας Fluka, αφού πρώτα ξηράνθηκε για 24 h σε φούρνο Memmert σε θερμοκρασία 100 °C, ώστε να απομακρυνθεί η τυχόν υφιστάμενη υγρασία του. Ζυγίζοντας τις κατάλληλες ποσότητες του άλατος με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού ζυγού ακριβείας Mettler Toledo, μοντέλο AL 204, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα με απιονισμένο νερό (συσκευή απιονισμού Gerate Schott), με τις ακόλουθες συγκεντρώσεις σε NaCl:

- α) 0,16 g/L (ή 63 mg/L Na⁺), η οποία συμβολίστηκε με το μικρό λατινικό γράμμα l (από τη λέξη low – χαμηλή),
- β) 0,82 g/L (ή 322 mg/L Na⁺), η οποία συμβολίστηκε με το μικρό λατινικό γράμμα m (από τη λέξη medium – μέτρια),
- γ) 1,42 g/L (ή 558 mg/L Na⁺), η οποία συμβολίστηκε με το μικρό λατινικό γράμμα h (από τη λέξη high – υψηλή) και
- δ) 30,5 g/L (ή 12.000 mg/L Na⁺), η οποία συμβολίστηκε με το μικρό λατινικό γράμμα s (από τη λέξη saline – αλμυρό).

Οι προηγούμενες συγκεντρώσεις (α), (β) και (γ) επιλέχθηκαν με βάση τις συγκεντρώσεις ανιόντων Cl⁻ που αναφέρουν οι *Lambrakis & Kallergis (2001)* για τα νερά των υδροφορέων της τεταρτογενούς λεκάνης του Γλαύκου στην Πελοπόννησο, των νεογενών σχηματισμών στις Γούβες Ηρακλείου Κρήτης και του ανθρακικού υδροφορέα στα Μάλια Ηρακλείου Κρήτης, αντίστοιχα, ώστε η περιεκτικότητα σε Na⁺ να είναι μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες των υφάλμυρων νερών των περιοχών αυτών. Η συγκέντρωση (δ) βασίστηκε στην εργασία των *Brady et al. (1999)* (μεγαλύτερη από 0,5 M Na⁺).

Τα υδατικά διαλύματα NaCl διατηρούνταν σε πλαστικές φιάλες PET χωρητικότητας 1 L, έως τη διεξαγωγή των εκάστοτε πειραμάτων. Παρασκευάστηκαν συνολικά 60 διαλύματα εκ των οποίων:

- 36 περιείχαν μία από τις l, m ή h συγκεντρώσεις διαλύματος NaCl και μία από τις τέσσερις διαφορετικές κοκκομετρίες δολομίτη (d1, d2, d3, d4), έτσι ώστε κάθε πιθανός συνδυασμός αυτών να υφίσταται εις τριπλούν,

- 3 («τυφλά») περιείχαν μία από τις l, m ή h συγκεντρώσεις διαλύματος NaCl χωρίς δολομίτη,
- 12 («τυφλά») περιείχαν μία από τις τέσσερις διαφορετικές κοκκομετρίες δολομίτη σε διάλυμα απιονισμένου νερού, έτσι ώστε κάθε περίπτωση να υφίσταται εις τριπλούν,
- 3 περιείχαν s συγκέντρωση διαλύματος NaCl και δολομίτη κοκκομετρίας d4,
- 3 («τυφλά») περιείχαν s συγκέντρωση διαλύματος NaCl και
- 3 («τυφλά») περιείχαν δολομίτη κοκκομετρίας d4 σε διάλυμα απιονισμένου νερού.

Η πειραματική διαδικασία μπορεί να συνοψιστεί στα εξής:

Κάθε πλαστική φιάλη του 1 L πληρωνόταν με 500 mL υδατικού διαλύματος NaCl γνωστής συγκέντρωσης (l, m, h, s) και πραγματοποιούνταν μετρήσεις του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας EC του διαλύματος με συσκευή – πολύμετρο Eutech Instruments PCD650.

Έπειτα, ζυγίζονταν 10 g δολομίτη συγκεκριμένης κοκκομετρίας (d1, d2, d3, d4) και προστίθονταν στο παρασκευασθέν διάλυμα. Αμέσως οι πλαστικές φιάλες τοποθετούνταν στις 12 θέσεις συσκευής ανάδευσης GFL 3040 και η τελευταία τιθόταν σε λειτουργία με ρυθμό ανάδευσης 22 rpm για προκαθορισμένο χρόνο 1 h (t1).

Μετά το πέρας του προαναφερθέντος χρονικού διαστήματος, οι φιάλες εξάγονταν από τη συσκευή ανάδευσης και με τη βοήθεια ηθμών MN640W, διαμέτρου 12,5 cm, της εταιρείας Macherey – Nagel, τα αντίστοιχα διαλύματα μεταγγίζονταν σε άλλες πλαστικές φιάλες χωρητικότητας 500 mL. Στις τελευταίες, λάμβανε αμέσως χώρα μέτρηση του pH και της EC του νέου διαλύματος και κατόπιν διεξάγονταν ογκομετρήσεις με ψηφιακό τιτλοδότη της εταιρείας Hach, μοντέλο 16900 (*Hach Company, 2006*), για τον προσδιορισμό της ανθρακικής σκληρότητας (κατ' επέκταση της συγκέντρωσης των κατιόντων Ca^{2+} , μέθοδος 8204, *Hach Company, 2006*), της ολικής σκληρότητας (κατ' επέκταση της συγκέντρωσης των κατιόντων Mg^{2+} , μέθοδος 8213, *Hach Company, 2006*) και της συγκέντρωσης των ανιόντων Cl^- [για συγκεντρώσεις >10 mg/L: μέθοδος 8206, *Hach Company, 2006*, για συγκεντρώσεις <10 mg/L: χρήση φασματοφωτομέτρου της εταιρείας Hach, μοντέλο DR/4000, μέθοδος 8113 (θειοκυανικού υδραργύρου), *Hach*

Company, 2003], ενώ οι συγκεντρώσεις των τελικών διαλυμάτων σε Na^+ προσδιορίζονταν σε φλογοφωτόμετρο PFP7 της εταιρείας Jenway (Jenway, 2008).

Σημειώνεται πως η συγκέντρωση των ανιόντων Cl^- δε μετρήθηκε στα διαλύματα s συγκέντρωσης, διότι ήταν εκτός εύρους μέτρησης της συγκεκριμένης μεθόδου.

Όσον αφορά στην πειραματική διερεύνηση της αλληλεπίδρασης ανάμεσα στο δολομίτη και στο διάλυμα όξινης απορροής, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

Από τη θέση Καβοδόκανος (εικ. 12) στην περιοχή του Λαυρίου, όπου απαντά ένας σωρός θειούχου υλικού που έχει προκύψει από τη διαδικασία της επίπλευσης για το διαχωρισμό του μεταλλεύματος, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία 1 L διαλύματος όξινης απορροής από λυσίμετρο. Επί τόπου μετρήθηκαν pH και ηλεκτρική αγωγιμότητα και στο διάλυμα προστέθηκε αραιό νιτρικό οξύ, ώστε να αποτραπούν πιθανές αντιδράσεις και καθίζηση ενώσεων των περιεχομένων μετάλλων μέχρι να διεξαχθούν τα πειράματα στο εργαστήριο.



Εικ. 12: Περιοχή Καβοδόκανου Λαυρίου.

Ποσότητες 8 g στην πρώτη σειρά πειραμάτων και 16 g δολομίτη στην επόμενη, με μέγεθος κόκκων d2, d3 και d4, ζυγίστηκαν και προστέθηκαν σε γυάλινες κωνικές φιάλες των 100 mL, που περιείχαν 50 mL διαλύματος όξινης απορροής. Αμέσως τέθηκαν σε ανακίνηση με τη βοήθεια κινούμενης τράπεζας για χρόνο ίσο με 6 h.

Έπειτα από την ανακίνηση, τα διαλύματα της πρώτης σειράς (8 g δολομίτη) διηθήθηκαν με τη βοήθεια ηθμών Whatman No. 40 και μεταγγίστηκαν σε πλαστικούς σωλήνες των 50 mL, όπου μετρήθηκε το pH του διαλύματος μετά την επαφή με το δολομίτη και προστέθηκε αραιό νιτρικό οξύ έως τη διεξαγωγή των μετρήσεων της περιεκτικότητάς τους σε Pb, Zn, Cu και Cd.

Τα διαλύματα της δεύτερης σειράς (16 g δολομίτη) μεταγγίστηκαν σε πλαστικούς σωλήνες των 50 mL και κατόπιν τοποθετήθηκαν αμέσως σε συσκευή φυγοκέντρισης στις 3.000 rpm για 15 min. Στα διαχωρισθέντα, από τα ιζήματα, διαλύματα και μετά τη διήθησή τους με ηθμούς Whatman No. 40, μετρήθηκε το pH και η EC και προστέθηκε αραιό νιτρικό οξύ, όπως και στην πρώτη σειρά.

Για τις μετρήσεις της συγκέντρωσης των διαλυμάτων σε ιόντα Pb, Zn, Cu και Cd, χρησιμοποιήθηκε συσκευή φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS), της εταιρείας Perkin Elmer, μοντέλο 1100 B.

Αποτελέσματα

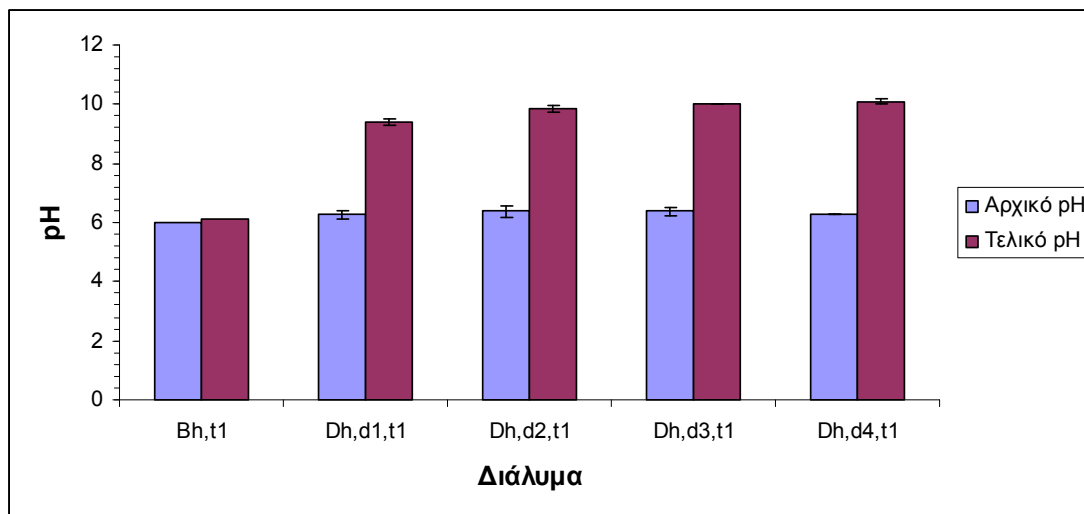
Οι τιμές του pH των παρασκευασθέντων διαλυμάτων NaCl, καθώς και των τυφλών, πριν και μετά την επαφή με το δολομίτη καταγράφονται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4

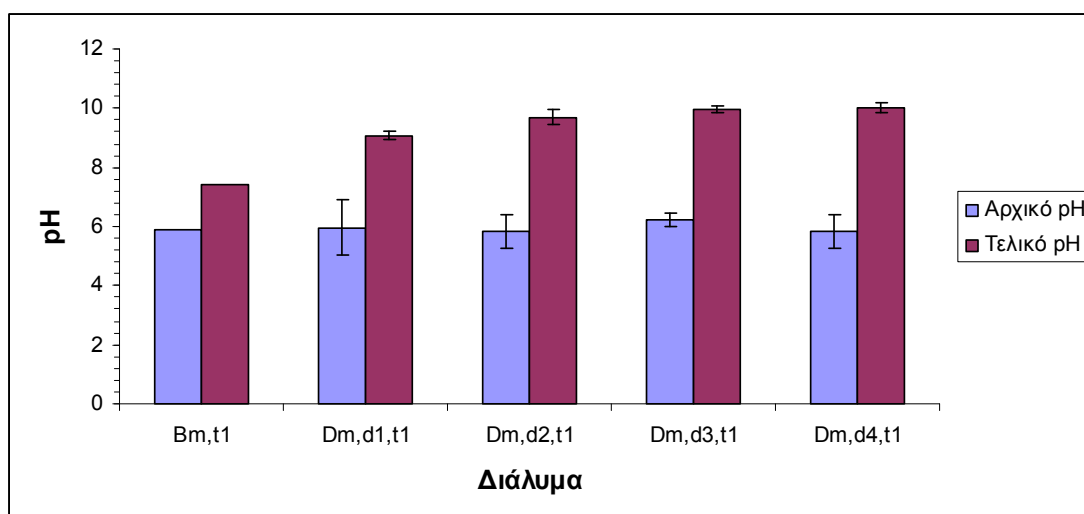
Διάλυμα	pH αρχικό	Τυπ. απόκλιση pH αρχ.	pH τελικό	Τυπ. απόκλιση pH τελ.
D_{h,d1,t1}	6,27	0,15	9,40	0,10
D_{h,d2,t1}	6,37	0,21	9,87	0,12
D_{h,d3,t1}	6,37	0,12	10,00	0,00
D_{h,d4,t1}	6,30	0,00	10,10	0,10
D_{m,d1,t1}	5,97	0,96	9,07	0,15
D_{m,d2,t1}	5,83	0,57	9,70	0,26
D_{m,d3,t1}	6,23	0,23	9,97	0,12
D_{m,d4,t1}	5,83	0,55	10,00	0,17
D_{l,d1,t1}	6,27	0,91	9,30	0,10
D_{l,d2,t1}	6,67	1,15	9,80	0,17
D_{l,d3,t1}	5,97	0,50	9,83	0,12
D_{l,d4,t1}	6,10	0,85	9,87	0,15
B_{h,t1}	6		6,1	
B_{m,t1}	5,9		7,4	
B_{l,t1}	6		6,2	
B_{d1,t1}	5,90	0,89	8,17	0,42
B_{d2,t1}	5,70	0,72	9,50	0,20
B_{d3,t1}	5,67	0,72	9,73	0,21
B_{d4,t1}	6,63	0,35	9,87	0,15
D_{s,d4}	6,33	0,12	10,00	0,00
B_s	6,50	0,35	6,67	0,35
B_{d4}	6,93	0,12	9,90	0,10

Απεικονίζοντας τα δεδομένα αυτά σε διαγράμματα (εικ. 13, 14, 15, 16, 17), παρατηρείται πως η επαφή του δολομίτη με τα διαλύματα, διάφορης συγκέντρωσης NaCl και τυφλά, για χρόνο $t_1 = 1$ h, αύξησε το pH τους. Συγκεκριμένα, η μείωση της κοκκομετρίας του δολομίτη οδήγησε σε στατιστικά σημαντική αύξηση του pH του διαλύματος κατά μέσο όρο $3,52 \pm 0,28$ μονάδες στα διαλύματα h συγκέντρωσης ($p = 6,33 \cdot 10^{-5}$, 95%), $3,72 \pm 0,45$ μονάδες στα διαλύματα m συγκέντρωσης ($p = 8,83 \cdot 10^{-4}$, 95%), $3,45 \pm 0,43$ μονάδες στα διαλύματα l συγκέντρωσης ($p = 3,1 \cdot 10^{-3}$, 95%) και $3,34 \pm 0,79$ μονάδες στα τυφλά διαλύματα με δολομίτη

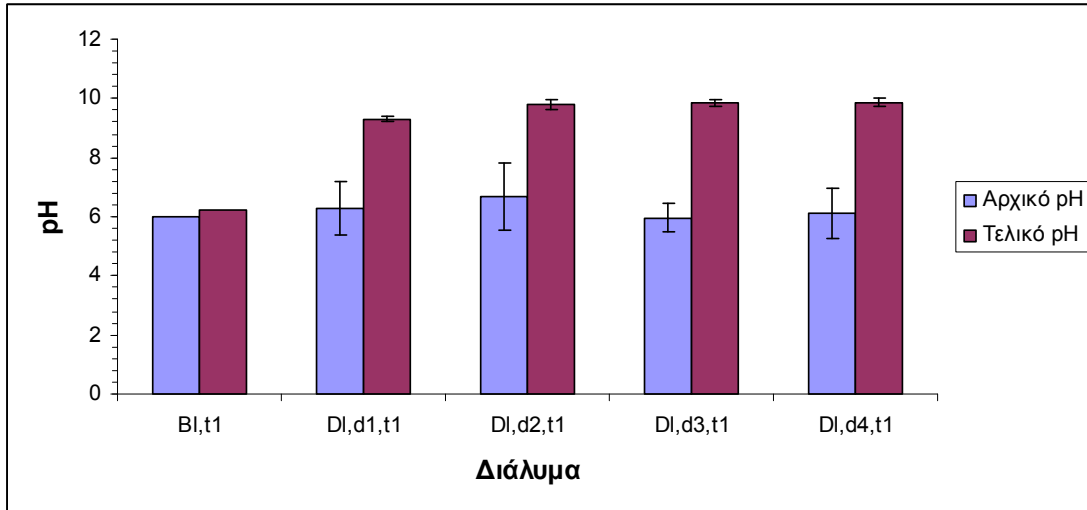
($p = 1,73 \cdot 10^{-4}$, 95%), πλησιάζοντας μέγιστες τιμές περίπου ίσες με 10 στα διαλύματα που ήλθαν σε επαφή με την πιο λεπτόκοκκη κοκκομετρία δολομίτη d4. Η αύξηση του pH στα διαλύματα s συγκέντρωσης (διάλυμα $D_{s,d4}$) δεν ήταν στατιστικά σημαντική ($p = 0,16$, 95%).



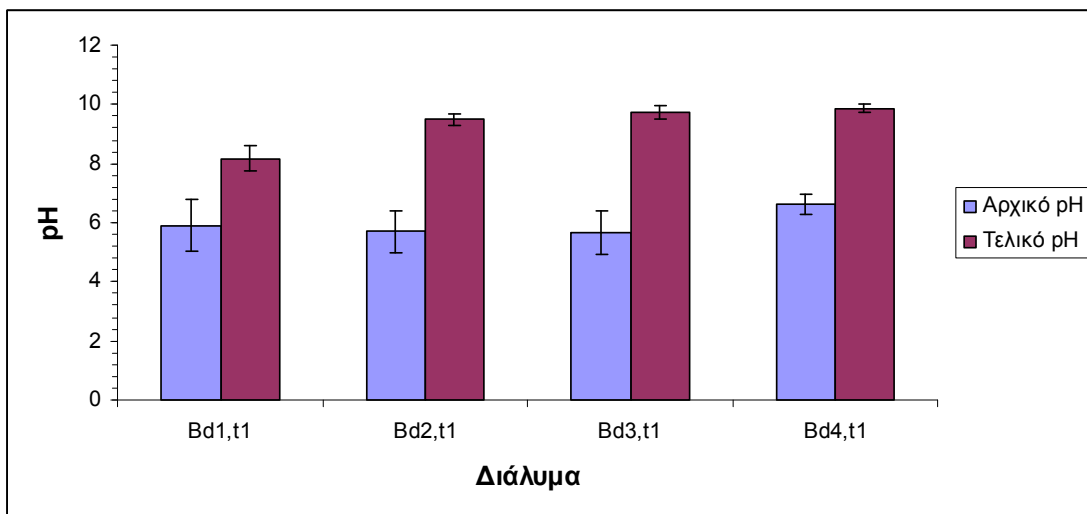
Εικ. 13: Μεταβολή pH διαλύματος NaCl, συγκέντρωσης $h = 1,42$ g/L, πριν και μετά την επαφή με δολομίτη, σε σχέση με την κοκκομετρία του. Με $B_{h,t1}$ συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα h συγκέντρωσης χωρίς δολομίτη.



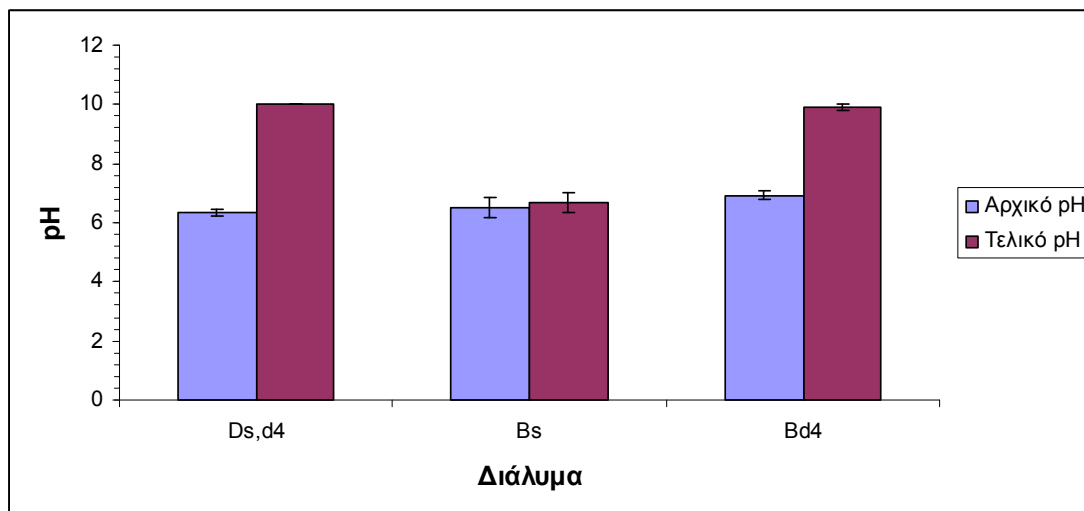
Εικ. 14: Μεταβολή pH διαλύματος NaCl, συγκέντρωσης $m = 0,82$ g/L, πριν και μετά την επαφή με δολομίτη, σε σχέση με την κοκκομετρία του. Με $B_{m,t1}$ συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα m συγκέντρωσης χωρίς δολομίτη.



Εικ. 15: Μεταβολή pH διαλύματος NaCl, συγκέντρωσης $l = 0,16 \text{ g/L}$, πριν και μετά την επαφή με δολομίτη, σε σχέση με την κοκκομετρία του. Με $B_{1,l}$ συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα l συγκέντρωσης χωρίς δολομίτη.

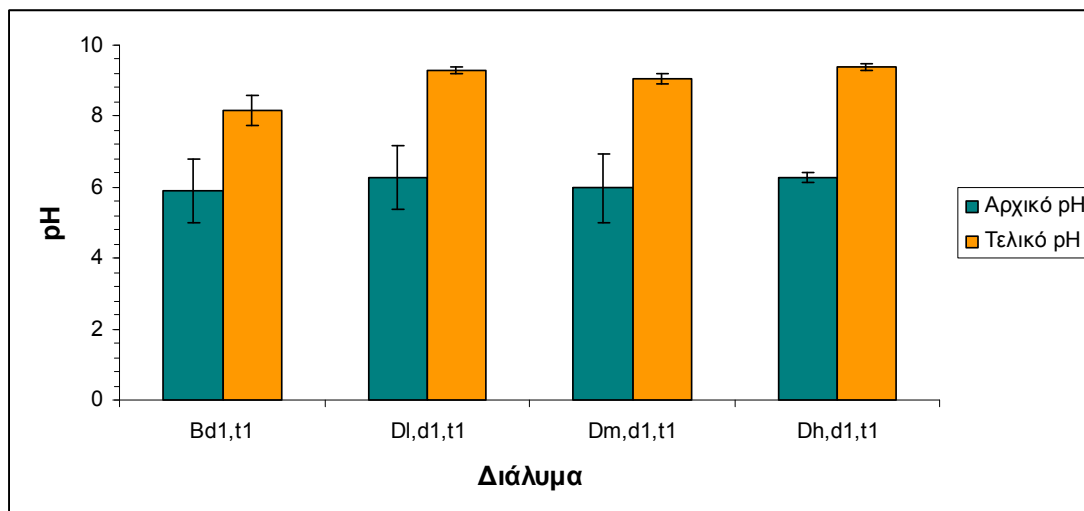


Εικ. 16: Μεταβολή pH τυφλού διαλύματος πριν και μετά την επαφή με δολομίτη, σε σχέση με την κοκκομετρία του.

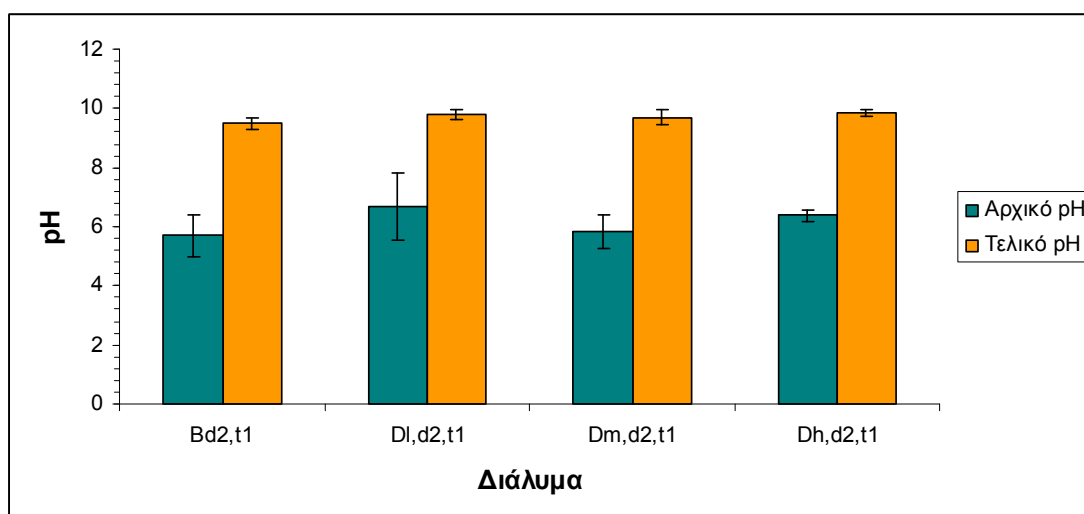


Εικ. 17: Μεταβολή pH διαλύματος NaCl, συγκέντρωσης $s = 30,5 \text{ g/L}$, πριν και μετά την επαφή με δολομίτη, με μέγεθος κόκκων $d4 (<0,063 \text{ mm})$. Με B_s συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα s συγκέντρωσης χωρίς δολομίτη, ενώ με B_{d4} το τυφλό διάλυμα με δολομίτη ίδιας κοκκομετρίας.

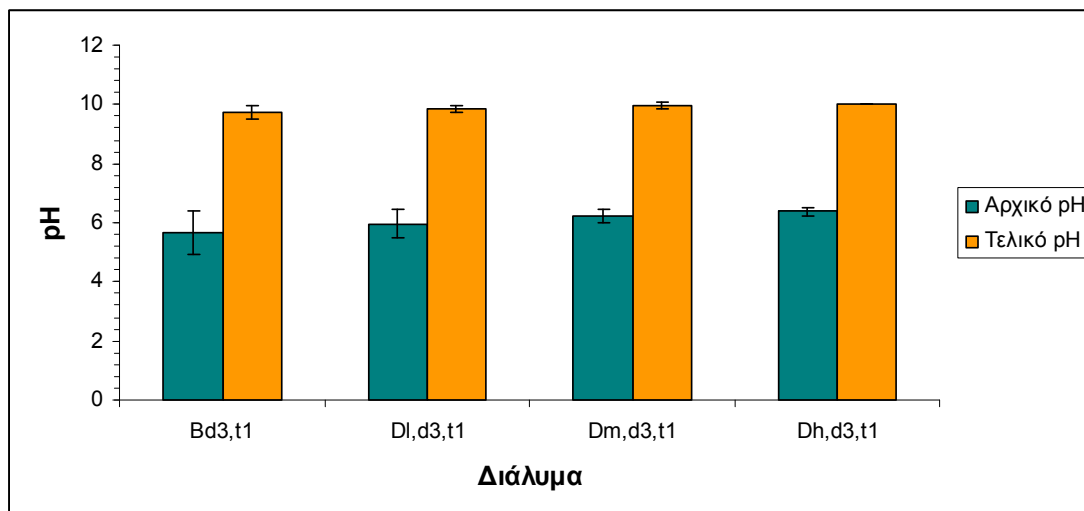
Από την άλλη πλευρά, το pH των διαλυμάτων που ήλθαν σε επαφή με δολομίτη κοκκομετρίας $d1$, παρουσίασε στατιστικά σημαντική αύξηση με την αύξηση της συγκέντρωσης NaCl στο διάλυμα ($p = 7,12 \cdot 10^{-4}$, 95%) (εικ. 18). Αύξηση παρατηρήθηκε και στα διαλύματα που ήλθαν σε επαφή με δολομίτη κοκκομετρίας $d2$ (εικ. 19), $d3$ (εικ. 20) και $d4$ (εικ. 21), με τη διαφορά όμως ότι σε αυτές τις περιπτώσεις ήταν στατιστικά ασήμαντη ($p = 0,19$, $0,12$ και $0,23$ αντίστοιχα, 95%). Στατιστικά ασήμαντη ήταν και η αύξηση στο pH των διαλυμάτων s συγκέντρωσης που ήλθαν σε επαφή με δολομίτη κοκκομετρίας $d4$ ($p = 0,16$, 95%) (εικ. 21).



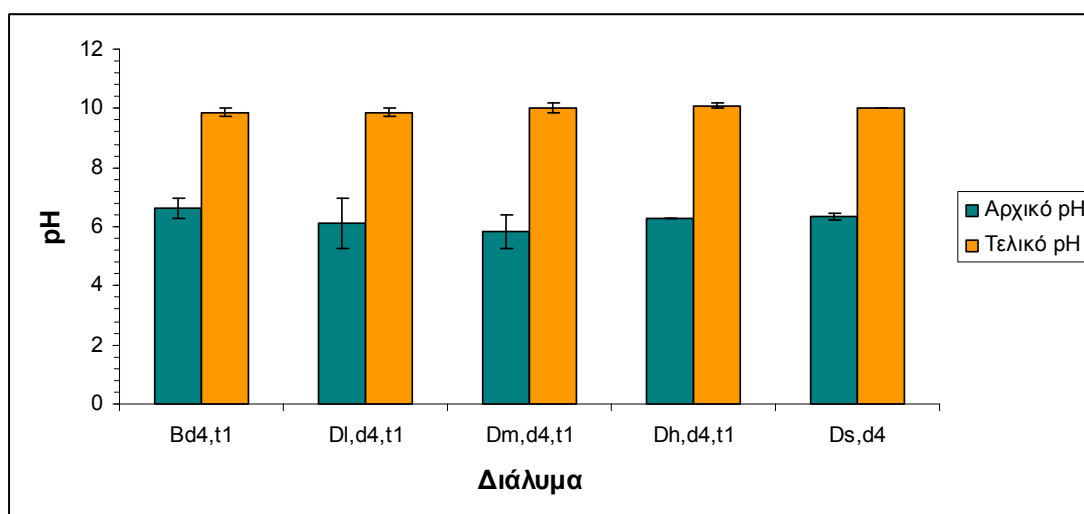
Εικ. 18: Μεταβολή pH διαλύματος με διαφορετική συγκέντρωση NaCl, πριν και μετά την επαφή με δολομίτη μεγέθους κόκκων d1 (0,5 – 2 mm). Με $B_{d1,t1}$ συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα με δολομίτη ίδιας κοκκομετρίας.



Εικ. 19: Μεταβολή pH διαλύματος με διαφορετική συγκέντρωση NaCl, πριν και μετά την επαφή με δολομίτη μεγέθους κόκκων d2 (0,25 – 0,5 mm). Με $B_{d2,t1}$ συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα με δολομίτη ίδιας κοκκομετρίας.



Εικ. 20: Μεταβολή pH διαλύματος με διαφορετική συγκέντρωση NaCl, πριν και μετά την επαφή με δολομίτη μεγέθους κόκκων d3 (0,063 – 0,25 mm). Με B_{d3,t1} συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα με δολομίτη ίδιας κοκκομετρίας.



Εικ. 21: Μεταβολή pH διαλύματος με διαφορετική συγκέντρωση NaCl, πριν και μετά την επαφή με δολομίτη μεγέθους κόκκων d4 (<0,063 mm). Με B_{d4,t1} συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα με δολομίτη ίδιας κοκκομετρίας.

Μετρώντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα των διαλυμάτων (πίνακας 5), διαπιστώθηκε γενικώς μια ανεπαίσθητη αύξηση της τελικής τιμής της EC στο διάλυμα μετά την επαφή με το δολομίτη, καθώς η κοκκομετρία αυτού ελαττωνόταν (εικ. 22), η οποία ήταν μη στατιστικά σημαντική ($p = 0,78, 95\%$) για τα διαλύματα ή συγκέντρωσης,

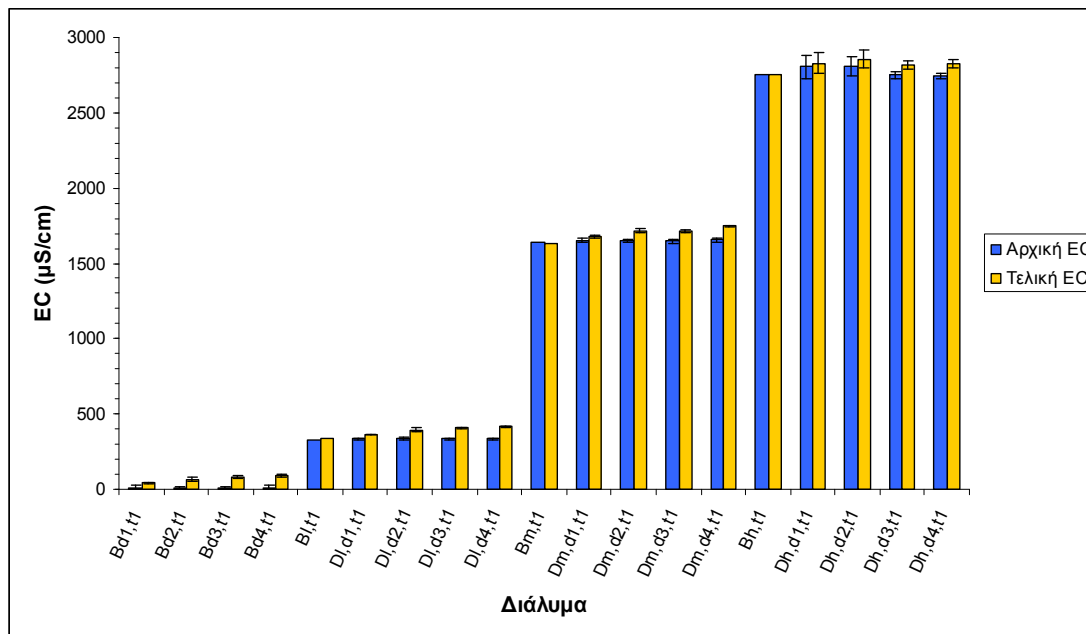
ωστόσο βρέθηκε στατιστικά σημαντική για εκείνα με m συγκέντρωση ($p = 3,46 \cdot 10^{-4}$, 95%), με l συγκέντρωση ($p = 1,19 \cdot 10^{-4}$, 95%) και τα τυφλά διαλύματα ($p = 9,58 \cdot 10^{-4}$, 95%).

Τελικά διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης, τα οποία όμως ήλθαν σε επαφή με ίδιας κοκκομετρίας δολομίτη, παρουσίασαν αξιόλογη αύξηση στις τιμές της EC σε σχέση με την αύξηση της συγκέντρωσης NaCl. Πιο αναλυτικά, σε διαλύματα που αντέδρασαν με δολομίτη κοκκομετρίας d1, d2, d3 και d4 υπολογίστηκε στατιστικά σημαντική αύξηση ($p = 6,33 \cdot 10^{-13}$, $1,95 \cdot 10^{-13}$, $5,89 \cdot 10^{-16}$ και $4,12 \cdot 10^{-16}$ αντίστοιχα, 95%) στην EC σε σχέση με την αύξηση της συγκέντρωσης NaCl.

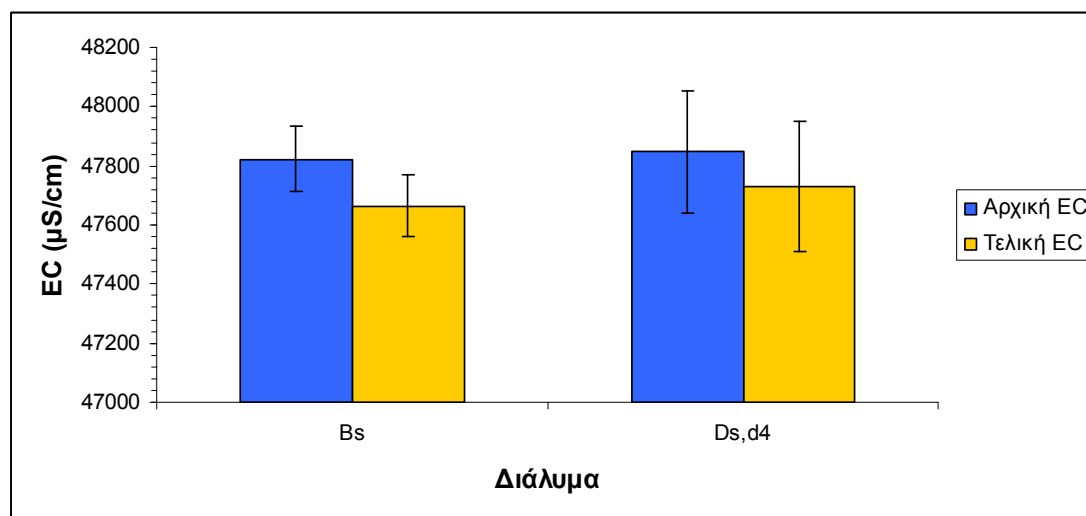
Μολονότι η EC του διαλύματος με s συγκέντρωση NaCl έδειξε να μειώνεται μετά την επαφή με δολομίτη κοκκομετρίας d4 (εικ. 23), η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων δεν ενίσχυσε την παρατήρηση τούτη ($p = 0,87$, 95%).

Πίνακας 5

Διάλυμα	EC αρχική (μS/cm)	Τυπική απόκλιση EC αρχ. (μS/cm)	EC τελική (μS/cm)	Τυπική απόκλιση EC τελ. (μS/cm)
D _{h,d1,t1}	2804,33	75,06	2830,00	71,19
D _{h,d2,t1}	2807,00	63,24	2857,33	58,77
D _{h,d3,t1}	2749,67	24,01	2816,33	24,50
D _{h,d4,t1}	2746,00	19,08	2827,00	27,22
D _{m,d1,t1}	1654,00	14,00	1677,00	10,82
D _{m,d2,t1}	1653,67	10,02	1717,00	12,00
D _{m,d3,t1}	1649,00	14,00	1714,00	13,00
D _{m,d4,t1}	1655,33	14,57	1747,00	5,29
D _{l,d1,t1}	333,33	6,51	364,33	4,04
D _{l,d2,t1}	334,33	8,08	394,33	12,32
D _{l,d3,t1}	333,00	2,00	408,00	3,61
D _{l,d4,t1}	333,00	2,00	416,67	3,21
B _{h,t1}	2756		2752	
B _{m,t1}	1644		1634	
B _{l,t1}	331		337	
B _{d1,t1}	10,33	13,58	41,33	7,77
B _{d2,t1}	9,00	12,12	67,67	12,34
B _{d3,t1}	9,67	7,51	81,00	10,15
B _{d4,t1}	11,33	14,43	91,33	5,86
D _{s,d4}	47846,67	110,60	47730,00	104,40
B _s	47823,33	208,41	47663,33	221,89
B _{d4}	9,33	1,53	87,33	0,58



Εικ. 22: Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) του διαλύματος με διαφορετική συγκέντρωση NaCl (0, l, m και h), πριν και μετά την επαφή με δολομίτη, σε σχέση με την κοκκομετρία του. Με B συμβολίζονται τα τυφλά διαλύματα με ή χωρίς δολομίτη, όπως και στα προηγούμενα διαγράμματα.



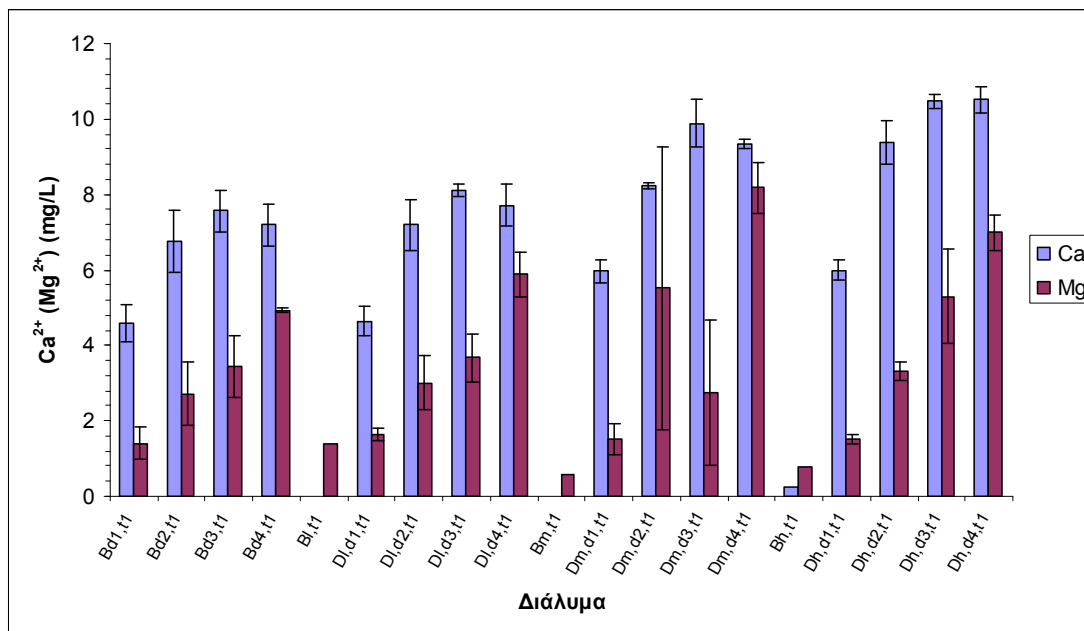
Εικ. 23: Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) του διαλύματος NaCl, συγκέντρωσης $s = 30,5 \text{ g/L}$, πριν και μετά την επαφή με δολομίτη μεγέθους κόκκων d4 ($<0,063 \text{ mm}$). Με Bs συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα s συγκέντρωσης χωρίς δολομίτη.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα ιόντα Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ και Cl^- στα τελικά διαλύματα, μετά την επαφή με δολομίτη, αποτυπώθηκαν στον πίνακα 6.

Πίνακας 6

Διάλυμα	Ca^{2+} (mg/L)	Ca^{2+} Τυπ. απόκλ. (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} Τυπ. απόκλ. (mg/L)	Na^+ (mg/L)	Na^+ Τυπ. απόκλ. (mg/L)	Cl^- (mg/L)	Cl^- Τυπ. απόκλ. (mg/L)
D_{h,d1,t1}	5,99	0,27	1,51	0,11	640,00	10,00	881,67	20,21
D_{h,d2,t1}	9,37	0,57	3,33	0,24	636,67	11,55	886,67	20,82
D_{h,d3,t1}	10,47	0,18	5,29	1,25	626,67	5,77	858,33	22,55
D_{h,d4,t1}	10,51	0,34	6,99	0,48	623,33	11,55	850,00	13,23
D_{m,d1,t1}	5,97	0,31	1,51	0,41	360,00	0,00	486,67	9,87
D_{m,d2,t1}	8,25	0,08	5,51	3,76	353,33	7,64	494,67	9,02
D_{m,d3,t1}	9,89	0,65	2,75	1,92	351,67	2,89	488,67	7,02
D_{m,d4,t1}	9,35	0,13	8,18	0,67	350,00	0,00	488,67	10,07
D_{l,d1,t1}	4,64	0,39	1,63	0,17	68,67	0,58	93,33	0,58
D_{l,d2,t1}	7,20	0,67	3,00	0,72	68,33	0,58	93,33	2,08
D_{l,d3,t1}	8,12	0,16	3,67	0,64	69,33	0,58	96,33	1,15
D_{l,d4,t1}	7,71	0,55	5,88	0,59	69,00	1,00	94,00	1,73
B_{h,t1}	0,24		0,76		630		830	
B_{m,t1}	0,00		0,59		350		480	
B_{l,t1}	0,00		1,39		67		95	
B_{d1,t1}	4,59	0,50	1,41	0,43	0,63	0,68	0,03	0,97
B_{d2,t1}	6,76	0,83	2,72	0,84	0,60	0,69	0,09	1,18
B_{d3,t1}	7,56	0,54	3,44	0,82	0,70	0,70	0,54	0,91
B_{d4,t1}	7,19	0,57	4,93	0,05	0,80	0,69	0,65	0,89
D_{s,d4}	0,00		0,00		13600,00	200,00	0,00	
B_s	0,00		0,00		13866,67	416,33	0,00	
B_{d4}	0,00		0,00		933,33	230,94	0,00	

Κατασκευάζοντας διάγραμμα (εικ. 24) με τις τιμές των ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} του προηγούμενου πίνακα, αξίζει να αναφερθούν τα ακόλουθα.



Εικ. 24: Μεταβολή της συγκέντρωσης ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} στο διάλυμα, μετά την επαφή με δολομίτη, σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση NaCl του διαλύματος και το μέγεθος κόκκων του δολομίτη.

Σημειώνεται μια αύξηση της περιεκτικότητας των κατιόντων Ca^{2+} στα τελικά διαλύματα, ίδιας συγκέντρωσης NaCl ή τυφλά, καθώς μικραίνει το μέγεθος των κόκκων του δολομίτη που αντιδρά με το διάλυμα, έως και το μέγεθος d3. Στη συνέχεια, το ακόμη πιο λεπτόκοκκο υλικό (d4) μειώνει κατά πολύ μικρή ποσότητα τα ιόντα Ca^{2+} στο διάλυμα, με εξαίρεση τα διαλύματα h συγκέντρωσης, στα οποία, αντίθετα, συνεχίζουν ελάχιστα να αυξάνονται. Οι μεταβολές αυτές μετρήθηκαν στατιστικά σημαντικές (για συγκέντρωση h: $p = 1,16 \cdot 10^{-6}$, 95%, για συγκέντρωση m: $p = 5,4 \cdot 10^{-6}$, 95%, για συγκέντρωση l: $p = 8,85 \cdot 10^{-5}$, 95%, για τα τυφλά: $p = 1,58 \cdot 10^{-3}$, 95%).

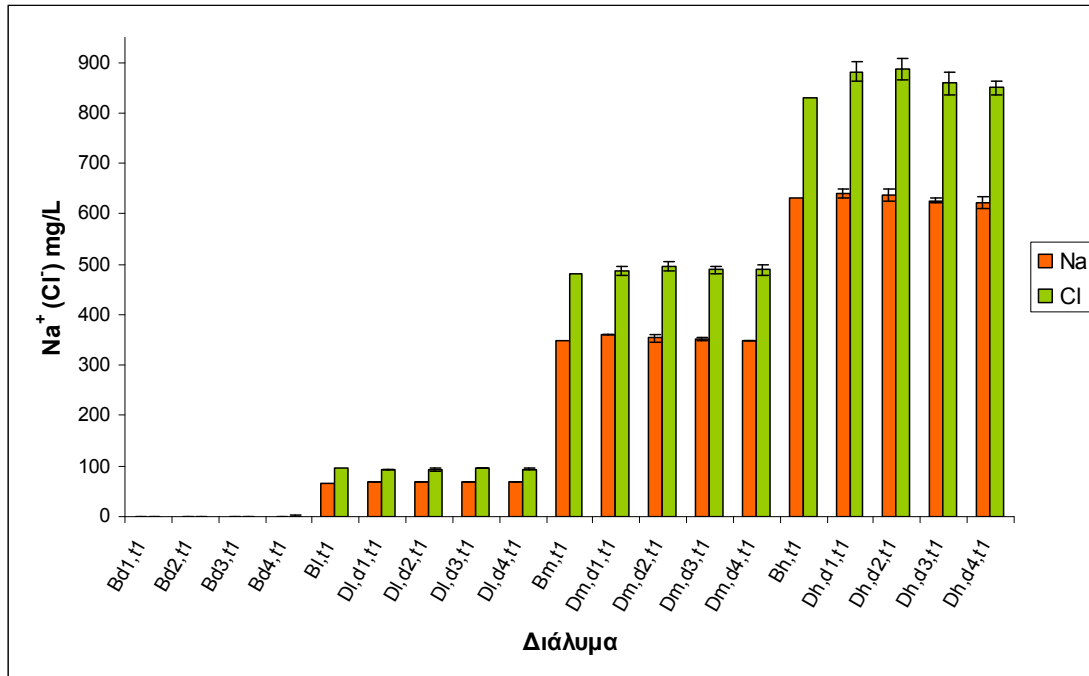
Σε διαλύματα που αντέδρασαν με δολομίτη ίδιας κοκκομετρίας, διαφαίνεται μια στατιστικά σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας των κατιόντων Ca^{2+} , ενώ αυξάνει η συγκέντρωση NaCl στο διάλυμα από 0 στα τυφλά σε συγκέντρωση h = 1,42 g/L (για κοκκομετρία d1: $p = 1,93 \cdot 10^{-3}$, 95%, για κοκκομετρία d2: $p = 3,15 \cdot 10^{-3}$, 95%, για κοκκομετρία d3: $p = 1,06 \cdot 10^{-4}$, 95%, για κοκκομετρία d4: $p = 4,93 \cdot 10^{-5}$, 95%).

Πρόσθετα, διακρίνεται μια στατιστικά σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας των κατιόντων Mg^{2+} στο τελικό διάλυμα, καθώς μικραίνει το μέγεθος των κόκκων του

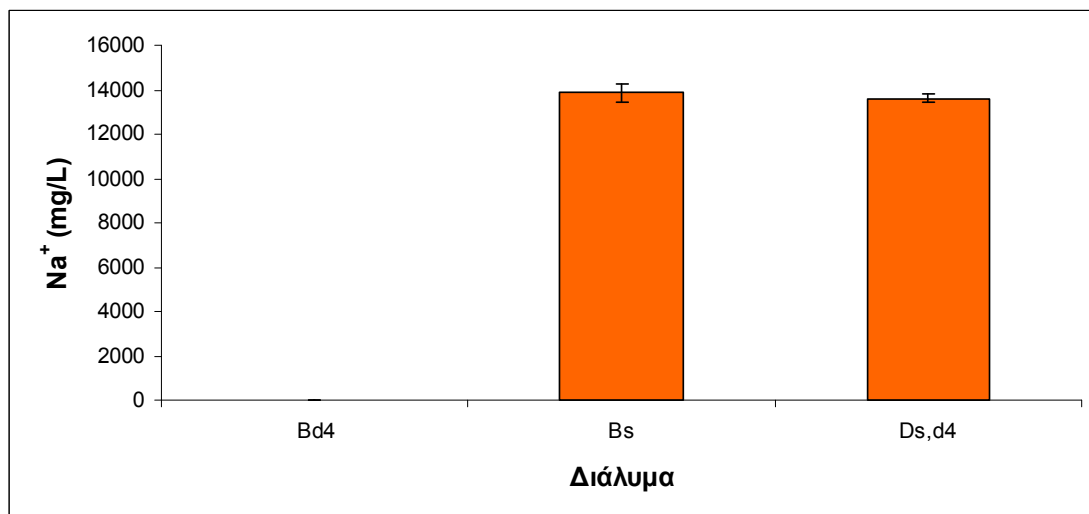
δολομίτη που αντιδρά με το διάλυμα (για συγκέντρωση h: $p = 5,12 \cdot 10^{-5}$, 95%, για συγκέντρωση m: $p = 0,02$, 95%, για συγκέντρωση l: $p = 1,21 \cdot 10^{-4}$, 95%, για τα τυφλά: $p = 8,25 \cdot 10^{-4}$, 95%).

Αναφορικά με τα διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης NaCl, τα οποία ήλθαν σε επαφή με ίδιας κοκκομετρίας δολομίτη, εντοπίζεται αύξηση της περιεκτικότητας των κατιόντων Mg^{2+} στο τελικό διάλυμα, καθώς αυξάνει η συγκέντρωση NaCl του αρχικού διαλύματος, η οποία όμως είναι στατιστικά σημαντική μόνο για την κοκκομετρία d4 ($p = 2,75 \cdot 10^{-4}$, 95%).

Σχεδιάζοντας γραφικά τις τιμές των ιόντων Na^+ και Cl^- για τα διάφορα διαλύματα (εικ. 25), οι περιεκτικότητες τους μοιάζουν να μην επηρεάζονται πρακτικά από την παρουσία του δολομίτη, οποιασδήποτε κοκκομετρίας (Na: για συγκέντρωση h: $p = 0,2$, 95%, για συγκέντρωση m: $p = 0,07$, 95%, για συγκέντρωση l: $p = 0,4$, 95%, για τα τυφλά: $p = 0,98$, 95%. Cl: για συγκέντρωση h: $p = 0,14$, 95%, για συγκέντρωση m: $p = 0,73$, 95%, για συγκέντρωση l: $p = 0,12$, 95%, για τα τυφλά: $p = 0,94$, 95%). Το σημαντικό σφάλμα της εφαρμοζόμενης μεθόδου στις μετρήσεις για τα διαλύματα h συγκέντρωσης δεν επιτρέπει την αποδοχή της φαινομενικής μείωσης της συγκέντρωσης των ιόντων νατρίου και χλωρίου στο διάλυμα με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων του δολομίτη. Το ίδιο ισχύει και για την περίπτωση του διαλύματος με s συγκέντρωση που ήλθε σε επαφή με δολομίτη κοκκομετρίας d4 (εικ. 26, Na: $p = 0,37$, 95%).



Εικ. 25: Μεταβολή της συγκέντρωσης ιόντων Na⁺ και Cl⁻ στο διάλυμα, μετά την επαφή με δολομίτη, σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση NaCl του διαλύματος και το μέγεθος κόκκων του δολομίτη.



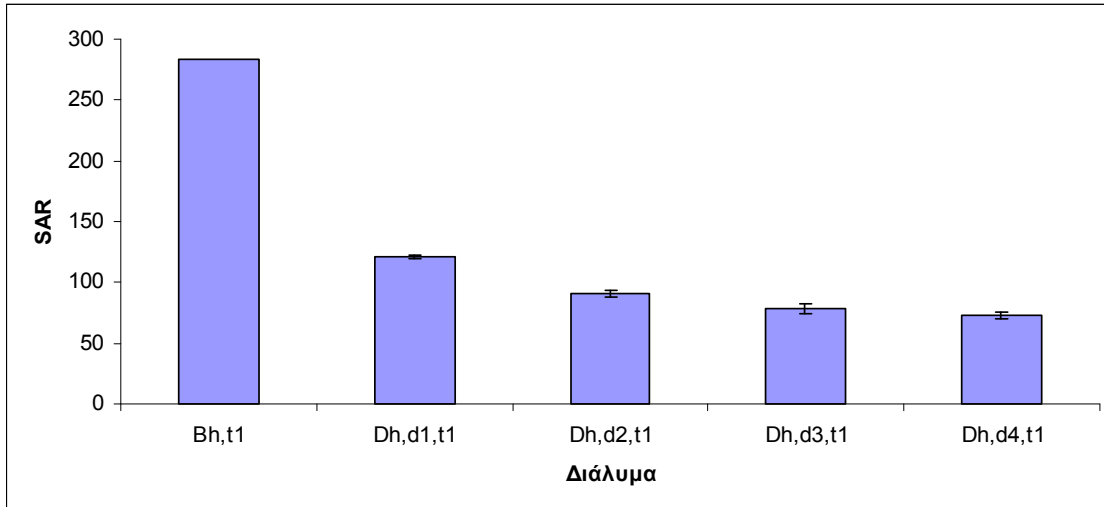
Εικ. 26: Μεταβολή της συγκέντρωσης ιόντων Na⁺ σε διάλυμα s συγκέντρωσης NaCl, μετά την επαφή με δολομίτη μεγέθους κόκκων d4 (<0,063 mm). Με B_{d4} συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα με δολομίτη ίδιας κοκκομετρίας.

Η στατιστικά σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης των κατιόντων αυτών με την αύξηση της συγκέντρωσης NaCl στο διάλυμα είναι απόλυτα λογική και αναμενόμενη (Na: για κοκκομετρία d1: $p = 1,13 \cdot 10^{-14}$, 95%, για κοκκομετρία d2: $p = 1,59 \cdot 10^{-13}$, 95%, για κοκκομετρία d3: $p = 4,29 \cdot 10^{-16}$, 95%, για κοκκομετρία d4: $p = 4,54 \cdot 10^{-14}$, 95%. Cl: για κοκκομετρία d1: $p = 5,6 \cdot 10^{-13}$, 95%, για κοκκομετρία d2: $p = 5,86 \cdot 10^{-13}$, 95%, για κοκκομετρία d3: $p = 1,03 \cdot 10^{-12}$, 95%, για κοκκομετρία d4: $p = 6,88 \cdot 10^{-14}$, 95%).

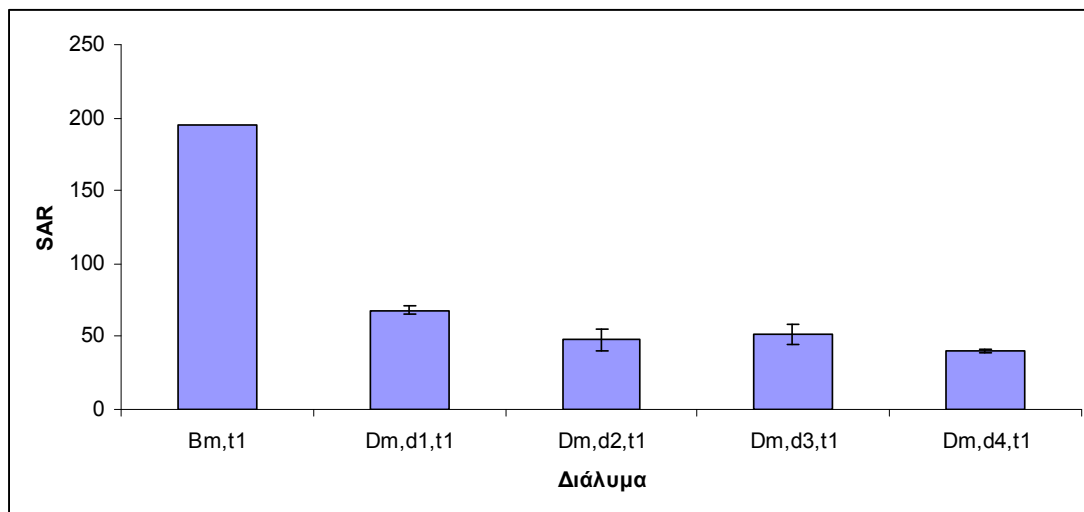
Όσον αφορά στο λόγο προσρόφησης νατρίου (SAR) (πίνακας 7), διακρίνεται μια στατιστικά σημαντική μείωση της τιμής του στα διαλύματα με συγκεντρώσεις h (εικ. 27, $p = 1,36 \cdot 10^{-7}$, 95%) και l (εικ. 29, $p = 3,99 \cdot 10^{-5}$, 95%), καθώς μικραίνει το μέγεθος των κόκκων του δολομίτη. Το ίδιο παρατηρείται και για τα διαλύματα με συγκέντρωση m (εικ. 28, $p = 1,31 \cdot 10^{-3}$, 95%), με εξαίρεση την κοκκομετρία d3 στην οποία ο SAR αυξάνει, αντί να μειώνεται όπως στις υπόλοιπες κοκκομετρίες, προφανώς ένεκα σφάλματος κατά τις μετρήσεις. Η διακύμανση των τιμών του SAR στα τυφλά διαλύματα ήταν άνευ στατιστικής σημασίας (εικ. 30, $p = 0,98$, 95%).

Πίνακας 7

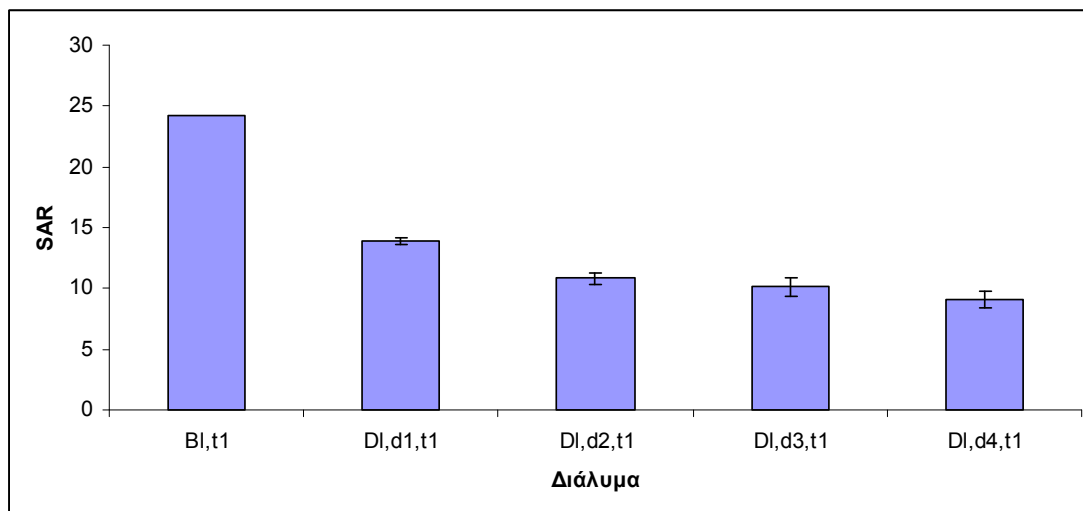
Διάλυμα	SAR	SAR τυπική απόκλιση
$D_{h,d1,t1}$	120,72	1,39
$D_{h,d2,t1}$	90,74	2,56
$D_{h,d3,t1}$	78,69	4,16
$D_{h,d4,t1}$	72,86	2,47
$D_{m,d1,t1}$	68,06	2,89
$D_{m,d2,t1}$	47,88	7,52
$D_{m,d3,t1}$	51,70	6,88
$D_{m,d4,t1}$	40,18	1,09
$D_{l,d1,t1}$	13,95	0,71
$D_{l,d2,t1}$	10,82	0,75
$D_{l,d3,t1}$	10,12	0,44
$D_{l,d4,t1}$	9,08	0,28
$B_{h,t1}$	282,88	
$B_{m,t1}$	194,88	
$B_{l,t1}$	24,21	
$B_{d1,t1}$	0,13	0,13
$B_{d2,t1}$	0,09	0,10
$B_{d3,t1}$	0,10	0,10
$B_{d4,t1}$	0,11	0,09



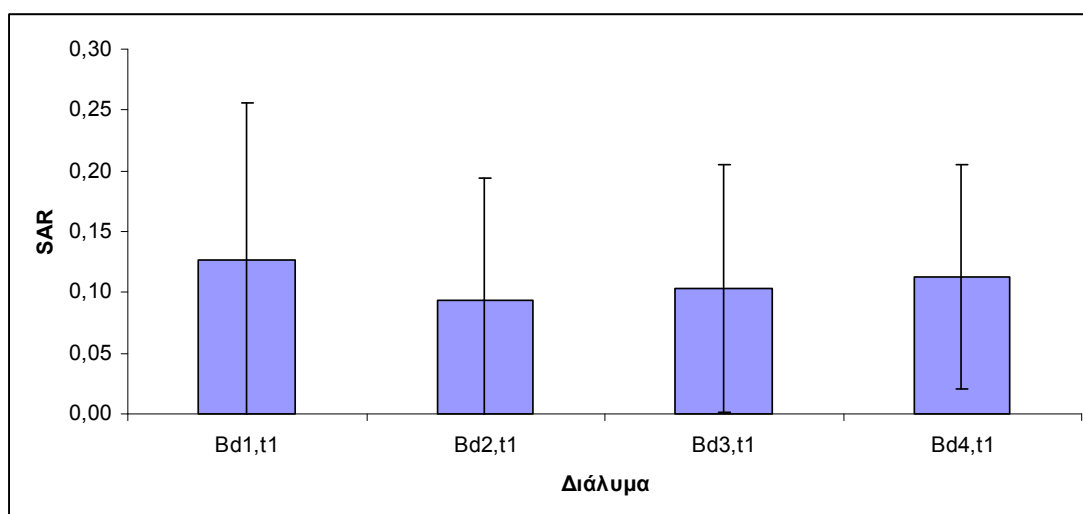
Εικ. 27: Μεταβολή SAR διαλύματος NaCl, συγκέντρωσης $h = 1,42 \text{ g/L}$, μετά την επαφή με δολομίτη, σε σχέση με την κοκκομετρία του. Με $B_{h,t1}$ συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα h συγκέντρωσης χωρίς δολομίτη.



Εικ. 28: Μεταβολή SAR διαλύματος NaCl, συγκέντρωσης $m = 0,82 \text{ g/L}$, μετά την επαφή με δολομίτη, σε σχέση με την κοκκομετρία του. Με $B_{m,t1}$ συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα m συγκέντρωσης χωρίς δολομίτη.

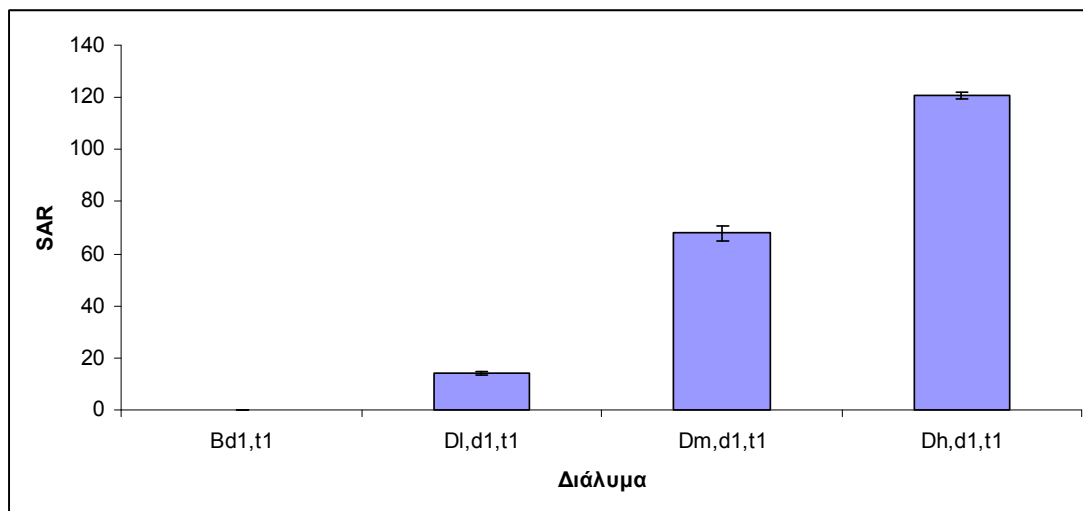


Εικ. 29: Μεταβολή SAR διαλύματος NaCl, συγκέντρωσης $l = 0,16 \text{ g/L}$, μετά την επαφή με δολομίτη, σε σχέση με την κοκκομετρία του. Με $B_{l,t1}$ συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα l συγκέντρωσης χωρίς δολομίτη.

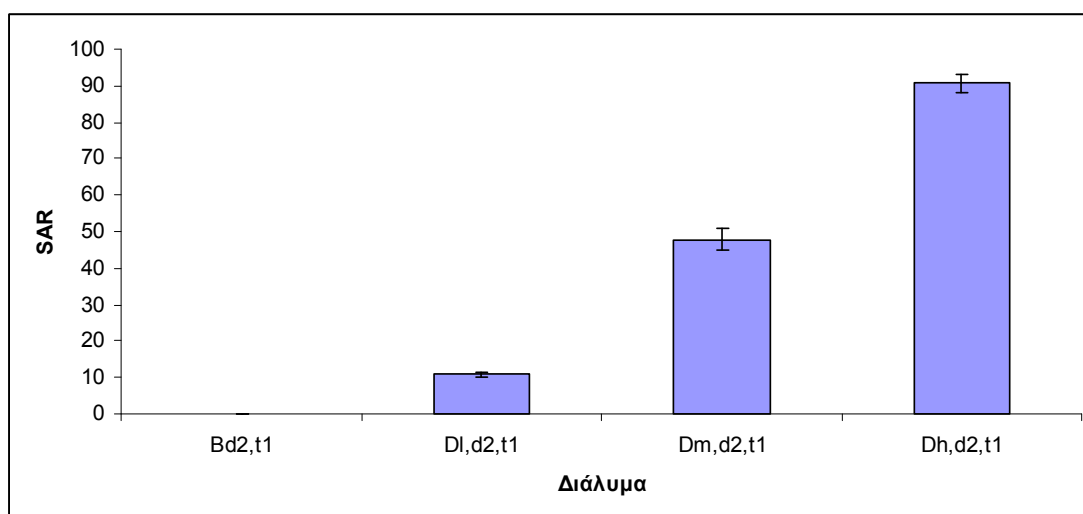


Εικ. 30: Μεταβολή SAR τυφλού διαλύματος μετά την επαφή με δολομίτη, σε σχέση με την κοκκομετρία του.

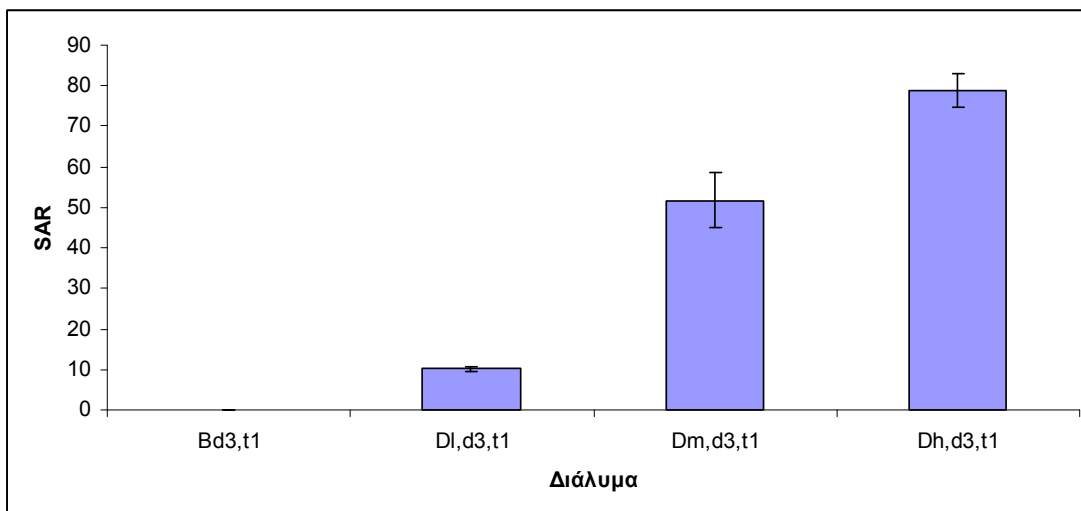
Αντιθέτως, σε διαλύματα που αντέδρασαν με ίδιας κοκκομετρίας δολομίτη, ο SAR αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε NaCl στο διάλυμα [για κοκκομετρία d1 (εικ. 31): $p = 9,49 \cdot 10^{-13}$, 95%, για κοκκομετρία d2 (εικ. 32): $p = 1,19 \cdot 10^{-8}$, 95%, για κοκκομετρία d3 (εικ. 33): $p = 3,13 \cdot 10^{-8}$, 95%, για κοκκομετρία d4 (εικ. 34): $p = 1,25 \cdot 10^{-11}$, 95%].



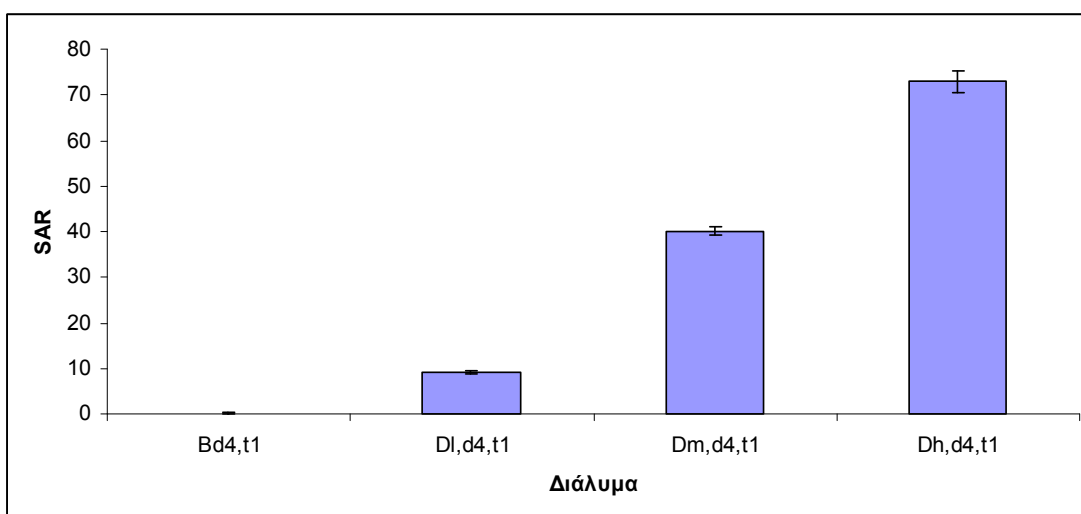
Εικ. 31: Μεταβολή SAR διαλύματος με διαφορετική συγκέντρωση NaCl, μετά την επαφή με δολομίτη μεγέθους κόκκων $d1$ (0,5 – 2 mm). Με $B_{d1,t1}$ συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα με δολομίτη ίδιας κοκκομετρίας.



Εικ. 32: Μεταβολή SAR διαλύματος με διαφορετική συγκέντρωση NaCl, μετά την επαφή με δολομίτη μεγέθους κόκκων $d2$ (0,25 – 0,5 mm). Με $B_{d2,t1}$ συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα με δολομίτη ίδιας κοκκομετρίας.



Εικ. 33: Μεταβολή SAR διαλύματος με διαφορετική συγκέντρωση NaCl, μετά την επαφή με δολομίτη μεγέθους κόκκων d_3 (0,063 – 0,25 mm). Με $B_{d_3,t1}$ συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα με δολομίτη ίδιας κοκκομετρίας.



Εικ. 34: Μεταβολή SAR διαλύματος με διαφορετική συγκέντρωση NaCl, μετά την επαφή με δολομίτη μεγέθους κόκκων d_4 (<0,063 mm). Με $B_{d_4,t1}$ συμβολίζεται το τυφλό διάλυμα με δολομίτη ίδιας κοκκομετρίας.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αλληλεπίδρασης μεταξύ δολομίτη και διαλύματος όξινης απορροής συνοψίζονται στους πίνακες 8 και 9 για τα δείγματα 8 g και 16 g, αντίστοιχα (με KAV συμβολίζεται το αρχικό διάλυμα από τη θέση Καβοδόκανος Λαυρίου).

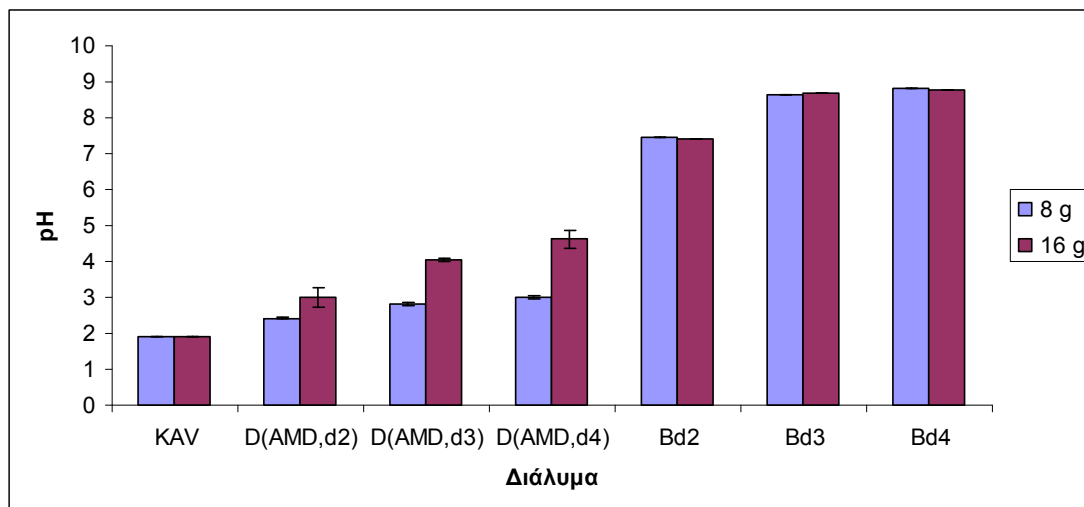
Πίνακας 8: Ποσότητα δολομίτη 8 g

Διάλυμα	pH	pH Τυπ. αποκλ.	Pb (ppm)	Pb Τυπ. αποκλ.	Zn (ppm)	Zn Τυπ. αποκλ.	Cu (ppm)	Cu Τυπ. αποκλ.	Cd (ppm)	Cd Τυπ. αποκλ.
KAV	1,9	0,00	0,97	0,00	86,2	0	139	0,00	22	0
D _(AMD,d2)	2,43	0,04	1,28	0,04	75,33	9,64	128,87	2,89	19,87	0,31
D _(AMD,d3)	2,81	0,04	1,25	0,01	35,85	20,15	99,70	3,82	19,15	0,49
D _(AMD,d4)	2,99	0,04	1,27	0,04	28,65	9,55	69,55	1,48	18,70	0,28
B _{d2}	7,44	0								
B _{d3}	8,63	0	0,04							
B _{d4}	8,8	0	0,02							

Πίνακας 9: Ποσότητα δολομίτη 16 g

Διάλυμα	pH	pH Τυπ. αποκλ.	EC	EC Τυπ. αποκλ.	Pb (ppm)	Pb Τυπ. αποκλ.	Zn (ppm)	Zn Τυπ. αποκλ.	Cu (ppm)	Cu Τυπ. αποκλ.	Cd (ppm)	Cd Τυπ. αποκλ.
KAV	1,9	0,00	51650	0	0,97	0,00	86,2	0	139	0,00	22	0
D _(AMD,d2)	3,01	0,26	51893	150	0,95	0,02	35,70	12,87	132,20	3,30	19,87	0,21
D _(AMD,d3)	4,06	0,05	51970	142	0,91	0,02	38,83	33,8	82,07	1,76	18,87	0,32
D _(AMD,d4)	4,62	0,24	51893	119	0,92	0,03	33,03	26,67	11,13	7,83	16,40	0,17
B _{d2}	7,39	0	193,4		-0,05		-1,56		0		-0,02	
B _{d3}	8,68	0	230,6		-0,04		-0,51		-0,01		-0,01	
B _{d4}	8,78	0	237,5		-0,04		-1,7		0,01		0	

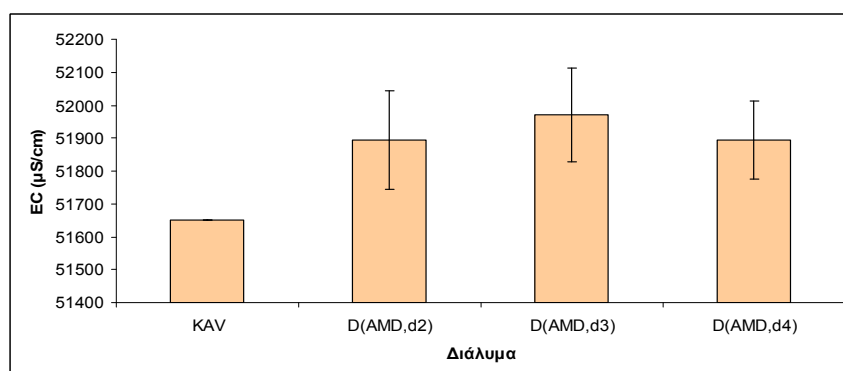
Η επεξεργασία των δεδομένων των προηγούμενων πινάκων δείχνει μια στατιστικά σημαντική αύξηση (8 g: $p = 2,31 \cdot 10^{-4}$, 95%, 16 g: $p = 2,24 \cdot 10^{-4}$, 95%) της τιμής του pH του τελικού διαλύματος όξινης απορροής μετά την επαφή με δολομίτη, καθώς μειώνεται το μέγεθος των κόκκων του από d2 σε d4 (εικ. 35). Παρόλ' αυτά, το pH του διαλύματος παρέμεινε στην όξινη περιοχή, με τις χαμηλότερες τιμές (κάτω από 3) να σημειώνονται στην περίπτωση του δολομίτη 8 g.



Εικ. 35: Μεταβολή pH διαλύματος όξινης απορροής, μετά την επαφή με δολομίτη, μάζας 8 g και 16 g, σε σχέση με την κοκκομετρία του. Με KAV συμβολίζεται το αρχικό διάλυμα όξινης απορροής από τη θέση Καβοδόκανος, ενώ με B_{d2} , B_{d3} , B_{d4} , τα τυφλά διαλύματα με δολομίτη αντίστοιχης κοκκομετρίας.

Στατιστικά σημαντική βρέθηκε και η αύξηση του pH του διαλύματος με την αύξηση της ποσότητας του δολομίτη (για κόκκους d2: $p = 0,02$, 95%, για κόκκους d3: $p = 9,4 \cdot 10^{-5}$, 95%, για κόκκους d4: $p = 2,8 \cdot 10^{-3}$, 95%).

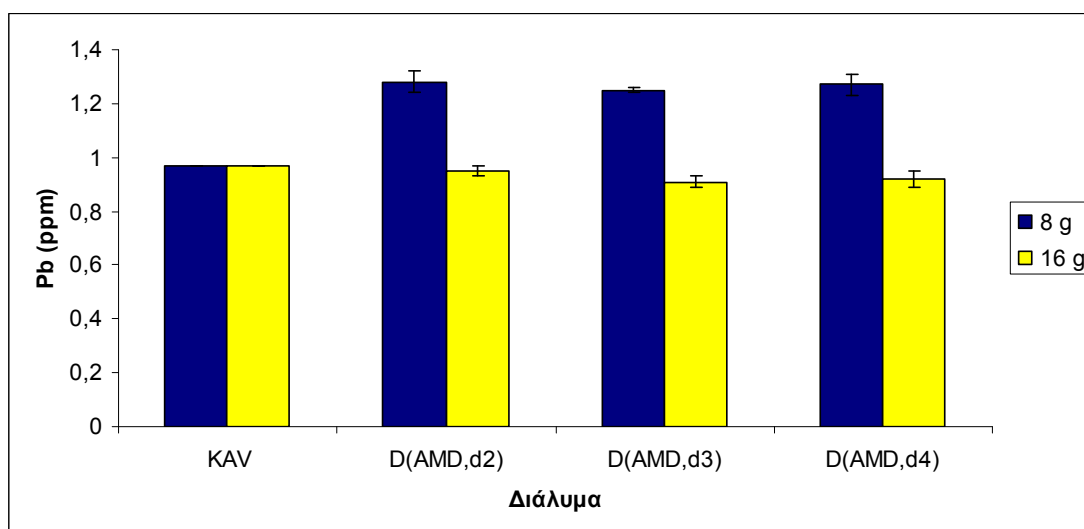
Η μεταβολή της EC στα διαλύματα που ήρθαν σε επαφή με 16 g δολομίτη, σε σχέση με τη μείωση του μεγέθους κόκκων του, ήταν άνευ στατιστικής σημασίας ($p = 0,75$, 95%, εικ. 36).



Εικ. 36: Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διαλύματος όξινης απορροής, μετά την επαφή με 16 g δολομίτη, καθώς μειώνεται το μέγεθος κόκκων του. Με KAV συμβολίζεται το αρχικό διάλυμα όξινης απορροής από τη θέση Καβοδόκανος.

Η συγκέντρωση του Pb φαίνεται να αυξάνει σε σχέση με την αρχική, μα να μην επηρεάζεται από την κοκκομετρία του δολομίτη μάζας 8 g (εικ. 37), μετά την επαφή με αυτόν, αφού η μεταβολή αυτή βρέθηκε στατιστικά ασήμαντη ($p = 0,55$, 95%). Στην περίπτωση του δολομίτη 16 g, η φαινομενική ελάττωσή της είναι επίσης στατιστικά ασήμαντη ($p = 0,25$, 95%).

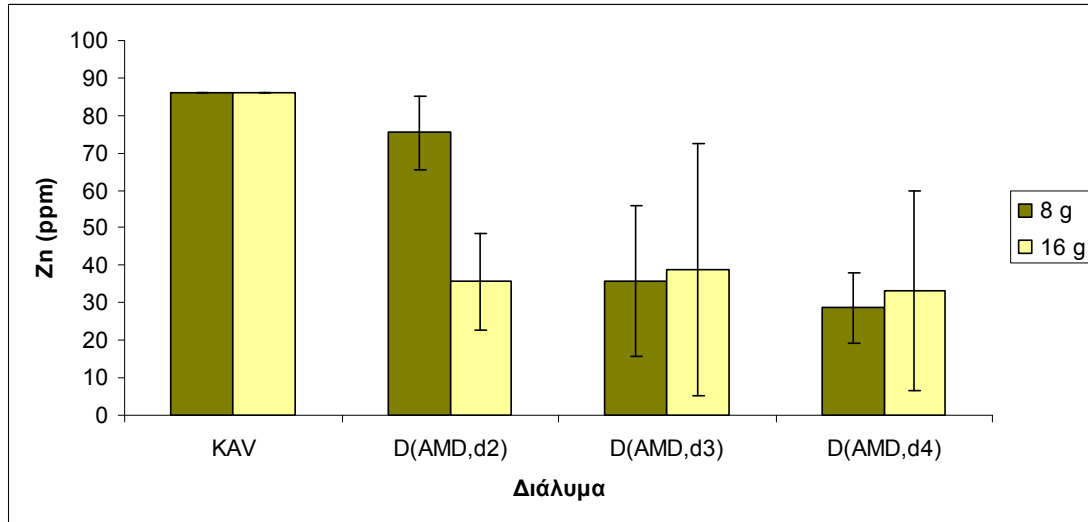
Ωστόσο, με την αύξηση της ποσότητας του δολομίτη, προσροφήθηκε περισσότερη ποσότητα ιόντων μολύβδου (για κόκκους d2: $p = 1,08 \cdot 10^{-4}$, 95%, για κόκκους d3: $p = 3,77 \cdot 10^{-4}$, 95%, για κόκκους d4: $p = 1,1 \cdot 10^{-3}$, 95%).



Εικ. 37: Μεταβολή της συγκέντρωσης Pb του διαλύματος όξινης απορροής, μετά την επαφή με δολομίτη, μάζας 8 g και 16 g, σε σχέση με την κοκκομετρία του. Με KAV συμβολίζεται το αρχικό διάλυμα όξινης απορροής από τη θέση Καβοδόκανος, ενώ με B_{d2} , B_{d3} , B_{d4} , τα τυφλά διαλύματα με δολομίτη αντίστοιχης κοκκομετρίας.

Σχετικά με τον Zn (εικ. 38), οι τιμές του στο διάλυμα παρουσίασαν στατιστικά σημαντική μείωση (κατά 12,61% για την κοκκομετρία d2, 58,41% για την d3 και 66,76% για την d4) μετά την επαφή με 8 g δολομίτη ($p = 0,03$, 95%), καθώς η κοκκομετρία του ελαττώθηκε, κάτι που δεν ίσχυσε για τα δείγματα 16 g δολομίτη, αφού το στατιστικό σφάλμα απέκλεισε ασφαλή συμπεράσματα ($p = 0,96$, 95%). Για ίδιες κοκκομετρίας δολομίτη, η αύξηση της μάζας του είχε ως συνέπεια τη στατιστικά σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων Zn στο διάλυμα (από 12,61% μείωση σε 58,58%) μόνο στην

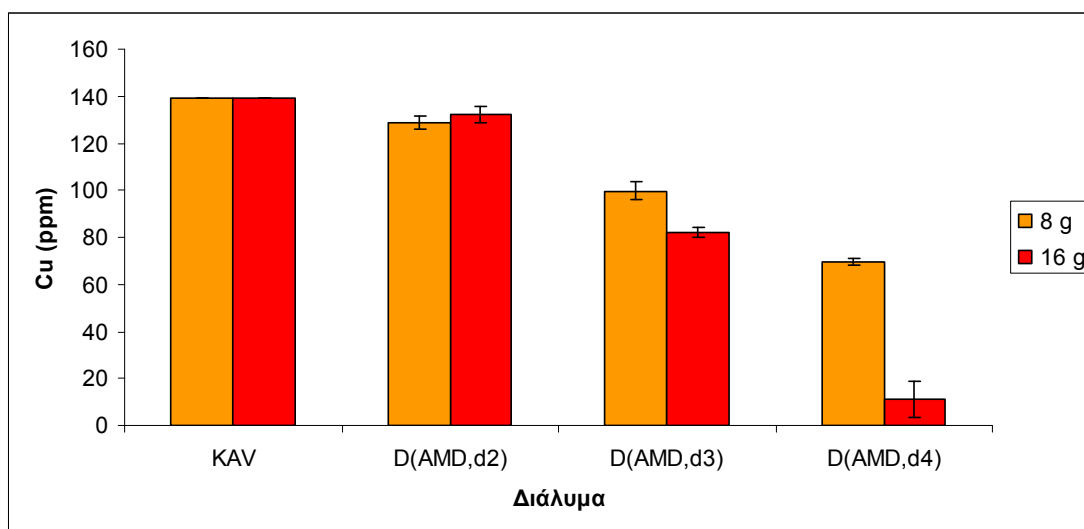
περίπτωση των κόκκων d2 ($p = 0,01$, 95%, για κόκκους d3: $p = 0,92$, 95%, για κόκκους d4: $p = 0,85$, 95%).



Εικ. 38: Μεταβολή της συγκέντρωσης Zn του διαλύματος όξινης απορροής, μετά την επαφή με δολομίτη, μάζας 8 g και 16 g, σε σχέση με την κοκκομετρία του. Με KAV συμβολίζεται το αρχικό διάλυμα όξινης απορροής από τη θέση Καβδόκανος, ενώ με B_{d2} , B_{d3} , B_{d4} , τα τυφλά διαλύματα με δολομίτη αντίστοιχης κοκκομετρίας.

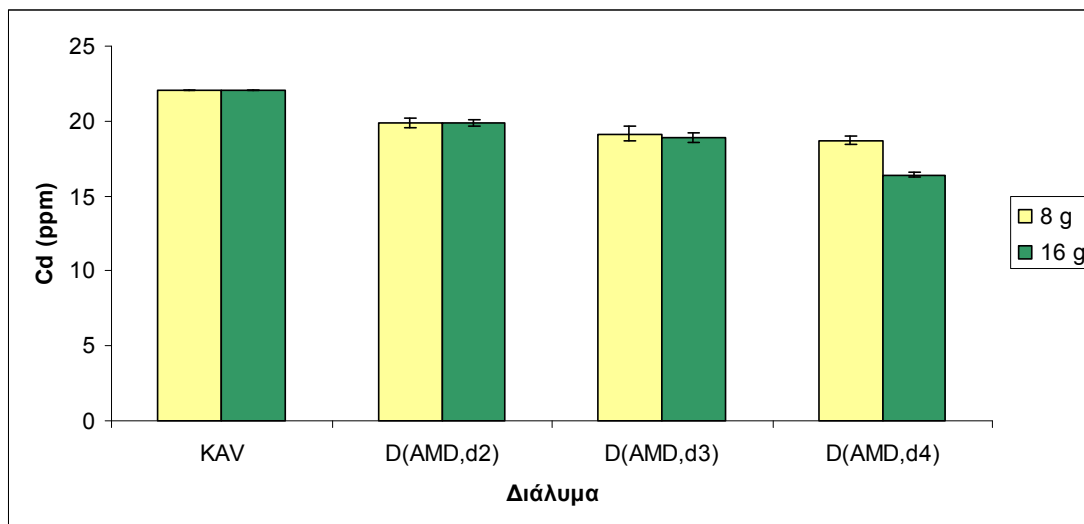
Η απομάκρυνση των ιόντων Cu (εικ. 39) από το διάλυμα ενισχύθηκε με τη μείωση του μεγέθους των δολομιτικών σωματιδίων (8g: $p = 6,09 \cdot 10^{-5}$, 95%, 16 g: $p = 3,07 \cdot 10^{-7}$, 95%). Συγκεκριμένα, για μέγεθος κόκκων d2, d3 και d4, καταγράφηκε μείωση κατά 7,29%, 28,27% και 49,96%, αντίστοιχα, για την ποσότητα 8 g και 4,89%, 40,96% και 91,99%, για την ποσότητα 16 g.

Από την άλλη πλευρά, η αύξηση της ποσότητας του δολομίτη, μεγέθους κόκκων d3 και d4, είχε ως αποτέλεσμα τη στατιστικά σημαντική μείωση της συγκέντρωσης Cu στο διάλυμα (για κόκκους d2: $p = 0,26$, 95%, για κόκκους d3: $p = 5,23 \cdot 10^{-3}$, 95%, για κόκκους d4: $p = 2,18 \cdot 10^{-3}$, 95%). Για την κοκκομετρία d3 το ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων Cu αυξήθηκε από 28,27% (8 g) σε 40,96% (16 g), ενώ για την d4, εκτινάχθηκε από 49,96% (8 g) σε 91,99% (16 g).



Εικ. 39: Μεταβολή της συγκέντρωσης Cu του διαλύματος όξινης απορροής, μετά την επαφή με δολομίτη, μάζας 8 g και 16 g, σε σχέση με την κοκκομετρία του. Με KAV συμβολίζεται το αρχικό διάλυμα όξινης απορροής από τη θέση Καβοδόκανος, ενώ με B_{d2}, B_{d3}, B_{d4}, τα τυφλά διαλύματα με δολομίτη αντίστοιχης κοκκομετρίας.

Τέλος, παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση της περιεκτικότητας του Cd (κατά 9,68%, 14,23% και 25,45% για τις τρεις κοκκομετρίες αντίστοιχα, εικ. 40) με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων δολομίτη 16 g ($p = 5,99 \cdot 10^{-6}$, 95%). Για την ποσότητα 8 g δολομίτη, η μείωση τούτη ήταν οριακά στατιστικά ασήμαντη ($p = 0,052$, 95%). Η αύξηση της ποσότητας δολομίτη δεν επηρέασε τα ιόντα Cd στην περίπτωση της κοκκομετρίας d2 ($p = 1$, 95%), ωστόσο συνέβαλε στην ελάττωση της συγκέντρωσής τους στην περίπτωση των κόκκων με μέγεθος d4 ($p = 1,35 \cdot 10^{-3}$, 95%, μείωση από 15% σε 25,45%). Για την κοκκομετρία d3, η μείωση βρέθηκε στατιστικά ασήμαντη ($p = 0,48$, 95%).



Εικ. 40: Μεταβολή της συγκέντρωσης Cd του διαλύματος όξινης απορροής, μετά την επαφή με δολομίτη, μάζας 8 g και 16 g, σε σχέση με την κοκκομετρία του. Με KAV συμβολίζεται το αρχικό διάλυμα όξινης απορροής από τη θέση Καβοδόκανος, ενώ με B_{d2} , B_{d3} , B_{d4} , τα τυφλά διαλύματα με δολομίτη αντίστοιχης κοκκομετρίας.

Ερμηνεία αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα

Όπως έγινε φανερό από τις μελέτες που εκτέθηκαν στο κεφάλαιο 6, το pH του διαλύματος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά του δολομίτη ως μέσο ρόφησης.

Είναι γνωστό πως η μελέτη των ηλεκτροχημικών φαινομένων στη διεπιφάνεια στερεού – υγρού με ηλεκτροκινητικές μεθόδους έχει δείξει την ύπαρξη επιφανειακού φορτίου σε ορυκτά που εμβαπτίζονται σε υδατικά διαλύματα. Το επιφανειακό αυτό φορτίο ελέγχει, μεταξύ άλλων, την φύση και την ποσότητα των ουσιών που προσροφώνται μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων (*Prédali & Cases, 1973*).

Το επιφανειακό φορτίο ορυκτών τύπου άλατος οφείλεται κυρίως στη διάλυση του ορυκτού ή τη διάχυση των ιόντων του πλέγματος στο μέσο, υπό την επίδραση των μορίων του νερού. Τα μόρια του νερού παρουσιάζουν διαφορετική συνάφεια προς τα ανιόντα και τα κατιόντα στην επιφάνεια του ορυκτού, γεγονός που προκαλεί επιλεκτική διάλυση του ορυκτού τύπου άλατος. Έτσι, η επιφάνεια του ορυκτού εμφανίζει ανομοιόμορφη προσρόφηση ανιόντων και κατιόντων στο διάλυμα, η οποία μεταβάλλει την ισορροπία του φορτίου στην επιφάνεια του ορυκτού και οδηγεί στην φόρτιση της επιφάνειας.

Οι *Gence & Ozbay (2006)* εντόπισαν το ισοηλεκτρικό σημείο του δολομίτη σε τιμή pH 6,3. Οι *Pokrovsky et al. (1999)* κάνουν λόγο για τιμή pH $8,0 \pm 0,1$, ενώ οι *Marouf et al. (2009)* αναφέρουν τιμή pH για το ισοηλεκτρικό σημείο ίση προς 6,8. Σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις, σε τιμή pH χαμηλότερη από την αναφερόμενη, ο δολομίτης εμφανίζεται θετικά φορτισμένος, ενώ όταν το pH ξεπεράσει την τιμή pH_{PZC} , φορτίζεται αρνητικά.

Στα πειράματα της παρούσας διατριβής, το pH στα τελικά διαλύματα διάφορης συγκέντρωσης NaCl, έφθανε, μετά την επαφή με το δολομίτη, σε τιμές έως και 10. Τούτο συνεπάγεται πως η επιφάνεια των κόκκων του δολομίτη θα πρέπει να ήταν αρνητικά φορτισμένη και επομένως, να έλκει τα θετικά ιόντα του Na. Επιπλέον, σύμφωνα με την ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων, το νάτριο είναι λιγότερο δραστικό από το ασβέστιο μεν, περισσότερο δραστικό από το μαγνήσιο δε. Έτσι, θα αναμενόταν κάποια αλληλεπίδραση μεταξύ των κατιόντων νατρίου και ασβεστίου – μαγνησίου, κάτι ωστόσο

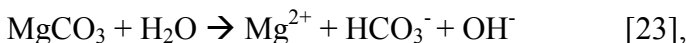
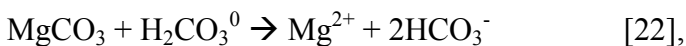
που δεν παρατηρήθηκε. Η συγκέντρωση των ιόντων νατρίου του διαλύματος παρέμεινε ουσιαστικά σταθερή μετά την επαφή με το δολομίτη.

Η διαπίστωση αυτή έρχεται σε αντίθεση με το συμπέρασμα των *Brady et al. (1999)*, οι οποίοι υποστήριζαν πως η μεγάλη αφθονία Na (σε μοριακή βάση ήταν περίπου 500 φορές περισσότερο από το Ca ή το Mg στα πειράματά τους) ήταν πιθανόν υπεύθυνη για την ελάττωση της ρόφησης ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου στο δολομίτη, σε υψηλή ιοντική ισχύ¹, αφού αντιστάθμιζε τη διαφορά φορτίου των δισθενών αυτών ιόντων.

Πάντως, οι *Pokrovsky et al. (2009)* εικάζουν ότι τα κατιόντα νατρίου ενδέχεται να παίζουν ρόλο στη διαδικασία της διάλυσης του δολομίτη. Συγκεκριμένα, αναφέρουν πως η φαινόμενη ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης της διάλυσης του δολομίτη οφείλεται, καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, στον ενισχυμένο ανταγωνισμό ανάμεσα στα κατιόντα νατρίου και υδρογόνου για τις επιφανειακές θέσεις ανθρακικών ιόντων, σε διαλύματα NaCl. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, σε όξινα pH, τη μείωση των H⁺ στην επιφάνεια του δολομίτη και συνεπώς της ταχύτητας διάλυσής του.

Η σημειούμενη αύξηση στις τιμές του pH, της EC και της συγκέντρωσης ασβεστίου και μαγνησίου στα τελικά διαλύματα είναι δυνατόν να ερμηνευθεί με το φαινόμενο της διάλυσης του δολομίτη.

Οι *Busenberg & Plummer (1982)* υποστήριζαν πως η διάλυση του δολομίτη περιλαμβάνει τις ακόλουθες τρεις παράλληλες αντιδράσεις:



όπου MgCO₃ παριστάνει την εμπλουτισμένη σε Mg επιφάνεια του δολομίτη.

Σε pH μεγαλύτερο από 6, υπερισχύει η διάλυση του δολομίτη που προωθείται από το H₂O (αντιδράσεις [23] και *Pokrovsky & Schott, 2001, Pokrovsky et al., 2009*), με

¹ Η ιοντική ισχύς ενός διαλύματος δίνεται από τη σχέση $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$, όπου I η ιοντική ισχύς, m_i η μοριακότητα κατά βάρος (molality) του ιόντος i και z_i το φορτίο του ιόντος i .

αποτελεσμα την απελευθέρωση στο διάλυμα ιόντων OH^- και κατ' επέκταση την αύξηση της τιμής του pH. Προφανώς, επίσης, αποδεσμεύονται ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} , αυξάνοντας τη συγκέντρωσή τους στο διάλυμα, καθώς και το σύνολο των διαλελυμένων στερεών TDS, οπότε αυξάνει και η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του διαλύματος.

Παράγοντα που επηρεάζει τη μεταβολή των τιμών των προηγούμενων παραμέτρων στα διαλύματα διάφορης συγκέντρωσης NaCl, συνιστά το μέγεθος των κόκκων του δολομίτη. Η αύξηση των τιμών των παραμέτρων αυτών με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων οφείλεται στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας των κόκκων, καθώς μικραίνει το μέγεθός τους. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνει η ταχύτητα διάλυσης των δολομιτικών κόκκων (*Herman & White, 1985*).

Η στατιστικά σημαντική αύξηση στις τιμές της EC σε σχέση με την αύξηση της συγκέντρωσης NaCl, σε διαλύματα που ήλθαν σε επαφή με ίδιας κοκκομετρίας δολομίτη, προκύπτει από την αύξηση της τιμής του TDS των διαλυμάτων λόγω της προσθήκης ιόντων Na^+ και Cl^- σε αυτά, καθώς και της αύξησης της συγκέντρωσης των κατιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} λόγω διάλυσης του δολομίτη, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα.

Η αύξηση της συγκέντρωσης NaCl, από 0 στα τυφλά διαλύματα σε $h = 1,42 \text{ g/L}$, συνεπάγεται την αύξηση της ιοντικής ισχύος I του εκάστοτε διαλύματος. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της παρούσας διατριβής έδειξαν μια στατιστικά σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης των κατιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} σε διαλύματα NaCl που αντέδρασαν με δολομίτη ίδιας κοκκομετρίας, καθώς αυξάνει η ιοντική ισχύς αυτών.

Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με εκείνα των *Pokronsky et al. (2005)*, οι οποίοι, μετά από λεπτομερή εξέταση της επίδρασης της συγκέντρωσης NaCl σε δολομίτη μεγέθους κόκκων 100 – 200 μm , σε pH 7, παρατήρησαν μια αύξηση κατά 2,5 φορές της ταχύτητας διάλυσής του, καθώς η ιοντική ισχύς I αυξήθηκε από $2 \cdot 10^{-5}$ σε 0,03 M NaCl, ενώ παρέμεινε σταθερή με περαιτέρω αύξηση της I σε 1 M. Σε τιμές pH 3,1 έως 3,9, η ταχύτητα διάλυσης δεν επηρεάστηκε από την ιοντική ισχύ του διαλύματος (0,1 – 1 M NaCl).

Πρόσφατα, οι *Ruiz – Agudo et al. (2011)* υποστήριξαν σε μελέτη τους πως η ταχύτητα διάλυσης του δολομίτη αυξήθηκε με την αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος NaCl. Την παρατήρηση τούτη απέδωσαν στη σύνδεση της ταχύτητας διάλυσης με την κινητικότητα των ιόντων του διαλύματος (background ions) και ως εκ

τούτου με την ενεργή ακτίνα ενυδάτωσής τους, αφού σε συμπτυκνωμένα αλμυρά διαλύματα, η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα ιόντα του διαλύματος και τα μόρια του νερού καθορίζει την ενυδάτωση ενός συστατικού ιόντος του στερεού (δηλαδή, στη συγκεκριμένη περίπτωση, του Ca^{2+} ή του Mg^{2+}) που εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη.

Εντούτοις, οι *Brady et al. (1999)* αναφέρουν πως η αύξηση της ιοντικής ισχύος ενός διαλύματος συνεπάγεται την ελάττωση της ενεργότητας του ασβεστίου και του μαγνησίου στο διάλυμα. Ακόμη, η ταχύτητα διάλυσης του δολομίτη σε αλκαλικό περιβάλλον μειώνεται με την αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος, σύμφωνα με τους *Gence & Ozbay (2006)*.

Από την άλλη πλευρά, η στατιστικά σημαντική μείωση της περιεκτικότητας των κατιόντων Ca^{2+} στα διαλύματα με l και m συγκέντρωση NaCl , καθώς και στα τυφλά, που αντέδρασαν με δολομίτη μεγέθους κόκκων d4, σε σχέση με την περιεκτικότητά τους στα διαλύματα με δολομιτικούς κόκκους των υπολοίπων μεγαλύτερων μεγεθών, πιθανόν υποδηλώνει την ανάπτυξη κάποιου μηχανισμού ανασχεσης της διάλυσης του δολομίτη και ειδικότερα αποδέσμευσης κατιόντων ασβεστίου. Στα διαλύματα h συγκέντρωσης δεν καταγράφεται παρόμοια διαφοροποίηση.

Επίσης, οι στατιστικά σημαντικές: α) μείωση των τιμών SAR των διαλυμάτων με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων του δολομίτη και β) αύξηση αυτών με την αύξηση της ιοντικής ισχύος των διαλυμάτων, θεωρούνται φυσιολογικές και αναμενόμενες, λόγω της αύξησης των ιόντων ασβεστίου – μαγνησίου και νατρίου, αντίστοιχα. Είναι αυτονόητο πως οι τιμές SAR που προκύπτουν για τα τελικά διαλύματα με συγκεντρώσεις m και h (πίνακας 7) είναι απαράδεκτες για οποιαδήποτε χρήση. Αντιθέτως, τα διαλύματα l συγκέντρωσης χαρακτηρίζονται από τιμές SAR μεταξύ 9 και 14 και ανάλογα με την ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητά τους, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την άρδευση συγκεκριμένης ανθεκτικότητας φυτών.

Σχολιάζοντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων αλληλεπίδρασης δολομίτη με διάλυμα όξινης απορροής, η παρατηρούμενη αύξηση του pH των τελικών διαλυμάτων είναι μεν επιθυμητή, όμως είναι πολύ μικρότερη από ικανοποιητικές τιμές για τη βελτίωση των υδάτων (8 g: $2,43 \pm 0,04$ έως $2,99 \pm 0,04$, 16 g: $3,01 \pm 0,26$ έως $4,62 \pm 0,24$, ανάλογα με την κοκκομετρία). Οι *Potgieter et al. (2006)* αναφέρουν ότι το

τελικό διάλυμα όξινης απορροής μετά την επαφή με ποσότητα δολομίτη 8 g απέκτησε pH 6,9. Είναι πιθανόν η σύσταση του διαλύματος όξινης απορροής να επηρεάζει τη μεταβολή της παραμέτρου αυτής. Για το συγκεκριμένης σύστασης διάλυμα της παρούσας διατριβής θα πρέπει να εξεταστούν και μεγαλύτερες ποσότητες δολομίτη ως προς την ικανότητά τους να εξουδετερώσουν το όξινο pH του αρχικού διαλύματος.

Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων μολύβδου στην περίπτωση των δειγμάτων δολομίτη 8 g μάλλον οφείλεται σε αναλυτικό σφάλμα, δεδομένου ότι το δολομιτικό υλικό δεν αναμενόταν να περιέχει μόλυβδο. Για τα δείγματα των 16 g, η συγκέντρωση των ιόντων Pb δείχνει να παραμένει σχεδόν σταθερή μετά την επαφή με το δολομίτη οποιασδήποτε κοκκομετρίας. Ο *Kocaoba (2007)* πάντως παρατηρεί ελάττωση της συγκέντρωσης ιόντων μολύβδου σε pH 1 – 8, οι *Pehlivan et al. (2009)* σε pH μεγαλύτερο από 3, ενώ οι *Lee et al. (2006)* περιγράφουν μείωση της συγκέντρωσης Pb, όταν μίκρυνε το μέγεθος των δολομιτικών κόκκων.

Το ελαττούμενο μέγεθος των δολομιτικών κόκκων φαίνεται να επιδρά στη μείωση της περιεκτικότητας των ιόντων ψευδαργύρου μετά την επαφή με δολομίτη 8 g. Στατιστικά σημαντική μείωση αυτής σημειώθηκε και με την αύξηση της μάζας του δολομιτικού δείγματος, αλλά μόνο για το μέγεθος κόκκων d2.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής επιβεβαίωσαν τη σπουδαία ικανότητα του δολομίτη να απομακρύνει ιόντα χαλκού και καδμίου από ένα διάλυμα. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και η αύξηση της ποσότητας του υλικού συνέβαλαν στην ελάττωση της περιεκτικότητας των ιόντων των δύο αυτών βαρέων μετάλλων. Με την προηγούμενη διαπίστωση συμφωνεί και ο *Kocaoba (2007)*, όσον αφορά στο Cd.

Από την άλλη πλευρά, οι *Pehlivan et al. (2009)* υποστηρίζουν πως σε τιμές pH 2 – 3 η προσρόφηση ιόντων Cu ήταν αμελητέα, παρότι σε τιμές μεγαλύτερες από 3 κατέγραψαν ικανοποιητική μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων χαλκού στα διαλύματα με την αύξηση της ποσότητας και της ειδικής επιφάνειας του υλικού.

Ολοκληρώνοντας, η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή διερεύνησε την αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δολομίτη με διαφορετικά μεγέθη κόκκων και:

- α) υδατικά διαλύματα NaCl με διάφορες συγκεντρώσεις,
- β) διάλυμα όξινης απορροής συγκεκριμένης σύστασης (στη δεύτερη περίπτωση, εξετάστηκε και ο ρόλος της μεταβολής της ποσότητας του δολομίτη).

Από την επεξεργασία των δεδομένων της πειραματικής διαδικασίας, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Οι κόκκοι δολομίτη δεν παρουσίασαν ιονανταλλακτική δράση μετά την επαφή με υδατικά διαλύματα NaCl. Μεταβολές στο μέγεθος των κόκκων ή τη συγκέντρωση των αλατούχων διαλυμάτων δεν επηρέασαν την κατάσταση αυτή.
- Παρατηρήθηκε αύξηση στις τιμές του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και των συγκεντρώσεων των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου στα τελικά διαλύματα, γεγονός που αποδίδεται στη δράση του φαινομένου της διάλυσης του δολομίτη. Τη διάλυση ευνόησαν η μείωση του μεγέθους των δολομιτικών κόκκων (αύξηση της ειδικής τους επιφάνειας) και η αύξηση της συγκέντρωσης NaCl των διαλυμάτων (αύξηση ιοντικής ισχύος).
- Πιθανόν αναπτύσσεται μηχανισμός ανασχεσης της διάλυσης του δολομίτη μεγέθους κόκκων <0,063 μm και ειδικότερα της αποδέσμευσης ιόντων ασβεστίου από αυτόν, όταν έλθει σε επαφή με διαλύματα συγκέντρωσης 0,16 g/L και 0,82 g/L NaCl.
- Οι τιμές SAR των διαλυμάτων NaCl μειώθηκαν με τη μείωση της κοκκομετρίας του δολομίτη και αυξήθηκαν με την αύξηση της συγκέντρωσης NaCl. Μόνο τα διαλύματα με συγκέντρωση 0,16 g/L NaCl θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για αρδευτικό σκοπό μετά από επαφή με λεπτόκοκκο δολομίτη, αφού φυσικά ληφθούν υπόψη και άλλες παράμετροι που επηρεάζουν την ανθεκτικότητα των φυτών.
- Το pH των διαλυμάτων όξινης απορροής αυξήθηκε μετά την επαφή με τους δολομιτικούς κόκκους, παραμένοντας ωστόσο στην περιοχή 2 – 5.
- Η συγκέντρωση των ιόντων μολύβδου δεν επηρεάστηκε από την επαφή του διαλύματος όξινης απορροής με δείγμα δολομίτη 16 g.
- Η ελάττωση του μεγέθους των κόκκων στην περίπτωση των δειγμάτων δολομίτη 8 g οδήγησε σε μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων ψευδαργύρου κατά 12,61% στην κοκκομετρία d₂, 58,41% στην d₃ και 66,76% στην d₄. Η αύξηση της ποσότητας του δολομίτη, με μέγεθος κόκκων 0,25 – 0,5 mm,

προκάλεσε μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων ψευδαργύρου από 12,61% (8 g) σε 58,58% (16 g) στο διάλυμα όξινης απορροής.

- Η μείωση της κοκκομετρίας του δολομίτη συνέβαλε στην ελάττωση της περιεκτικότητας ιόντων χαλκού στο διάλυμα κατά 7,29%, 28,27% και 49,96% για την ποσότητα δολομίτη 8 g και 4,89%, 40,96% και 91,99% για την ποσότητα 16 g, για μέγεθος κόκκων d2, d3 και d4, αντίστοιχα.
- Η αύξηση της ποσότητας του δολομίτη, μεγέθους κόκκων d3 και d4, είχε ως συνέπεια να ενισχυθεί η απομάκρυνση ιόντων Cu από 28,27% (8 g) σε 40,96% (16 g) στην περίπτωση του μεγέθους d3, ενώ για το d4, να εκτιναχθεί από 49,96% (8 g) σε 91,99% (16 g).
- Τα ιόντα καδμίου ελαττώθηκαν, μετά την επαφή με δείγματα δολομίτη 16 g, κατά 9,68%, 14,23% και 25,45% για τις τρεις χρησιμοποιούμενες κοκκομετρίες. Στην περίπτωση των κόκκων με μέγεθος d4, αύξηση της ποσότητας δολομίτη προκάλεσε μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων αυτών από 15% (8 g) σε 25,45% (16 g), ενώ για μέγεθος κόκκων d2, αυτή παρέμεινε σταθερή.

Βιβλιογραφία

1. Appelo C. A. J. & Postma D. (1994): **Geochemistry, groundwater and pollution**. *A. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, 536 pp.*
2. Ayoub G. M. & Mehawej M. (2007): **Adsorption of arsenate on untreated dolomite powder**. *Journal of Hazardous Materials 148: 259 – 266.*
3. Blowes D. W., Ptacek C. J., Jambor J. L., Weisener C. G. (2003): **The Geochemistry of Acid Mine Drainage**. *Treatise on Geochemistry 9: 149 – 204.*
4. Boucif F., Marouf – Khelifa Kh., Batonneau – Gener Is., Schott J., Khelifa Am. (2010): **Preparation, characterization of thermally treated Algerian dolomite powders and application to azo – dye adsorption**. *Powder Technology 201: 277 – 282.*
5. Brady P. V., Papenguth H. W., Kelly J. W. (1999): **Metal sorption to dolomite surfaces**. *Applied Geochemistry 14: 569 – 579.*
6. Clearfield A. (2000): **Inorganic ion exchangers, past, present, and future**. *Solvent Extraction and Ion Exchange 18 (4): 655 — 678.*
7. Coker E. N. (2000): **Inorganic Ion Exchangers**. *Academic Press: 1584 – 1595.*
8. Duffy A., Walker G. M., Allen S. J. (2006): **Investigations on the adsorption of acidic gases using activated dolomite**. *Chemical Engineering Journal 117: 239 – 244.*
9. Gence N. & Ozbay N. (2006): **pH dependence of electrokinetic behavior of dolomite and magnesite in aqueous electrolyte solutions**. *Applied Surface Science 252: 8057 – 8061.*

10. Hach Company (2003): **DR/4000 Spectrophotometer Procedures Manual**. U. S. A., 1004 pp.
11. Hach Company (2006): **Digital Titrator Model 16900 Titration Procedures**. U. S. A., 196 pp.
12. Haddad P. R. (2005): **Ion exchange. Overview**. Elsevier: 440 – 446.
13. Herman J. S. & White W. B. (1985): **Dissolution kinetics of dolomite: Effects of lithology and fluid flow velocity**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 49, pp. 2017 – 2026.
14. Hindar A. (2005): **Whole-catchment application of dolomite to mitigate episodic acidification of streams induced by sea-salt deposition**. *Science of the Total Environment* 343: 35 - 49.
15. Jenway (2008): **Flame Photometer, Models PFP7 and PFP7/C, Operating and Service Manual**. U. K., 45 pp.
16. Καλλέργης Γ. (2000): **Εφαρμοσμένη – Περιβαλλοντική Υδρογεωλογία (τόμος Β)**. T.E.E.
17. Κατερινόπουλος Αθ. & Μαγκανάς Ανδ. (2000): **Παραδόσεις μαθημάτων συστηματικής ορυκτολογίας**. Τμήμα Γεωλογίας, Ε.Κ.Π.Α.
18. Κατερινόπουλος Αθ. & Σταματάκης Μ. (2004): **Εφαρμοσμένη πετρολογία – Βιομηχανικά ορυκτά**. Τμήμα Γεωλογίας, Ε.Κ.Π.Α.
19. Kocaoba S. (2007): **Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals**. *Journal of Hazardous Materials* 147: 488 – 496.

20. Lagerge S., Rousset P., Zoungrana T., Douillard J. M., Partyka S. (1993): **Adsorption of benzoic acid from organic solvents on calcite and dolomite: influence of water.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 80: 261 – 272.
21. Λαμπράκης Ν. (1994): **Εισαγωγή στην υδροχημεία.** Τμήμα Γεωλογίας Πανεπιστημίου Πατρών, εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών.
22. Lambrakis N. & Kallergis G. (2001): **Reaction of subsurface coastal aquifers to climate and land use changes in Greece: modelling of groundwater refreshing patterns under natural recharge conditions.** *Journal of Hydrology* 245: 19 – 31.
23. Lee Sh., Dyer J. A., Sparks D. L., Scrivner N. C., Elzinga E. J. (2006): **A multi – scale assessment of Pb(II) sorption on dolomite.** *Journal of Colloid and Interface Science* 298: 20 – 30.
24. Λέκκας Σπ. & Αλεξόπουλος Απ. (1984): **Μαθήματα Υδρογεωλογίας.** Τμήμα Γεωλογίας, Ε.Κ.Π.Α.
25. Mariolakos I., Papanikolaou D., Symeonidis N., Lekkas S., Karotsieris Z., Sideris Ch. (1982): **The deformation of the area around the eastern Korinthian gulf, affected by the earthquakes of February – March 1981.** *Proceedings of the International Symposium on the Hellenic Arc and Trench (H.E.A.T.), pp. 400 – 421.*
26. Marouf R., Khelifa N., Marouf – Khelifa K., Schott J., Khelifa A. (2006): **Removal of pentachlorophenol from aqueous solutions by dolomitic sorbents.** *Journal of Colloid and Interface Science* 297: 45 – 53.

27. Marouf R., Marouf – Khelifa K., Schott J., Khelifa A. (2009): **Zeta potential study of thermally treated dolomite samples in electrolyte solutions.** *Microporous and Mesoporous Materials* 122: 99 – 104.
28. Millar J. (1983): **On the synthesis of ion – exchange resins.** *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange, Maratea, Italy, May 31 – June 11 1982, pp. 1 – 21. Martinus Nijhoff Publishers, the Hague, the Netherlands.*
29. Nuffield Advanced Science (Nuffield Foundation) (1970): **Chemistry. Ion exchange: a special study.** *Penguin Books, Middlesex, England.*
30. Papanikolaou D., Bargathi H., Dabovski C., Dimitriu R., El-Hawat A., Ioane D., Kranis H., Obeidi A., Oaie G., Seghedi A., Zagorchev I. (2004): **TRANSMED Transect VII: East European craton – Scythian platform – Dobrogea – Balkanides – Rhodope Massif – Hellenides – East Mediterranean – Cyrenaica.** *The TRANSMED Atlas: The Mediterranean Region from Crust to Mantle, W. Cavazza et al. (eds), Springer, New York.*
31. Παπαπέτρου – Ζαμάνη Α. (1988): **Σημειώσεις καρστικής γεωμορφολογίας.** *Τμήμα Γεωλογίας, Ε.Κ.Π.Α.*
32. Pehlivan Er., Özkan A. M., Dinç S., Parlayıcı S. (2009): **Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder.** *Journal of Hazardous Materials* 167: 1044 – 1049.
33. Pokrovsky O. S. & Schott J. (2001): **Kinetics and mechanism of dolomite dissolution in neutral to alkaline solutions revisited.** *American Journal of Science, Vol. 301, p. 597 – 626.*

34. Pokrovsky O. S., Schott J., Thomas F. (1999): **Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (19/20): 3133 – 3143.
35. Pokrovsky O. S., Golubev S. V., Schott J. (2005): **Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm pCO₂.** *Chemical Geology* 217: 239 – 255.
36. Pokrovsky O. S., Golubev S. V., Schott J., Castillo Al. (2009): **Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins.** *Chemical Geology* 265: 20 – 32.
37. Potgieter – Vermaak S. S., Potgieter J. H., Monama P., Van Grieken R. (2006): **Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre – treatment agents for acid mine drainage.** *Minerals Engineering* 19: 454 – 462.
38. Prédali J. – J. & Cases J. – M. (1973): **Zeta potential of magnesian carbonates in inorganic electrolytes.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 45 (3): 449 – 458.
39. Prochaska C. A. & Zouboulis A. I. (2006): **Removal of phosphates by pilot vertical – flow constructed wetlands using a mixture of sand and dolomite as substrate.** *Ecological Engineering* 26: 293 – 303.
40. Ruiz – Agudo E., Urosevic M., Putnis C. V., Rodríguez – Navarro C., Cardell C., Putnis A. (2011): **Ion – specific effects on the kinetics of mineral dissolution.** *Chemical Geology* 281: 364 – 371.

41. Salameh Y., Al-Lagtah N., Ahmad M. N. M., Allen S. J., Walker G. M. (2010): **Kinetic and thermodynamic investigations on arsenic adsorption onto dolomitic sorbents.** *Chemical Engineering Journal* 160: 440 – 446.
42. Σκαρπέλης Ν. (2002): **Εισαγωγή στην κοιτασματολογία.** *Τμήμα Γεωλογίας, Ε.Κ.Π.Α.*
43. Στουρνάρας Γ. (1998): **Τρωτότητα υπογείων υδροφόρων συστημάτων.** *Ειδικά μαθήματα γεωλογικών εφαρμογών, Τμήμα Γεωλογίας, Ε.Κ.Π.Α.*
44. Tamura H. (2004): **Theorization on ion-exchange equilibria: activity of species in 2-D phases.** *Journal of Colloid and Interface Science* 279: 1 – 22.
45. Τσιραμπίδης Αναν. (2001): **Σύσταση, ποιότητα και επιλογή μαρμάρων και άλλων διακοσμητικών πετρωμάτων.** *Πρακτ. Ημερ. Ο.Α.Ε.Δ. & Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, 51 – 70.*
46. Τσιραμπίδης Αναν. (2005): **Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδος.** *Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη.*
47. Τσιραμπίδης Αναν. (2008): **Ιζηματογενή πετρώματα.** *Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη.*
48. Walker G. M., Hansen L., Hanna J. – A., Allen S. J. (2003): **Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents.** *Water Research* 37: 2081 – 2089.
49. Walker G. M., Connor G., Allen S. J. (2004): **Copper (II) removal onto dolomitic sorbents.** *Chemical Engineering Research and Design*, 82 (A8): 961 – 966.

50. Warren J. (2000): **Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations.** *Earth – Science Reviews* 52: 1 – 81.

Πηγές από το διαδίκτυο

1. <http://marketpublishers.com/lists/7579/news.html> (2010)
2. <http://www.reportlinker.com/p0285145/Russian-Market-of-Limestone-Flour-Dolomite.html> (2010)
3. <http://www.google.com/earth/index.html>