



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Χρήση θερμικά κατεργασμένου βωξίτη στην σταθεροποίηση
δυσνητικά επικίνδυνα βαρέων μετάλλων στο έδαφος**

Ζωή Π. Μπούτση

Επιβλέπουσα:

Αριάδνη Αργυράκη (Επίκουρη Καθηγήτρια)

ΑΘΗΝΑ

Οκτώβριος, 2014

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Χρήση θερμικά κατεργασμένου βωξίτη στην σταθεροποίηση
δυνητικά επικίνδυνα βαρέων μετάλλων στο έδαφος**

Thermally modified bauxite in the stabilization of heavy metals
in contaminated soil

Ζωή Π. Μπούτση

A.M: 21214

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Αριάδνη Αργυράκη (Επίκουρη Καθηγήτρια)

Μαρία Οικονόμου (Καθηγήτρια)

Αθανάσιος Γκοντελίτσας (Επίκουρος Καθηγητής)

Οκτώβριος, 2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η εξέταση της μείωσης της κινητικότητας του ευδιάλυτου κλάσματος των δυνητικά τοξικών στοιχείων που υπάρχουν στο έδαφος μετά την προσθήκη του θερμικά κατεργασμένου βωξίτη σε θερμοκρασία 350°C μέσω της μεθόδου σταθεροποίησης. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε στα εργαστήρια του τομέα Οικονομικής Γεωλογίας- Γεωχημείας. Για το σκοπό αυτό δημιουργήθηκαν εργαστηριακά δοκίμια με έδαφος, προερχόμενο από την περιοχή Στρατωνίου Χαλκιδικής, στα οποία προστέθηκαν έξι διαφορετικά ποσοστά κατεργασμένου βωξίτη: 0%, 1%, 2%, 4%, 5% και 7%. Ακολούθησε διαβροχή και ανάδευση για ένα μήνα μία φορά τη βδομάδα με παρακολούθηση των φυσικοχημικών παραμέτρων πλησιάζοντας ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες (δείγμα με ποσοστό βωξίτη 7%). Η αξιολόγηση της σταθεροποίησης έγινε με δύο δοκιμές εκχυλισιμότητας τις EN 12457/4 και TCLP. Παράλληλα, έγινε ορυκτολογικός χαρακτηρισμός (XRD, SEM) και θερμική ανάλυση (TG-DTA) σε βωξιτικά δείγματα που έχουν ενεργοποιηθεί με σε διαφορετικές θερμοκρασίες (105°C, 350°C και 450°C) για τη διερεύνηση των μεταβολών φάσης (phase transitions) κατά την τροποποίησή τους. Τέλος, έγινε σύγκριση της απόδοσης του εξεταζόμενου βωξιτικού υλικού (350°C) με το ίδιο υλικό κατεργασμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες, για συγκεκριμένο ποσοστό ανάμιξης (7%).

Γενικά, τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων έδειξαν την αποδοτικότητα του βωξίτη (θέρμανση στους 350°C) και την προοπτική του για χρήση ως σταθεροποιητικό παράγοντα δυνητικά τοξικών στοιχείων στο έδαφος. Συγκεκριμένα, στα διαλύματα από τις δύο μεθόδους έκπλυσης, παρατηρήθηκε βελτίωση απόδοσης με την αύξηση του ποσοστού ανάμιξης βωξίτη (ιδιαίτερα για το ποσοστό 7%) για τα στοιχεία As, Zn, Ni, Cr, Cu, Cd και Pb ενώ τα στοιχεία Sb, Ba και Mn έδωσαν αρνητικούς συντελεστές απόδοσης. Η ελάτωση του pH από το αντιδραστήριο της TCLP μείωσε τη σταθεροποίηση των στοιχείων Zn, Cd, Cu, Cr και Ni σε σύγκριση με τα As, Pb και Sb ενώ τα Ba και Mn έδειξαν ότι κινητοποιούνται μερικώς υπό όξινες συνθήκες.

Στο πείραμα σταθεροποίησης, για τους κατεργασμένους βωξίτες (σε ποσοστό 7%) και για τον ακατέργαστο, μειώθηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων από το αρχικό έδαφος. Τα δείγματα στα οποία προστέθηκαν βωξίτες που ενεργοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 105 και 350°C και ο ακατέργαστος βωξίτης εμφάνισαν παρόμοια αποτελέσματα, ενώ τη μεγαλύτερη απόδοση έδωσε ο κατεργασμένος βωξίτης στους 450°C. Η διαφορά αυτή στην απόδοση της συγκράτησης των στοιχείων αποδίδεται στις μεταβολές που υφίστανται τα οξυ-υδροξείδια του Al και οι φάσεις του Fe εντός του βωξίτη.

ABSTRACT

The aim of this research was to investigate the decrease of mobility of potentially toxic elements in contaminated soil with the addition of calcined (350 °C) Greek diasporic bauxite. For that purpose, a pot experiment was set up where soil, originating from the mining village of Stratoni (Chalkidiki), was mixed with six different percentages of calcined bauxite: 0%, 1%, 2%, 4%, 5% and 7%. Bauxite for experimentation was supplied by S&B S.A. After mining the samples of approximately 1 kg each were homogenized and wetted to saturation by using deionized water. The cycle of wetting and mixing was repeated once a week over a period of one month. During this period the physicochemical parameters of amended soil were monitored by measuring pH, TDS and sulfates. The effectiveness of the process was evaluated at the end of the four weeks by two leaching tests - EN 12457-4 and Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). All experiments were carried out in the Laboratory of Economic Geology and Geochemistry, University of Athens. Concentration of heavy metals and metalloids was measured in the leachates by ICP-MS in the accredited laboratory of ACME, Canada (water leachates) and by S&B in a collaborating laboratory in Germany. In addition, mineralogical characterization (XRD, SEM) and thermal analysis (TG-DTA) were performed on bauxite samples activated at different temperatures (105°C, 350°C and 450°C) in order to investigate phase transitions during the thermal treatment process. Also, a comparison of stabilization efficiency was carried out for the bauxite material used in the experiment (350°C) and the same material treated at different temperatures for a given rate of mixing (7%).

In general, the results of the chemical analyses showed the efficiency of bauxite (heated at 350°C) and its prospect as a stabilizing factor for potentially toxic elements in the soil. Particularly, during the two leaching methods, an improvement in the efficiency of the leachates was observed by increasing the mixing rate of bauxite (especially for 7% bauxite) for the elements As, Zn, Ni, Cr, Cu, Cd and Pb whereas the elements Sb, Ba and Mn gave negative efficiency factors. The low pH of the TCLP reagent reduced the retention of Zn, Cd, Cu, Cr and Ni in comparison with As, Pb and Sb, while the elements Ba and Mn were only partially mobilized under acidic conditions. Both raw and calcined bauxite in a mixing proportion of 7% reduced the leachate concentration of the elements in comparison to the original soil. Samples that were mixed with activated bauxite (105 °C, 350 °C) and raw bauxite showed similar results. The maximum efficiency was observed by using treated bauxite at the temperature of 450 °C. This difference in retention efficiency of elements is attributed to phase transitions that occur in Al-oxyhydroxides and Fe-oxides/oxyhydroxides of bauxite.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η ολοκλήρωση αυτής της πτυχιακής υλοποιήθηκε με την υποστήριξη ενός αριθμού ανθρώπων στους οποίους θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου.

Πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη καθηγήτρια Δρ. Αργυράκη Αριάδνη, Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Παν/μίου Αθηνών στον Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, για την ανάθεση του θέματος, την επίβλεψη και διόρθωσή του καθώς και για τη συνεχή καθοδήγηση, την αμέριστη υποστήριξη, τις ουσιώδεις συμβουλές και την αδιάκοπη συμπαράσταση και ενθάρρυνση που μου παρείχε σε όλο αυτό το διάστημα. Υπήρξε η βασική μου καθοδηγητής και ήταν πάντα πρόθυμη να μου εξηγήσει κάθε μου απορία. Η καθοδήγηση, η βοήθεια, η οργάνωση καθώς και το πάντα θετικό της πνεύμα ήταν πολύτιμα εφόδια καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησεως της διπλωματικής μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, την Καθηγήτρια Μαρία Οικονόμου και τον Επίκουρο Καθηγητή Αθανάσιο Γκοντελίτσα για συζητήσεις και για τις πολύτιμες υποδείξεις και επισημάνσεις του στην ορυκτολογία καθώς και τον Ευάγγελο Μιχαηλίδη, Ε.Ε.ΔΙ.Π. για τη βοήθεια στην ηλεκτρονική μικροσκοπία.

Εκτός των ανθρώπων του ΕΚΠΑ, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Βασίλη Ζωτιάδη, γεωλόγο της ΕΔΑΦΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΤΕ, για τις πολύτιμες συμβουλές του και συζητήσεις επί του θέματος. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ράνια Μαργαρίτη της εταιρείας S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. για τη βοήθεια και τις χρήσιμες πληροφορίες κατά τη διάρκεια των αναλύσεων TG-DTA, καθώς και την Έλενα Υψηλάντη της S&B Α.Ε. για τις ενέργειές της και τη φροντίδα της πολυστοιχειακής χημικής ανάλυσης των διαλυμάτων που προέκυψαν με τη μέθοδο TCLP σε εργαστήριο της Γερμανίας.

Τέλος, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου, της οποίας η συμπαράσταση και η υποστήριξη καθώς και η ηθική της βοήθεια ήταν καθοριστικής σημασίας για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής αλλά και συνολικά για όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.1 Σκοπιμότητα της έρευνας	9
1.2 Αντικείμενο και στόχοι της έρευνας	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ	12
2.1. Χημική συμπεριφορά δυνητικά τοξικών στοιχείων στο έδαφος.....	12
2.1.1. Αρσενικό.....	12
2.1.2. Βάριο	14
2.1.3. Κάδμιο	15
2.1.4. Μαγγάνιο	16
2.1.5. Νικέλιο.....	16
2.1.6. Μόλυβδος	17
2.1.7. Αντιμόνιο.....	18
2.1.8. Ψευδάργυρος.....	18
2.1.9. Χαλκός	19
2.1.10. Χρώμιο.....	19
2.2. Στερεοποίηση/ Σταθεροποίηση (Σ/Σ)	20
2.2.1. Μηχανισμοί στερεοποίησης/σταθεροποίησης	24
2.2.2. Δοκιμές εκχύλισης.....	25
2.3. Διεργασίες ρόφησης	26
2.3.1. Γενικά	26
2.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τις διεργασίες ρόφησης στα εδάφη	29
2.3.2.1. Συγκέντρωση ροφητικής φάσης	29
2.3.2.2. Φορτίο ροφητή και ροφητικές φάσεις	29
2.3.2.3. Το pH του διαλύματος.....	31
2.3.2.4. Μέγεθος ροφητικών φάσεων	31
2.4. Χρήση βωξίτη για απορρύπανση αρσενικού στο έδαφος και στο νερό.....	32
2.4.1. Τεχνολογίες για απορρύπανση νερού από το αρσενικό	32
2.4.2. Περιβαλλοντικές εφαρμογές του θερμικά κατεργασμένου βωξίτη MCB (Modified Calcined Bauxite)	34
2.4.3. Βιβλιογραφικά στοιχεία για οξειδία Fe και Al	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	39
3.1 Γενικά	39
3.2 Περιγραφή υλικών του πειράματος.....	39
3.2.1 Εδαφικό υλικό	39
3.2.2 Πρόσθετο βωξιτικό υλικό για σταθεροποίηση δυνητικά τοξικών στοιχείων στο έδαφος και κωδικοί των δειγμάτων	39
3.3 Παρασκευή εργαστηριακών δοκιμών.....	41
3.4 Αναλυτικές μέθοδοι	41
3.4.1 Μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων	43
3.4.2 Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός	43
3.4.3 Θερμική ανάλυση.....	44
3.5 Παρασκευή Διαλυμάτων και Χημικές Αναλύσεις Εδαφικών Δειγμάτων	45
3.5.1 Μέθοδος εκχύλισης I: έκπλυση με απεσταγμένο νερό βάσει του προτύπου EN 124571-4	45
3.5.2 Μέθοδος εκχύλισης II: TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure)	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	49
4.1 Χαρακτηρισμός βωξιτικού υλικού	49
4.1.1. Αποτελέσματα ορυκτολογικού προσδιορισμού με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ σκόνης (XRD)	49
4.1.2. Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM-EDS)	51
4.1.3. Αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG/DTA)	54
4.1.4. Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας βωξιτικού υλικού	58
4.2. Προσδιορισμός φυσικών και ορυκτολογικών χαρακτηριστικών του ρυπασμένου εδαφικού δείγματος των δοκιμών	60
4.3. Μεταβολή φυσικοχημικών παραμέτρων των δοκιμών κατά τη διάρκεια του πειράματος	62
4.4 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων τελικής έκπλυσης (EN 12457/4) και TCLP	64
4.4.1. Επίδραση ποσοστού ανάμιξης σε ενδεικτικές παραμέτρους του τελικού εκπλύματος	64
4.4.2. Επίδραση ποσοστού ανάμιξης βωξίτη στην εκπλενόμενη συγκέντρωση δυνητικά τοξικών στοιχείων από το έδαφος	66
4.4.3 Συντελεστής απόδοσης της μεθόδου σταθεροποίησης	69
4.4.4. Επίδραση θερμοκρασίας πύρωσης του βωξίτη στην απόδοσή του ως σταθεροποιητικό μέσο ...	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	79
5.1 Συμπεράσματα	79
5.2 Προτάσεις για τη συνέχιση της έρευνας.....	80
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	82
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	98
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1:	98

Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων κατά τη διάρκεια των 4 κύκλων διαβροχής	98
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2:	100
Αποτελέσματα μετρήσεων και χημικών αναλύσεων από την έκπλυση με νερό σύμφωνα με το πρότυπο EN12457/4.....	100
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3:	103
Αποτελέσματα μετρήσεων και χημικών αναλύσεων από την έκπλυση με νερό σύμφωνα με τη μέθοδο TCLP	103
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4:	105
Θερμοβαρυτομετρικές αναλύσεις TG-DTA του βωξιτικού δείγματος B1R το οποίο έχει υποστεί θερμική κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες (105 °C, 350 °C και 450 °C) και διαβροχή με απιονισμένο νερό μία φορά τη βδομάδα για ένα μήνα	105

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Σκοπιμότητα της έρευνας

Η ρύπανση του εδάφους από τα βαρέα μέταλλα αποτελεί σημαντικό πρόβλημα και έχει λάβει ιδιαίτερη προσοχή κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έδαφος μπορεί να προκαλέσουν μακροπρόθεσμα κινδύνους για τα οικοσυστήματα και τον άνθρωπο (Alloway, 1995).

Όσον αφορά την αποκατάσταση του εδάφους, τα βαρέα μέταλλα δεν μπορούν να αποικοδομηθούν, όπως οι οργανικοί ρύποι, αλλά μεταφέρονται από ένα μέρος, π.χ. ρυπασμένη περιοχή, σε ένα άλλο, π.χ. χώρο απόθεσης αποβλήτων. Το υψηλό κόστος των ευρέως χρησιμοποιημένων τεχνικών αποκατάστασης εδάφους (όπως η εκσκαφή και η υγειονομική ταφή) ώθησε την ανάπτυξη εναλλακτικών τεχνικών που είναι οικονομικά αποδοτικές και επηρεάζουν λιγότερο το περιβάλλον, όπως η σταθεροποίηση των ρύπων του εδάφους (soil stabilization).

Η σταθεροποίηση των ρύπων, π.χ. βαρέων μετάλλων στο έδαφος, είναι μια τεχνική αποκατάστασης που χρησιμοποιείται για να μειώνει την κινητικότητα των στοιχείων στο έδαφος, προσθέτοντας κάποιους παράγοντες ακινητοποίησης. Η μέθοδος αποσκοπεί στα κλάσματα των στοιχείων τα οποία, λόγω μικρών αλλαγών στις περιβαλλοντικές συνθήκες, μπορεί να απελευθερωθούν και να μεταφερθούν στο έδαφος ή στον υδροφόρο ορίζοντα ή να προσληφθούν από τους οργανισμούς του εδάφους. Η σταθεροποίηση/στερεοποίηση (Σ/Σ) (stabilization/solidification) συνήθως χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη μέθοδο αποκατάστασης του εδάφους, όταν το έδαφος είναι φυσικο-χημικά σταθεροποιημένο με τη χρήση ποικίλων υλικών, όπως υλικά με βάση το τσιμέντο αλλά και φυσικά γεωυλικά (O'Day and Vlassopoulos, 2010), στερεά καλύμματα (solid covers), εμπόδια (barriers) ή υαλοποίηση (vitrification). Η στερεοποίηση/σταθεροποίηση μειώνει την κινητικότητα των επικίνδυνων ουσιών και ρύπων στο περιβάλλον, με τη χρήση φυσικών και χημικών μέσων (FRTR, 2002). Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό, το μέρος της μεθόδου Σ/Σ, το οποίο περιλαμβάνει τη μείωση της κινητικότητας του ρύπου μόνο με χημικά μέσα ονομάζεται χημική σταθεροποίηση (chemical stabilization).

Οι τροποποιήσεις υλικών για την ακινητοποίηση των ρύπων μειώνουν τη διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων και την εκπλυσιμότητα προκαλώντας ποικίλες διεργασίες ρόφησης: προσρόφηση στις επιφάνειες των ορυκτών, σχηματισμό σταθερών συμπλόκων με οργανικούς

υποκαταστάτες, επιφανειακή καθίζηση και ανταλλαγή ιόντων. Τόσο η διαλυτότητα και η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος όσο και ο κίνδυνος έκπλυσης αυτών στα υπόγεια ύδατα διαφέρουν για κάθε μέταλλο. Οι διαφορετικές διαδικασίες του φαινομένου της ρόφησης επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες: pH, δυναμικό οξειδοαναγωγής, τον τύπο των στοιχείων του εδάφους, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, κλπ. Ένας μόνο μηχανισμός σπάνια ευθύνεται για την ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Η αποδοτικότητα της μεθόδου δεν εξαρτάται μόνο από το ποσό των υλικών που αναμιγνύεται με το έδαφος, αλλά και από τα είδη των μετάλλων. Η κινητικότητα των κατιόντων είναι μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες που μπορεί να καθορίσουν την πορεία των μετάλλων στο περιβάλλον. Διαφορετικά μέταλλα έχουν διακριτές κινητικότητες και επομένως είναι δύσκολο να βρεθούν ενιαία μέσα στερεοποίησης για να μειώσουν τη βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων.

Στην Ελλάδα το πρόβλημα της αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών αποκτά σήμερα ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς η νομοθεσία επιβάλλει την ασφαλή διαχείρισή τους. Ειδικά για εδάφη ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή το πρόβλημα εντοπίζεται σε θέσεις παλαιότερων (π.χ. Λαύριο) αλλά και σύγχρονων (π.χ. Κασσάνδρα Χαλκιδικής) μεταλλευτικών-μεταλλουργικών περιοχών. Δεδομένου ότι οι ποσότητες του ρυπασμένου εδάφους σε τέτοιες περιπτώσεις δεν επιτρέπουν την απομάκρυνση του συνολικού ρυπασμένου όγκου, οι μέθοδοι της σταθεροποίησης αποκτούν κυρίαρχο ρόλο. Η θέση δειγματοληψίας του επιβαρυσμένου εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στα δοκίμια αυτής της έρευνας βρίσκεται εντός της μεταλλευτικής περιοχής του Στρατωνίου Χαλκιδικής. Όπως είναι γνωστό, πολλά προσροφητικά υλικά αυξάνουν την απόδοση της σταθεροποίησης μετά από θερμική ή όξινη επεξεργασία καθώς τροποποιούνται δομικά και ορυκτολογικά τους χαρακτηριστικά (Bhakat et al., 2006; Liu et al., 2007; Ma et al., 2014; Erdem et al., 2014; Li et al., 2006). Το προσροφητικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη μελέτη είναι ο ελληνικός διασπορικός βωξίτης από την εταιρεία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. μετά από θερμική κατεργασία στους 350 °C.

1.2 Αντικείμενο και στόχοι της έρευνας

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η χρήση θερμικά επεξεργασμένου βωξίτη για απορρύπανση με τη μέθοδο της σταθεροποίησης δυνητικά τοξικών στοιχείων στο έδαφος. Η επιλογή του εδαφικού υλικού, που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση του πειράματος της σταθεροποίησης (stabilization), βασίστηκε σε στοιχεία προηγούμενης έρευνας στην οποία δοκιμάστηκαν διαφορετικά προσροφητικά υλικά. Μεταξύ των προσροφητικών υλικών που

δοκιμάστηκαν περιλαμβάνεται και ο θερμικά επεξεργασμένος βωξίτης (450 °C ο οποίος έδειξε θεαματική υπεροχή στην ελάττωση του υδατοεκχυλίσιμου κλάσματος των βαρέων μετάλλων αλλά κυρίως του As από το έδαφος.

Η παρούσα εργασία έχει ως κύριο σκοπό την εξέταση σε εργαστηριακή κλίμακα της μείωσης της κινητικότητας του ευδιάλυτου κλάσματος των δυνητικά τοξικών στοιχείων μετά την αλληλεπίδραση του εδαφικού διαλύματος με τις ορυκτολογικές φάσεις του βωξίτη. Όλα τα εργαστηριακά πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (ΕΚΠΑ).

Οι συγκεκριμένοι στόχοι της παρούσας μελέτης είναι οι εξής:

1. Μελέτη των μεταβολών φάσης κατά τη θερμική κατεργασία ελληνικού, διασπορικού βωξίτη
2. Έλεγχος της απόδοσης θερμικά κατεργασμένου (350 °C) διασπορικού βωξίτη για τη σταθεροποίηση δυνητικά τοξικών στοιχείων στο έδαφος σε εργαστηριακή κλίμακα
3. Διερεύνηση της ισχύος των χημικών δεσμών που δημιουργούνται κατά την ανάμιξη του βωξιτικού υλικού με τα δυνητικά τοξικά στοιχεία του εδάφους
4. Σύγκριση της απόδοσης του εξεταζόμενου βωξιτικού υλικού με το ίδιο υλικό κατεργασμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες, για συγκεκριμένο ποσοστό ανάμιξης (7%) με το έδαφος

Για την επίτευξη των στόχων έγινε ορυκτολογικός χαρακτηρισμός XRD και SEM, θερμική ανάλυση με τη μέθοδο TG-DTA και προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια (ανάλυση BET) στα βωξιτικά δείγματα ενώ παράλληλα διεξήχθη εργαστηριακό πείραμα αναμειγνύοντας διαφορετικά ποσοστά θερμικά κατεργασμένου βωξίτη (350°C) με το έδαφος με διαβροχή και ανάδευση μία φορά τη βδομάδα για ένα μήνα για να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις των δυνητικά τοξικών στοιχείων στα εκπλύματα των διαλυτοποιήσεων. Οι μέθοδοι διαλυτοποίησης που εφαρμόστηκαν για την εκχύλιση χρησιμοποιούν εκχυλιστικά μέσα με διαφορετικό pH για να διερευνηθεί η συμπεριφορά των μετάλλων κατά την προσθήκη του βωξιτικού υλικού κάτω από διαφορετικές φυσικοχημικές συνθήκες. Τέλος, κατασκευάστηκαν διαγράμματα με τις συγκεντρώσεις των στοιχείων που προέκυψαν κατά την εκχύλιση από τη προσθήκη βωξιτικού υλικού κατεργασμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες (με το ίδιο ποσοστό 7%).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

2.1. Χημική συμπεριφορά δυνητικά τοξικών στοιχείων στο έδαφος

Οι ανόργανοι ρύποι συμπεριφέρονται διαφορετικά, ανάλογα με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υπόγειων νερών και του εδάφους, όπως για παράδειγμα την ορυκτολογία και το pH του εδάφους ή την περιεκτικότητα σε άλατα του νερού. Παρακάτω περιγράφονται τα βασικά χαρακτηριστικά ως προς την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων καθώς και του As και του Sb που διερευνώνται στην παρούσα έρευνα σύμφωνα με τους Dzombak και Evanko (1997) και τους McLean και Bledsoe (1992).

2.1.1. Αρσενικό

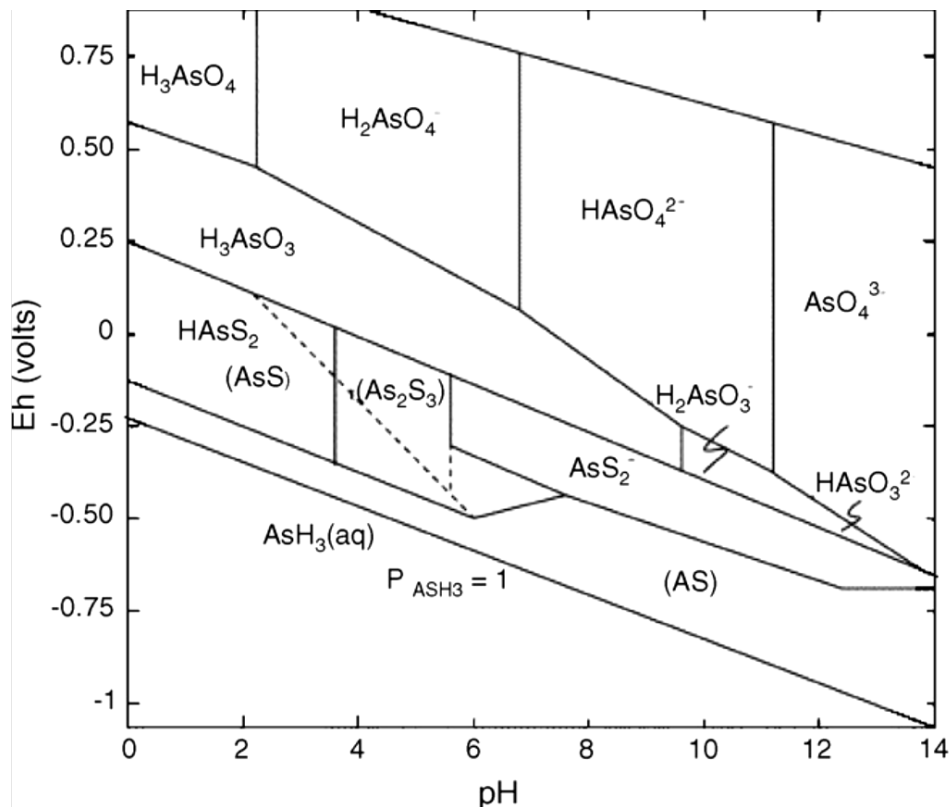
Το αρσενικό κινητοποιείται από τη διάβρωση, τη βιολογική δραστηριότητα, τις γεωχημικές αντιδράσεις, τις ηφαιστειακές εκπομπές και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τα περισσότερα περιβαλλοντικά προβλήματα του αρσενικού είναι αποτέλεσμα της κινητοποίησης υπό φυσιολογικές συνθήκες. Ωστόσο, οι εξορυκτικές δραστηριότητες, η καύση των ορυκτών καυσίμων, η χρήση των αρσενικούχων φυτοφαρμάκων, τα ζιζανιοκτόνα, καθώς και τα αποξηραντικά των καλλιεργειών και τη χρήση προσθέτων αρσενικού σε ζωοτροφές δημιουργούν πρόσθετες επιπτώσεις.

Το αρσενικό εμφανίζεται σε αριθμούς οξείδωσης -3, -1, 0, 3 και 5 και κυρίως σε As^{-1} στον αρσενοπυρίτη (ως μέρος της δομικής μονάδας AsS^{2-}) που είναι η κύρια πηγή στη φύση (Nesbitt et al. 1995; Smedley et al., 2002). Οι μορφές που υπάρχει στο περιβάλλον περιλαμβάνουν αρσενικόδη οξέα (H_3AsO_3 , $H_3AsO_3^-$, $H_3AsO_3^{2-}$), αρσενικά οξέα (H_3AsO_4 , $H_3AsO_4^-$, $H_3AsO_4^{2-}$), , μεθυλαρσενικό οξύ $-H_2As_3CH_3-$, διμεθυλαρσενικό οξύ $-(CH_3)_2AsO_2H-$, αρσίνη $-AsH_3-$ κ.λ.π. Το As(III) είναι ένα ισχυρό οξύ και κατά προτίμηση κάνει σύμπλοκα με οξείδια και το άζωτο. Αντιστρόφως, το As(V) συμπεριφέρεται σαν ένα ασθενές οξύ, είναι λιγότερο κινητικό από το τρισθενές (και λιγότερο τοξικό) σχηματίζοντας σύμπλοκα με σουλφίδια (Bodek et al., 1998). Το As(V) μπορεί να δημιουργήσει χαμηλής διαλυτότητας μεταλλικά αρσενικά άλατα, όπως το αρσενικό ασβέστιο ($Ca_3(AsO_4)_2$) το οποίο είναι σταθερό σε μετρίως οξειδωμένα και αλκαλικά περιβάλλοντα, αλλά είναι ασταθές στα όξινα.

Το αρσενικό επιδεικνύει συμπεριφορά ανιόντος (anionic behavior) παρουσία νερού, και έτσι η υδατική του διαλυτότητα αυξάνει καθώς αυξάνεται το pH, είναι ευαίσθητο στην κινητοποίηση (pH 6,5-8,5) κάτω από οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες (Smedley et al., 2005) και δεν

συμπλοκοποιείται ούτε καθιζάνει με άλλα ανιόντα. Δύο μορφές είναι κοινές σε φυσικά νερά: το αρσενικόδες (AsO_3^{3-}) και το αρσενικό (AsO_4^{3-}), τα οποία αναφέρονται ως τρισθενές αρσενικό και πενταθενές αρσενικό, αντίστοιχα. Το As(V) ή τα αρσενικά είδη είναι AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- ενώ το τρισθενές αρσενικόδες περιλαμβάνει τα $\text{As}(\text{OH})_3$, $\text{As}(\text{OH})_4^-$, $\text{AsO}_2\text{OH}^{2-}$ και AsO_3^{3-} . Τα είδη του As(V) κυριαρχούν και είναι σταθερά σε πλούσια σε οξυγόνο αερόβια περιβάλλοντα. Τα αρσενικόδη κυριαρχούν σε μέτρια αναγωγικά αναερόβια περιβάλλοντα, όπως είναι τα υπόγεια ύδατα (Greenwood et al., 1984).

Το H_2AsO_4^- κυριαρχεί σε χαμηλό pH (λιγότερο από περίπου pH 6.9) σε συνθήκες οξείδωσης. Σε υψηλότερο pH, το HAsO_4^{2-} επικρατεί (H_3AsO_4^0 και AsO_4^{3-} μπορεί να είναι παρόντα σε ισχυρά όξινα ή βασικά συνθήκες, αντίστοιχα). Κάτω από αναγωγικές συνθήκες σε pH \sim 9,2, το ουδέτερο H_3AsO_4^0 υπερισχύει (Εικόνα 2.1; Wang and Mulligan, 2006). Σε μετρίως αναγωγικά περιβάλλοντα κυριαρχεί το As(III), που υπάρχει κυρίως ως αρσενικόδες ρίζα (AsO_3^{3-}) και οι πρωτονιωμένες της μορφές: H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} δηλαδή αυτές που προκύπτουν με εισαγωγή H^+ και αύξηση του pH.



Εικόνα 2.1: Διάγραμμα Eh-pH για το αρσενικό στους 25°C και 101,3 kPa (Wang and Mulligan, 2006).

Ο ρόλος του pH και δυναμικό οξειδοαναγωγής στην κινητικότητα του As

Τα As(V) και As(III) προσροφώνται στις επιφάνειες μιας ποικιλίας υλικών, συμπεριλαμβανομένων των οξειδίων του σιδήρου, σε οξείδια του αργιλίου, και σε αργιλικά ορυκτά. Το As(V) προσροφάται έντονα σε επιφάνειες των οξειδίων του σιδήρου σε νερό με όξινο και σχεδόν ουδέτερο pH (Dzombak και Morel, 1990; Waychunas et al., 1993). Η εξάρτηση από το pH της προσρόφησης του As(V) στις επιφάνειες των σίδηρο-οξειδίων φαίνεται να σχετίζεται με την αλλαγή στο φορτίο της επιφάνειας αυτών από θετικό σε αρνητικό, καθώς αυξάνεται το pH πάνω από το ισοδυναμικό σημείο/zero-point-of-charge (pH στο οποίο το επιφανειακό φορτίο είναι ίσο με μηδέν) το οποίο είναι περίπου 7,7 για τον γκαιτίτη (Stumm και Morgan, 1996) ή 8,0 για σιδηριϋδρίτη (μερικώς άμορφο/νανοκρυσταλλικό οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου) (Dzombak και Morel, 1990). Όταν οι τιμές του pH είναι πάνω από περίπου 8, το φορτίο της επιφάνειας των οξειδίου του σιδήρου μπορεί να αποκρούσει τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα, όπως του As(V).

Οι επιφάνειες των οξειδίων του σιδήρου προσροφούν το As(III), ενώ στις επιφάνειες των οξειδίων του αργιλίου προσροφώνται και τα δύο είδη, τόσο το As(III) όσο και το As(V). Όπως και στην περίπτωση του As(V), η προσρόφηση του As(III) στις επιφάνειες των οξειδίων του σιδήρου τείνει να μειώνεται καθώς αυξάνεται το pH, για τιμές pH μεταξύ από 6 έως 9 (Dzombak και Morel, 1990).

Ομοίως, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μπορεί να ελέγξουν τις υδατικές συγκεντρώσεις του αρσενικού, καθώς επιδρά στο είδος του αρσενικού που κυριαρχεί άρα και στη προσρόφησης του. Για παράδειγμα, η αναγωγή του As(V) σε As(III) μπορεί να προωθήσει την κινητικότητα του αρσενικού επειδή το As(III) είναι γενικά λιγότερο σε ένταση προσροφημένο από ότι το As(V). Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που συμβαίνουν είτε στο διαλυτό είτε στο προσροφημένο αρσενικό μπορεί να επηρεάσουν την κινητικότητα του (Manning και Goldberg, 1997).

2.1.2. Βάριο

Η παρουσία του Ba προέρχεται κυρίως από απόβλητα βιομηχανιών χρωμάτων, κεραμικών και γυάλινων ειδών. Τα διαλυτά άλατα του βαρίου, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα άλατα του ασβεστίου και του στροντίου είναι ιδιαιτέρως τοξικά. Τα κυριότερα ορυκτά του είναι ο βαρύτης $BaSO_4$ και ο βιθερίτης $BaCO_3$. Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Ba είναι το Ba(II). Σχετικά με τη διαλυτοποίηση, το Ba, ως δραστικό μέταλλο (δραστικότερο από το Ca και το Sr), διαλύεται σε όλα τα αραιά ισχυρά οξέα καθώς επίσης και στο οξικό οξύ και λόγω της μεγάλης δραστικότητάς του προσβάλλεται ακόμη και από το ψυχρό ύδωρ, εκλύοντας H_2 . Τα ιόντα του Ba(II) δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με NH_3 και CN^- . Η χημεία των

ιόντων Ca(II), Sr(II) και Ba(II) είναι παρόμοια. Οι μόνες διαφορές μεταξύ τους εντοπίζονται στη διαλυτότητα των επιμέρους αλάτων τους και μόνο σ' αυτές βασίζεται ο διαχωρισμός μεταξύ τους. Το βάριο απομακρύνεται από το διάλυμα με χημική καθίζηση με τη μορφή του θειϊκού βαρίου το οποίο είναι εξαιρετικά. Μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του βαρίου είναι η ιοντοανταλλαγή (Wesley, 2000).

2.1.3. Κάδμιο

Το κάδμιο (Cd) εμφανίζεται φυσικά με τη μορφή του CdS ή CdCO₃ και ανακτάται ως υποπροϊόν από την εξόρυξη μεταλλευμάτων θειούχου μολύβδου, ψευδαργύρου και χαλκού. Το κάδμιο εμφανίζεται σε απόβλητα που προέρχονται από την μεταλλουργία, την βιομηχανία κεραμικών, φωτογραφίας, χρωμάτων και τη χημική βιομηχανία. Οι ενώσεις του καδμίου είναι τοξικές. Το κάδμιο δεν έχει δικά του ορυκτά με μόνη ίσως εξαίρεση τον σπάνιο γρηνοκίτη, CdS. Ωστόσο, το μέταλλο λαμβάνεται εύκολα από τα συνηθισμένα ορυκτά του ψευδαργύρου, όπως ο σφαλερίτης, ZnS, στα οποία βρίσκεται πάντοτε σε μικρά ποσοστά (συνήθως μικρότερα του 1%). Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Cd σε υδατικά διαλύματα είναι η Cd(II). Διαλυτοποιείται αργά σε HCl και H₂SO₄ με έκλυση υδρογόνου, πολύ ευκολότερα διαλύεται σε HNO₃, ενώ δεν προσβάλλεται από διαλύματα ισχυρών βάσεων. Το Cd(II) σχηματίζει σύμπλοκα με την NH₃, τα ιόντα CN⁻, όπως και σειρά σχετικώς σταθερών συμπλόκων με τα αλογονοϊόντα, π.χ. [CdX]⁺, [CdX₂]⁰, [CdX₃]⁻, [CdX₄]²⁻ (όπου X: Cl, Br, I) και απομακρύνεται κυρίως με χημική καθίζηση και ιοντοανταλλαγή. Έτσι δημιουργείται υδροξείδιο του καδμίου, το οποίο είναι αδιάλυτο σε βασικό pH.

Η μορφή του καδμίου που συναντάται εξαρτάται από διάλυμα και τη χημεία του εδάφους, καθώς και την επεξεργασία των αποβλήτων πριν από τη διάθεση. Οι πιο κοινές μορφές του καδμίου περιλαμβάνουν Cd(II) σύμπλοκα καδμίου-κυανίδιο, ή Cd(OH)₂ στερεάς ύλης (Smith et al., 1995). Το κάδμιο είναι σχετικά κινητικό στα επιφανειακά υδάτινα συστήματα και υπόγεια ύδατα και υφίσταται κυρίως ως ένυδρα ιόντα ή ως σύμπλοκα με τα χουμικά οξέα και άλλα οργανικούς υποκαταστάτες (Callahan et al., 1979).

Το κάδμιο μπορεί να προσροφηθεί σε αργιλικά ορυκτά, ανθρακικά άλατα ή ένυδρα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου ή μπορεί να καθιζάνει ως ανθρακικό κάδμιο, υδροξείδιο και φωσφορικό. Τα περισσότερα στοιχεία από προηγούμενες έρευνες δείχνουν ότι οι μηχανισμοί προσρόφησης μπορεί να είναι η κύρια πηγή της απομάκρυνσης Cd από τα εδάφη (Dudley et al., 1988, 1991). Οι συγκεντρώσεις του Cd έχει αποδειχτεί ότι περιορίζονται από CdCO₃ σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη (Santillan-Medrano και Jurinak, 1975). Όπως με όλα τα

μεταλλικά κατιόντα, η χημεία του Cd στο περιβάλλον του εδάφους, σε μεγάλο βαθμό, ελέγχεται από το pH. Υπό όξινες συνθήκες το Cd αυξάνει τη διαλυτότητα και πολύ μικρή απορρόφηση του Cd λαμβάνει χώρα σε κolloειδή του εδάφους, ένυδρα οξειδία και οργανική ύλη. Σε τιμές pH μεγαλύτερες από 6, το κάδμιο προσροφάται στη στερεά φάση του εδάφους ή καταβυθίζεται ως CdS(s) όταν το θείο είναι παρόν (Smith et al., 1995), και οι συγκεντρώσεις του σε διαλύματα μειώνονται σημαντικά. Υπό όξινες συνθήκες, το κάδμιο μπορεί επίσης να σχηματίσει σύμπλοκα με χλωριούχα και θειικά, ο σχηματισμός των οποίων αυξάνει την κινητικότητα Cd στα εδάφη.

2.1.4. Μαγγάνιο

Αρκετά δραστικό μέταλλο, αντιδρά με θερμό νερό, εκλύει υδρογόνο και καίγεται εύκολα στον αέρα. Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του είναι σχετικώς μικρή. Σπουδαιότερο ορυκτό του είναι ο πυρολουσίτης (MnO_2). Υπάρχει μεγάλη ποικιλία άλλων ορυκτών μαγγανίου μεταξύ των οποίων από τα πλέον κοινά είναι ο αουσμανίτης (Mn_3O_4), ο ψιλομέλανας $-(Mn, Ba)O \cdot 2MnO_2-$ ο ροδοχρωσίτης ($MnCO_3$) και ο μαγγανίτης $-MnO(OH)-$. Η σταθερότερη οξειδωτική κατάσταση του Mn σε υδατικά διαλύματα είναι η Mn(II). Σχετικά σταθερή σε υδατικά διαλύματα είναι και η οξειδωτική κατάσταση Mn(VII), με τη μορφή των οξειδωτικών υπερμαγγανικών ιόντων, MnO_4^- , εφ' όσον δεν υπάρχουν αναγωγικές ουσίες στο διάλυμα. Η κατάσταση Mn(III) σταθεροποιείται μόνο υπό τη μορφή συμπλόκων (π.χ. με φωσφορικά ιόντα), ενώ η κατάσταση Mn(VI), υπό τη μορφή μαγγανικών ιόντων, MnO_4^{2-} , υφίσταται μόνο σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα και δεν είναι ιδιαίτερα σταθερή. Άλλες οξειδωτικές καταστάσεις, όπως είναι το Mn(IV) είναι σταθερό στη μορφή στερεών ενώσεων (MnO_2). Επίσης, το μαγγάνιο διαλύεται και σε οξειδωτικά οξέα, όπως στο πυκνό-θερμό H_2SO_4 και το HNO_3 καταλήγοντας πάντοτε στην κατάσταση Mn(II), ενώ δεν προσβάλλεται από διαλύματα ισχυρών βάσεων. Σχεδόν στο σύνολό του το μαγγάνιο χρησιμοποιείται στην παραγωγή μαγγανιοχάλυβα (μέχρι 12-14% σε Mn), σκληρός και ανθεκτικός στη φθορά τύπος χάλυβα.

2.1.5. Νικέλιο

Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του είναι σημαντική. Αποτελεί σημαντικό ρυπαντή και προέρχεται κυρίως από τα απόβλητα της μεταλλουργίας και την καύση πετρελαίου και άνθρακα. Επίσης σημαντικές ποσότητες νικελίου εμφανίζονται στα αστικά απόβλητα και επιβαρύνουν αγροτικές εκτάσεις που δέχονται βιολογική ιλύ ως λιπάσματα και ως βελτιωτικό εδάφους. Συνήθως καθιζάνει σε μορφή ανθρακικού άλατος ή θεικού άλατος. Στην πράξη η προσθήκη ανθρακικού άλατος (pH 11.5) μπορεί να αναμένεται να παραχθούν

υπολείμματα νικελίου της τάξης 0,15 mg/l μετά από καθίζηση και διήθηση (Wesley, 2000). Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Ni σε υδατικά διαλύματα είναι η Ni(II).

Το Ni είναι ιδιαίτερα κινητικό κάτω από όξινες, οξειδωτικές συνθήκες. Σε φυσικά νερά το Ni μπορεί να υφίστανται σε μία από τρεις καταστάσεις οξείδωσης (+2, +3 και +4), παρόλο που το ελεύθερο ιόν Ni κυριαρχεί. Το χλωριούχο Ni και οι ενώσεις NO_3^- και SO_4^{2-} του Ni είναι πολύ διαλυτές στο νερό, αλλά το NiCO_3 και, ειδικότερα, το Ni(OH)_2 και $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ είναι αδιάλυτα. Οι υψηλές συγκεντρώσεις του PO_4^{3-} μπορεί, ως εκ τούτου, να καταστείλουν σημαντικά την περιεκτικότητα του Ni στη ροή του νερού. Το κolloειδές Ni(OH)_2 είναι παρόν πάνω από pH 8 και, υπό αναγωγικές συνθήκες, το Ni ενσωματώνεται σε σουλφίδια, όπως ο μιλλερίτης NiS μειώνοντας επίσης την κινητικότητα του (McBride 1994). Το Ni προσροφάται σε αργίλους, οξειδία σιδήρου και μαγγανίου, και σε οργανική ύλη και έτσι απομακρύνεται από το διάλυμα του εδάφους.

2.1.6. Μόλυβδος

Διαλυτός μόλυβδος που προστίθεται στο έδαφος αντιδρά με πηλούς, φωσφορικά, θειικά, ανθρακικά, υδροξείδια, και οργανική ύλη, και η διαλυτότητά του μειώνεται σημαντικά. Οι ενώσεις του μολύβδου είναι τοξικές και έχουν τάση συσσώρευσης στον οργανισμό. Το κυριότερο ορυκτό του μολύβδου είναι ο γαληνίτης, PbS . Άλλα ορυκτά του είναι ο κερουσίτης, PbCO_3 , ο αγγλεσίτης, PbSO_4 και ο κροκοίτης, PbCrO_4 . Σε τιμές pH πάνω από 6, ο μόλυβδος είτε προσροφάται στις επιφάνειες ιλύος ή αντιδρά με ανθρακικά. Οι Puls et al. (1991), και Kotuby-Amacher και Gambrell (1988) κατέδειξαν μείωση ρόφησης του Pb με παρουσία συμπλοκοποιημένων υποκαταστατών και ανταγωνιστικών κατιόντων. Ο Pb έχει ισχυρή συγγένεια με οργανικούς υποκαταστάτες και ο σχηματισμός τέτοιων συμπλόκων μπορεί να αυξήσει σημαντικά την κινητικότητα του Pb στο έδαφος.

Το μεγαλύτερο ποσοστό Pb που απελευθερώνεται στο περιβάλλον συγκρατείται στο έδαφος (Evans, 1989). Οι κύριες διεργασίες που επηρεάζουν τη μοίρα του μολύβδου στο έδαφος περιλαμβάνουν προσρόφηση, ανταλλαγή ιόντων, καθίζηση και συμπλοκοποίηση με οργανική ύλη. Ο μόλυβδος εμφανίζεται πιο συχνά με κατάσταση οξείδωσης 0 ή +2. Ο Pb(II) είναι η πιο κοινή μορφή του μολύβδου. Η ποσότητα του διαλυμένου Pb σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα εξαρτάται από το pH και τη συγκέντρωση των διαλυμένων αλάτων και τους τύπους των ορυκτών επιφανειών. Υπό τις περισσότερες συνθήκες ο Pb(II) και τα σύμπλοκα μολύβδου-υδροξείδια είναι οι πιο σταθερές μορφές του μολύβδου (Smith et al., 1995). Στο έδαφος και στα επιφανειακά υδάτινα συστήματα, ένα σημαντικό μέρος του μολύβδου είναι αδιάλυτο και

εμφανίζεται ως ιζήματα (PbCO_3 , Pb_2O , Pb(OH)_2 , PbSO_4), προσροφημένα ιόντα ή επιφανειακές επικαλύψεις σε ανόργανα στοιχεία, ή σε αιωρούμενη οργανική ύλη. Τα στερεά ανθρακικά του Pb που σχηματίζονται σε pH πάνω από 6 είναι τα πιο σταθερά, όταν επικρατούν υψηλές συγκεντρώσεις σουλφιδίων κάτω από αναγωγικές συνθήκες.

2.1.7. Αντιμόνιο

Μεταλλοειδές με πολλές αλλοτροπικές μορφές από τις οποίες η πιο σταθερή έχει μεταλλική λάμψη, είναι σκληρή και εύθρυπτη. Είναι στοιχείο σταθερό στον αέρα και δεν προσβάλλεται από αραιά οξέα και βάσεις. Οι ενώσεις του είναι τοξικές, λιγότερο όμως από τις αντίστοιχες ενώσεις του αρσενικού. Υπάρχουν πολλά αντιμονιούχα ορυκτά, από τα οποία το σπουδαιότερο είναι ο αντιμονίτης, Sb_2S_3 . Σχηματίζει μικτά θειούχα ορυκτά με πολλά άλλα μέταλλα, με τυπικά παραδείγματα τον τετραεδρίτη, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, και τον βουλανζερίτη, $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$. Σπάνια βρίσκεται και σε ελεύθερη μεταλλική μορφή ("αυτοφύες" αντιμόνιο). Επίσης συναντάται μαζί με τον σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη, γαληνίτη ενώ έχουν βρεθεί ελάχιστα ποσά σε αποθέσεις Hg.

Το Sb στις ενώσεις του εμφανίζεται με δύο εξίσου σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις: ως Sb(III) και ως Sb(V). Οι ενώσεις του Sb(V) είναι μετρίως ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Εμφανίζει πολύπλοκη γεωχημεία εξαιτίας των πολλαπλών οξειδωτικών του καταστάσεων και της τάσης του να σχηματίζει διαλελυμένα συγκροτήματα και πολύπλοκες ενώσεις. Το τρισθενές και το πεντασθενές αντιμόνιο είναι συνηθισμένες καταστάσεις οξείδωσης σε πολλά είδη πολύπλοκων ενώσεων και ευδιάλυτων αλάτων σχηματίζοντας κυρίως θειούχα ορυκτά και θειοάλατα. Τα ιόντα του Sb προσροφώνται από ένυδρα οξείδια σιδήρου, από αργιλικά ορυκτά και από την οργανική ύλη. Γενικά είναι αρκετά δυσκίνητο στοιχείο τόσο σε όξινο όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον. Σε ενδογενή περιβάλλοντα με χαμηλή οξείδωση είναι πιθανόν να επικρατεί η τρισθενής κατάσταση του Sb. Αντίθετα η πεντασθενής κατάστασή του είναι πιο σταθερή σε οξειδωτικά περιβάλλοντα και γίνεται συστατικό σε πλήθος οξειδίων όπως σερβατίτης ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SbO}_5$) και στιβικονίτης ($\text{Sb}_3\text{O}_6(\text{OH})$). Σε pH που κυμαίνεται από 4 έως 8, το Sb συγκρατείται στις οξειδωτικές ζώνες με τη μορφή οξειδίων και προσροφάται σε αργιλικά ορυκτά, μαύρη όχρα και άλλα κολλοειδή υλικά.

2.1.8. Ψευδάργυρος

Αρκετά δραστικό μέταλλο, προσβάλλεται από όλα τα οξέα και τις ισχυρές βάσεις. Τα πλέον κοινά ορυκτά του είναι ο σφαλερίτης, Zn(Fe)S και ο σμιθσονίτης, ZnCO_3 , πιο σπάνιο ορυκτό του ψευδαργύρου είναι ο βιλλεμίτης, Zn_2SiO_4 . Ο Zn, δεν υφίσταται φυσιολογικά σε στοιχειακή μορφή, αλλά συνήθως εξάγεται από ορυκτά μεταλλεύματα για να σχηματίσουν οξείδιο του

ψευδαργύρου (ZnO). Εμφανίζεται συνήθως στην κατάσταση οξειδωσης +2 και σχηματίζει σύμπλοκα με μια σειρά από ανιόντα, αμινοξέα και οργανικά οξέα. Μπορεί να καθιζάνει ως $Zn(OH)_2(s)$, $ZnCO_3(s)$, $ZnS(s)$, ή $Zn(ON)_2(s)$. Ο ψευδάργυρος είναι ένα από τα πιο κινητικά βαρέα μέταλλα σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, επειδή βρίσκεται σαν διαλυτές ενώσεις σε ουδέτερο και όξινο pH. Σε υψηλότερες τιμές pH, ο Zn μπορεί να σχηματίσει ανθρακικά και σύμπλοκα υδροξειδίων τα οποία ελέγχουν τη διαλυτότητα του Zn. Οι Hickey και Kittrick (1984), Kuo, et al. (1983), και Tessier et al. (1980) βρήκαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του συνολικού Zn σε μολυσμένα εδάφη και ιζήματα συνδέεται με οξειδία των Fe και Mn. Η καθίζηση είναι ένας σημαντικός μηχανισμός συγκράτησης του Zn σε συστήματα εδάφους-αποβλήτων. Όπως με τα περισσότερα μέταλλα, η προσρόφηση του Zn σε αργιλικά ορυκτά, ανθρακικά, ή ένυδρα οξειδία αυξάνεται με την αύξηση του pH.

2.1.9. Χαλκός

Τα κυριότερα ορυκτά του χαλκού είναι ο χαλκοπυρίτης, $CuFeS_2$, ο κυπρίτης, Cu_2O , ο χαλκοσίτης, Cu_2S , ο μαλαχίτης, $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, ο αζουρίτης, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$. Πολύ σπάνια συναντάται και ως μεταλλικός ("αυτοφυής") χαλκός. Σε αερόβια, επαρκώς αλκαλικά συστήματα, $CuCO_3^0$ είναι το κυρίαρχο από τα διαλυτά είδη του χαλκού. Το ιόν του Cu(II), και τα σύμπλοκα υδροξειδίων, $CuOH^+$ και $Cu(OH)_2$, είναι επίσης συνήθως παρόντα. Σε αναερόβια περιβάλλοντα, όταν το θείο είναι παρόν σχηματίζεται $CuS(s)$. Ο χαλκός διατηρείται στο έδαφος, μέσω της ανταλλαγής και τους ειδικούς μηχανισμούς προσρόφησης. Η κινητικότητα του Cu μειώνεται με προσρόφηση σε ορυκτές επιφάνειες σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH (Dzombak και Morel, 1990). Ο Cu(II) είναι ο πιο τοξικός από τα είδη του χαλκού. Η τοξικότητα του χαλκού έχει επίσης αποδειχθεί για $CuOH^+$ και $Cu_2(OH)_2^{+2}$ (LaGrega et al., 1994). Ο Cu, ωστόσο, έχει μια υψηλή συγγένεια με τους ευδιάλυτα οργανικούς υποκαταστάτες και ο σχηματισμός αυτών των συμπλοκών μπορεί να αυξήσει σημαντικά την κινητικότητα Cu στα εδάφη.

2.1.10. Χρώμιο

Το Cr είναι ένα από τα λιγότερο κοινά στοιχεία που δεν υφίσταται φυσιολογικά σε στοιχειακή μορφή, αλλά μόνο σε ενώσεις. Εξορύσσεται ως κύριο προϊόν μεταλλεύματος υπό τη μορφή του ορυκτού χρωμίτη, $FeCr_2O_4$. Κύριες πηγές ρύπανσης του Cr περιλαμβάνει διάθεση των αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο και εκλύσεις από ηλεκτρολυτικές διαδικασίες (Smith et al., 1995).

Το Cr υπάρχει σε δύο πιθανές καταστάσεις οξειδωσης σε εδάφη: το τρισθενές χρώμιο, Cr (III) και το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI). Οι μορφές του Cr(VI) στα εδάφη είναι: χρωμικό ιόν, $HCrO_4^-$

κυρίαρχο σε pH <6,5, ή CrO_4^{2-} , κυριαρχεί σε pH 6.5, και το διχρωμικό, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ κυρίαρχο σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (>10 mM) και σε pH 2 - 6. Τα διχρωμικά ιόντα αποτελούν μεγαλύτερο κίνδυνο για την υγεία από ό, τι τα χρωμικά ιόντα. Το Cr(III) είναι η κυρίαρχη μορφή του χρωμίου σε χαμηλό pH (<4). Το Cr(VI) είναι η πιο τοξική μορφή του χρωμίου και είναι επίσης περισσότερο κινητικό. Στο Cr(III) η κινητικότητα μειώνεται με προσρόφηση σε άργιλο και ορυκτά οξειδίων κάτω από pH 5 και πάνω από αυτή την τιμή η μείωση οφείλεται στη χαμηλή διαλυτότητα και σχηματισμό του $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ (Chrostowski et al., 1991).

Η κινητικότητα του Cr εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά προσρόφησης του εδάφους, δηλαδή το περιεχόμενο σε άργιλο, σε οξείδια του σιδήρου και το ποσό της οργανικής ύλης του. Το χρώμιο μπορεί να μεταφερθεί από την επιφανειακή απορροή των επιφανειακών υδάτων σε διαλυτή μορφή ή με καθίζηση. Διαλυτά και μη προσροφημένα σύμπλοκα του Cr μπορεί να διαφύγουν από το έδαφος προς στα υπόγεια ύδατα. Η εκχυλισσιμότητα του Cr(VI) αυξάνει καθώς αυξάνει το pH του εδάφους.

Συνολικά, η μεταφορά και η εν γένει συμπεριφορά των ρύπων στο γεωπεριβάλλον καθορίζεται από πολύπλοκες διεργασίες. Οι κυριότερες διεργασίες αφορούν στη συναγωγή (advection), τη μοριακή διάχυση (diffusion), τη μηχανική διασπορά (mechanical dispersion), την ρόφηση (sorption) και τέλος τις χημικές και βιολογικές αντιδράσεις.

2.2. Στερεοποίηση/ Σταθεροποίηση (Σ/Σ)

Η στερεοποίηση/σταθεροποίηση (Σ/Σ, Solidification/Stabilization) αποτελούν τεχνικές κατεργασίας του ρυπασμένου εδαφικού υλικού οι οποίες μειώνουν την κινητικότητα των ρύπων εγκλωβίζοντας ή ακινητοποιώντας τους με χημικό ή φυσικό τρόπο μέσα στο έδαφος. Οι διαδικασίες αυτές εφαρμόστηκαν αρχικά για την επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων και τη σταθεροποίηση βιομηχανικών ιλύων και στη συνέχεια λόγω αλλαγών στην περιβαλλοντική νομοθεσία εφαρμόστηκαν και σε επικίνδυνα απόβλητα και ρυπασμένα εδάφη. Στη σταθεροποίηση / στερεοποίηση τα σταθεροποιητικά μέσα αναμιγνύονται ή εισάγονται με άλλους τρόπους στο ρυπασμένο έδαφος για την επίτευξη ενός ή περισσότερων από τους παρακάτω στόχους (US EPA, 1989, 1997, Wiles, 1997):

α) τη μείωση της διαλυτότητας επικίνδυνων ρύπων που περιέχονται στα ρυπασμένα εδάφη λόγω της προσρόφησης τους στο έδαφος ή του σχηματισμού ενώσεων χαμηλής διαλυτότητας (π.χ., υδροξείδια, ανθρακικά άλατα, πυριτικά άλατα, φωσφορικά άλατα, ή θειούχες ενώσεις).

β) τον περιορισμό της επαφής μεταξύ υγρών φάσεων και ρύπων με τη μείωση της διαπερατότητας του υλικού, ή το σχηματισμό ενός κρυστάλλινου, υαλώδους, ή πολυμερούς πλαισίου που περιβάλλει τα τεμαχίδια του υλικού.

γ) τη βελτίωση των φυσικών χαρακτηριστικών των ρυπασμένων εδαφών.

Η διαδικασία σταθεροποίησης, που συχνά αναφέρεται και ως δέσμευση (fixation) ή επί τόπου χημική ακινητοποίηση (chemical immobilization), περιλαμβάνει τις τεχνικές που μειώνουν χημικά τους δυνητικούς κινδύνους μετατρέποντας τους ρύπους στις λιγότερο διαλυτές, κινητικές, ή τοξικές μορφές τους.

Η στερεοποίηση αναφέρεται στις διεργασίες αυτές που: 1) εγκλωβίζουν ένα απόβλητο ώστε να δημιουργηθεί ένα στερεό σώμα, που συχνά καλείται μονόλιθος, 2) περιορίζουν την μετανάστευση των ρύπων με το να μειώνουν την επιφάνεια που εκτίθεται σε έκπλυση και/ή 3) επικαλύπτουν τα απόβλητα με χαμηλής διαπερατότητας υλικά (US EPA, 2000). Η στερεοποίηση μπορεί να επιτευχθεί με τη χημική αντίδραση μεταξύ των αποβλήτων των αντιδραστηρίων στερεοποίησης (solidifying reagents) είτε μέσω φυσικών διεργασιών. Οι φυσικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά διαχείρισης των αποβλήτων δεν αλλάζουν απαραίτητα με τη στερεοποίηση. Όταν η στερεοποίηση εφαρμόζεται σε μεμονωμένα λεπτομερή ρυπασμένα τεμαχίδια ονομάζεται μικρο-εγκλωβισμός (microencapsulation) ενώ σε μεγάλα μπλοκ ρυπασμένου υλικού, μακρο-εγκλωβισμός (macroencapsulation). Το στερεό υλικό που προκύπτει και καλείται συχνά 'μονόλιθος' παρουσιάζει συνήθως αυξημένη αντοχή και μειωμένη διαπερατότητα (LaGrega et al., 2001). Η μετανάστευση ρύπων περιορίζεται με τη μείωση της επιφάνειας που εκτίθεται σε εκχύλιση ή και την απομόνωση του υλικού μέσα σε μια αδιαπέρατη μάζα (Conner και Hoeffner, 1998a).

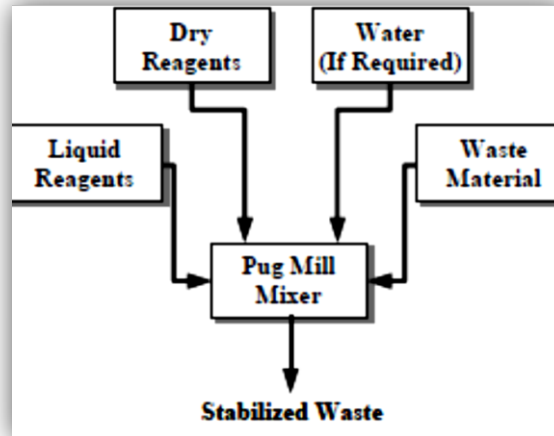
Η Σ/Σ περιλαμβάνει ανάμιξη του ρυπασμένου εδάφους ή αποβλήτων με δεσμευτικές ουσίες (binders) όπως είναι το τσιμέντο Portland, η άσβεστος (lime), η ιπτάμενη τέφρα κ.α. τα οποία προκαλούν αύξηση του pH με στόχο την καταβύθιση των περισσότερων βαρέων μετάλλων, δηλαδή μείωση της κινητικότητάς τους, άρα (χημική) σταθεροποίηση. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθούν παράγοντες ρύθμισης του pH, φωσφορικά, ή αντιδραστήρια με θείο για να μειώσουν το χρόνο εξυγίανσης και την εκπλυσιμότητα των ρύπων και παράλληλα να ακινητοποιήσουν τα βαρέα μέταλλα και να τα μετατρέψουν σε πιο σταθερές και λιγότερο διαλυτές μορφές (U.S. EPA 1990, 2001). Πριν από την Σ/Σ, το έδαφος ή τα απόβλητα μπορεί να προεπεξεργαστούν με χημική οξειδωση για να καταστήσουν τα μέταλλα λιγότερο διαλυτά (U.S. EPA, 1990). Η σταθεροποίηση πρέπει να θεωρηθεί ως η τεχνική εκείνη κατεργασίας που

μειώνει το ρυθμό μετανάστευσης των ρύπων στο περιβάλλον σε αποδεκτές τιμές (La-Grega et al., 2001).

Οι μέθοδοι Σ/Σ μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες: τις χημικές και φυσικές. Οι χημικές διεργασίες προϋποθέτουν ότι μια χημική αντίδραση πραγματοποιείται μεταξύ των προστιθέμενων αντιδραστηρίων και του ρυπασμένου εδάφους, ενώ οι φυσικές δεν περιλαμβάνουν μια τέτοια αντίδραση.

Για την αξιολόγηση της Σ/Σ είναι απαραίτητο να μετρηθούν οι φυσικές, μηχανικές και χημικές ιδιότητες του σταθεροποιημένου υλικού. Δεδομένου ότι οι τεχνικές Σ/Σ στοχεύουν κυρίως στη μείωση του ποσοστού μετανάστευσης ρύπων στο περιβάλλον, η πραγματοποίηση δοκιμών εκχύλισης θεωρείται κύριο κριτήριο για την αξιολόγηση της απόδοσης της μεθόδου. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται διάφορες δοκιμές που αξιολογούν τις μηχανικές ιδιότητες των σταθεροποιημένων υλικών (αντοχή, συμπίεστικότητα, και διαπερατότητα).

Τα συνδετικά υλικά σταθεροποίησης μπορούν να αναμιχθούν εντός των αποβλήτων, ενώ αυτά βρίσκονται ακόμα στο έδαφος (τεχνικές "in situ"). Αυτό συνήθως περιλαμβάνει διάνοιξη οπών χρησιμοποιώντας γερανούς με μεγάλους αναδευτήρες ή τρυπάνια, τα οποία εισφέρουν τα συνδετικά υλικά υπόγεια και τα αναμιγνύουν με τα απόβλητα. Όταν τα απόβλητα βρίσκονται σε μικρό βάθος, πραγματοποιούνται εκσκαφές στο ρυπασμένο έδαφος ή στα απόβλητα και τα πρόσθετα υλικά αναμιγνύονται με το ρυπασμένο έδαφος (τεχνικές "ex situ"), χρησιμοποιώντας είτε εκσκαφείς είτε μηχανές που ονομάζονται αναδευτήρες πρέσας κενού (rug mill mixers). Τα στερεοποιημένα ή σταθεροποιημένα απόβλητα που βρίσκονται πάνω από το έδαφος χρησιμοποιούνται είτε για να συμπληρώσουν την εκσκαφή είτε μεταφέρονται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Τα απόβλητα που έχουν αναμιχθεί από τις τεχνικές in-situ καλύπτονται συνήθως με ένα "κάλυμμα" για να αποτραπεί η επαφή τους με το νερό (US-EPA, 2012). Στην Εικόνα 2.2 παρουσιάζεται το μοντέλο της παραπάνω μεθόδου.



Εικόνα 2.2: Μοντέλο του συστήματος της στερεοποίησης/σταθεροποίησης (US-EPA, 2002)

Η τεχνολογία της Σ/Σ πρέπει να έχει επαρκή αντοχή σε επιθετικούς παράγοντες, όπως είναι τα όξινα υπόγεια ύδατα ή το νερό της βροχής, προκειμένου να διατηρηθεί το χημικό περιβάλλον προωθώντας τη σταθεροποίηση των ρύπων. Ωστόσο, σημαντικός παράγοντας είναι η κατάλληλη επιλογή των δεσμευτικών ουσιών, η οποία θα συμβάλει στην παραγωγή μορφών αποβλήτων χαμηλής διαπερατότητας στα οποία οι ρύποι θα απομονώνονται από τους επιθετικούς παράγοντες.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι παράγοντες που επηρεάζουν τις επιδόσεις της Σ/Σ (US-EPA, 2002):

- κατάσταση σθένους – οι ενώσεις των στοιχείων ή η κατάσταση σθένους μπορεί να επηρεάσουν την εκπλυσιμότητα του επεξεργασμένου υλικού, γιατί αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν τη διαλυτότητα των στοιχείων.
- pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής – Το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής των αποβλήτων και του περιβάλλοντος της διάθεσης των αποβλήτων μπορεί, επίσης, να επηρεάσει την εκπλυσιμότητα του επεξεργασμένου υλικού, επειδή αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν τη διαλυτότητα των μετάλλων και μπορεί να προκαλέσουν το σχηματισμό πιο ευδιάλυτων ενώσεων ή να επιτευχθεί μια πιο διαλυτή κατάσταση σθένους .
- παρουσία των οργανικών - Η παρουσία των πτητικών ή ημι-πτητικών οργανικών ενώσεων, λάδια και λίπη, φαινόλες, ή άλλων οργανικών ρύπων μπορεί να μειώσει την ανεμπόδιση θλιπτική δύναμη ή αντοχή του προϊόντος της Σ/Σ, ή να αποδυναμώσει τους δεσμούς μεταξύ των σωματιδίων των αποβλήτων και της δεσμευτικής ουσίας.

- τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων - Η παρουσία των αλογονιδίων, του κυανίου, των θεικών, του ασβεστίου, ή των ευδιάλυτων αλάτων του μαγγανίου, του κασσιτέρου, του ψευδαργύρου, του χαλκού, ή του μολύβδου μπορεί να μειώσουν την ανεμπόδιστη θλιπτική δύναμη ή την αντοχή του προϊόντος της Σ/Σ, ή να αποδυναμώσει τους δεσμούς μεταξύ των σωματιδίων των αποβλήτων και της δεσμευτικής ουσίας.
- λεπτά σωματίδια - Η παρουσία των λεπτών σωματιδίων προκαλεί επικάλυψη τμήματος των αποβλήτων και αποδυναμώνει το δεσμό μεταξύ των αποβλήτων και δεσμευτικής ουσίας.
- ανάμιξη – η πλήρης ανάμιξη είναι απαραίτητη για να εξασφαλιστεί η επικάλυψη των αποβλήτων με τη δεσμευτική ουσία.

Επομένως, με μια γενική προσέγγιση οι τεχνικές Σ/Σ περιλαμβάνουν ανάμιξη ή έγχυση πρόσθετων ουσιών στο ρυπασμένο έδαφος. Ανόργανες δεσμευτικές ουσίες όπως τσιμέντο, ιπτάμενη τέφρα, σκωρίες υψικαμίνων καθώς και οργανικές όπως πίσσα χρησιμοποιούνται πολύ συχνά για τον σχηματισμό ενός κρυσταλλικού, υελώδους ή πολυμερούς πλαισίου που περιβάλλει τη ρυπασμένη μάζα.

2.2.1. Μηχανισμοί στερεοποίησης/σταθεροποίησης

Οι μέθοδοι σταθεροποίησης κυρίως στοχεύουν στη μείωση της εκχυλισιμότητας ρύπων από το ρυπασμένο έδαφος και επομένως στην παρεμπόδιση μετανάστευσης τους στο περιβάλλον. Είναι πολύ σημαντικό να γίνουν κατανοητοί οι μηχανισμοί που μπορεί να λάβουν χώρα κατά τη σταθεροποίηση έτσι ώστε να επιτευχθεί ο μέγιστος βαθμός χημικής αδρανοποίησης των ρύπων. Οι βασικοί μηχανισμοί για την ακινητοποίηση των ρυπασμένων από βαρέα μέταλλα εδαφών είναι οι ακόλουθοι (Ξενίδης, 2008):

- Έλεγχος pH, με την προσθήκη αλκαλικών υλικών όπως άσβεστος, ασβεστόλιθος, ανθρακικό νάτριο, υδροξείδιο του μαγνησίου κ.α
- Χημική καταβύθιση στη μορφή ενώσεων χαμηλής διαλυτότητας, όπως π.χ, τα υδροξείδια, θειούχες ενώσεις σουλφίδια, πυριτικά και φωσφορικά
- Συμπλοκοποίηση με οργανικά, όπου υλικά με οργανικές ρίζες μπορούν να δράσουν συμπλοκοποιητικά και να δεσμεύσουν μεταλλικά ιόντα
- Ρόφηση, με τη χρήση φυσικών υλικών όπως ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας και οξείδια/υδροξείδια μετάλλων

- Ιοντοανταλλαγή, η οποία λαμβάνει χώρα μέχρι ενός ορισμένου βαθμού σε όλες τις μεθόδους σταθεροποίησης
- Εγκλωβισμός που περιλαμβάνει την πλήρη κάλυψη μικρών σωματιδίων ή μεγάλων ποσοτήτων ρυπασμένου εδάφους με υλικά όπως τσιμέντο, πολυμερή, ασφαλτο ή παρόμοια υλικά.

Σε πολλά συστήματα είναι δύσκολο να γίνει σαφής διαχωρισμός του κύριου μηχανισμού που είναι υπεύθυνος για την ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων στα εδάφη, αφού αφενός περισσότερο από ένας μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα και αφετέρου ο μηχανισμός ακινητοποίησης μπορεί να είναι διαφορετικός για δύο διαφορετικά στοιχεία.

2.2.2. Δοκιμές εκχύλισης

Όταν τα ρυπασμένα εδάφη έλθουν σε επαφή με το επιφανειακό ή υπόγειο νερό προκαλείται διαλυτοποίηση συστατικών σε μεγάλο ή μικρότερο βαθμό. Ο βαθμός και ο ρυθμός διαλυτοποίησης των στοιχείων του ρυπασμένου εδάφους εξαρτάται από έναν αριθμό φυσικών, χημικών και βιολογικών παραγόντων. Η διαδικασία της διαλυτοποίησης των στοιχείων ονομάζεται εκχύλιση, το μέσο στο οποίο εκχυλίζονται οι ρυπαντές (συνήθως νερό ή υδατικό διάλυμα) ονομάζεται εκχυλιστικό μέσο, το ρυπασμένο νερό που περνά από το στερεό υλικό ονομάζεται εκχύλισμα και η ικανότητα οποιουδήποτε στερεού υλικού να εκχυλίζεται ονομάζεται εκχυλισιμότητα. Οι κύριοι φυσικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση είναι ο χρόνος επαφής, η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, το μέγεθος των κόκκων, το πορώδες και η διαπερατότητα του στερεού υλικού. Οι κύριοι χημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση είναι η τιμή του pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η παρουσία ανόργανων ή οργανικών συμπλοκοποιητικών μέσων στο εκχυλιστικό μέσο και η μορφή των ρύπων στο στερεό υλικό (Van der Sloot, 1997).

Οι δοκιμές εκχύλισης είναι ιδιαίτερα χρήσιμες όταν η μέθοδος Σ/Σ έχει επιλεγεί ως σχέδιο αποκατάστασης του ρυπασμένου εδάφους. Εκτός από τη χρήση τους για το χαρακτηρισμό του εδάφους, μπορούν επίσης να εφαρμοστούν στην κατεύθυνση της σύγκρισης της αποτελεσματικότητας ενός μίγματος σταθεροποίησης ή μία διαδικασίας με μία άλλη, ή για την επιλογή του κατάλληλου ρυθμού εφαρμογής των μέσων σταθεροποίησης. Οι μέθοδοι εκχύλισης μπορούν να διαιρεθούν σε 3 γενικές κατηγορίες:

- Δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου (Single extraction tests), στις οποίες η εκχύλιση λαμβάνει χώρα με συγκεκριμένο όγκο εκχυλιστικού μέσου

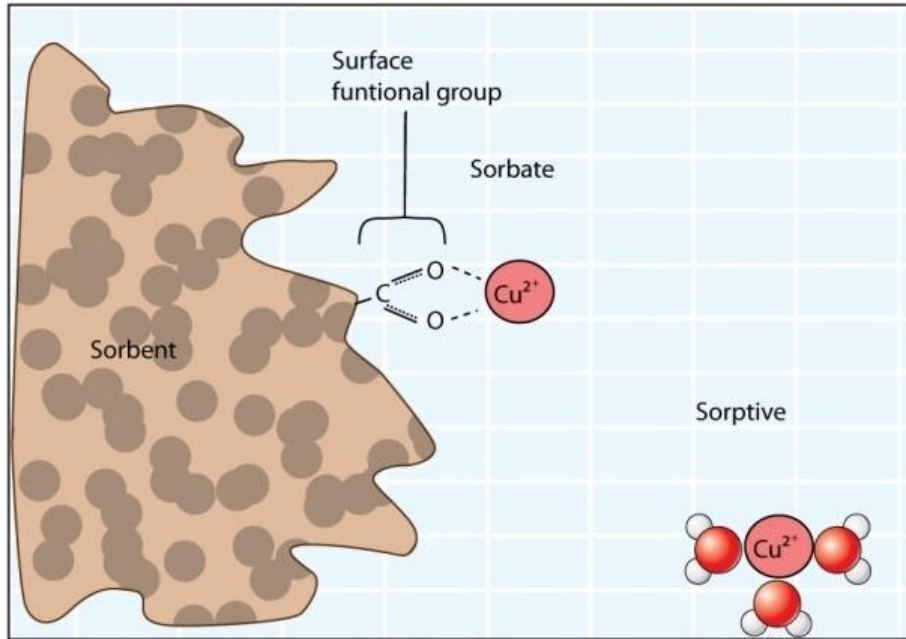
- Δυναμικές δοκιμές εκχύλισης (Dynamic extraction tests), στις οποίες το εκχυλιστικό μέσο ανανεώνεται κατά τη διάρκεια της δοκιμής
- Ειδικές δοκιμές (Specific tests) που εστιάζονται στη χημική διαφοροποίηση ή σε θέματα βιοδιαθεσιμότητας.

Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν εργαστηριακά δύο δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου, η πρότυπη δοκιμή European EN 12457/4 και η U.S.EPA TCLP που χρησιμοποιούν ως εκχυλιστικό μέσο απιονισμένο νερό και οξικό οξύ αντίστοιχα (Κεφ. 3).

2.3. Διεργασίες ρόφησης

2.3.1. Γενικά

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται οι γενικές αρχές των διεργασιών της ρόφησης που συμβαίνουν στη διεπιφάνεια στερεών φάσεων και εδαφικού διαλύματος. Σύμφωνα με τον Sposito (2008), οποιαδήποτε απομάκρυνση μίας ένωσης από ένα διάλυμα σε μία στερεά φάση ορίζεται ως *ρόφηση (sorption)*, ενώ η αντίστροφη διαδικασία -η απελευθέρωση των ιόντων ή μορίων από τα στερεά του εδάφους σε διάλυμα- ορίζεται ως *εκρόφηση (desorption)*. Η συσσώρευση των χημικών ουσιών στην επιφάνεια στερεού-υγρού αναφέρεται ως *προσρόφηση (adsorption)*, η συσσώρευση των μορίων εντός των στερεών σαν *απορρόφηση (absorption)* και η ενσωμάτωση των ουσιών εντός ενός διευρυνόμενου τρισδιάστατου στερεού ως *καθίζηση (precipitation)*. Στις διεργασίες της ρόφησης, η προσροφητική/απορροφητική στερεά φάση ονομάζεται *ροφητικό υλικό (sorbent)*, η διαλυμένη ουσία σε υγρή φάση που θα μπορούσε πιθανόν να προσροφά ως *ροφητική φάση (sorptive)*, η οποία περιλαμβάνει είτε ανιόντα, είτε κατιόντα ή ουδέτερες οργανικές ροφητικές φάσεις και τα συστατικά τα οποία συγκεντρώνονται πάνω ή μέσα στο στερεό ονομάζονται *ροφήματα (sorbrates)* (Εικ. 2.3).



Εικόνα 2.3: Σχηματικό διάγραμμα που απεικονίζει τις θέσεις και τις διαφορές μεταξύ ενός ενυδατωμένου ιόντος Cu (sorpative ion), ενός σύμπλοκου Cu (sorbate ion) με τη λειτουργική επιφανειακή ομάδα καρβοξυλίων (surface functional group) πάνω στο εδαφικό οργανικό υλικό και το εδαφικό υλικό (sorbent), (Thompson et al., 2012)

Η ρόφηση είναι ένας γενικός όρος που καλύπτει βασικές διαδικασίες όπως:

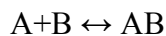
- Φυσική προσρόφηση (ενέργεια < 20 kJ/mol). Η προσρόφηση αυτή οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
- Χημική προσρόφηση (ενέργεια > 800 kJ/mol). Η προσρόφηση αυτού του τύπου οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις (δυνάμεις σθένους), όπως στους δεσμούς υδρογόνου και στις αλληλεπιδράσεις δίπολων, παρόμοιες με εκείνες που απαιτούνται για το σχηματισμό χημικών συμπλόκων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφάνειας (Λέκκας, 1996).
- Επιφανειακή συμπλοκοποίηση (ανταλλαγή υποκατάστασης)
 $FeOOH + HAsO_4^- \rightarrow FeO HAsO_4 + OH^-$
- Ιοντική ανταλλαγή. Χαρακτηρίζεται από ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή. Η αποκαλούμενη *ανταλλαγή ιόντων (ion exchange)* αποτελεί το πιο συνηθισμένο είδος προσρόφησης ανταλλαγής. Τα ιόντα της διαλυμένης ουσίας συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του προσροφητή σαν αποτέλεσμα ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ αυτών και των σημείων

της επιφάνειας που έχουν αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο. Όπως είναι φυσικό, τα πολυσθενή ιόντα που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο ηλεκτρικό φορτίο (σθένος) έλκονται σε αντίθετα φορτισμένα σημεία της επιφάνειας του προσροφητή περισσότερο από ιόντα με μικρότερο σθένος. Επίσης, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του (ένυδρου) ιόντος (συμπεριλαμβανομένων των μορίων νερού που περιβάλλουν το ιόν), τόσο μεγαλύτερη η ελκτική δύναμη που παρατηρείται.

➤ Επιφανειακή καθίζηση

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες στα ιζήματα και τα εδάφη και παίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση και την απορρύπανση των εδαφών και υδάτινων όγκων, λόγω της δυνατότητας να απομακρύνει θρεπτικά συστατικά, μέταλλα και άλλες οργανικές ουσίες μέσω της συγκράτησής τους στην επιφάνεια των σωματιδίων των εδαφών.

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



Όπου,

A: το προσρόφημα

B: ο προσροφητής

AB: η ένωση προσρόφησης

Για να αυξηθεί η συσσώρευση της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται *προσρόφημα (adsorbate)* και η φάση στην επιφάνεια της οποίας γίνεται η συσσώρευση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή *προσροφητής (adsorbent)* (Noll, 1992).

Κοινό χαρακτηριστικό μεταξύ των διεργασιών της ιονανταλλαγής και της ρόφησης είναι η απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από την υδατική στη στερεή φάση. Η βασική διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι κατά την ιονανταλλαγή σε αντίθεση με την ρόφηση, λαμβάνει χώρα στοιχειομετρική κατανομή των μεταλλικών ιόντων στις ενεργές θέσεις του ροφητικού μέσου. Σε αυτή την περίπτωση κατιόντα ή ανιόντα από την υγρή φάση (συνήθως υδατικό διάλυμα) αντικαθιστούν ανόμοια ιόντα παρόμοιου φορτίου που βρίσκονται στη στερεή φάση (ιονανταλλάκτης). Αντίθετα, κατά το μηχανισμό της προσρόφησης η προσροφημένη ουσία

απομακρύνεται από το διάλυμα στο οποίο βρίσκεται με διαλελυμένη μορφή χωρίς να αντικαθίστανται από άλλα ιόντα.

2.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τις διεργασίες ρόφησης στα εδάφη

2.3.2.1. Συγκέντρωση ροφητικής φάσης

Παρά την ετερογένεια στην χημική σύνθεση των στερεών προσροφητών, η συγκέντρωση της ροφητικής φάσης επηρεάζει σημαντικά τη συσσώρευση ουσιών πάνω ή μέσα στον προσροφητή. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις των φάσεων αυτών, η αρχή Le Chatelier για τη χημική ισορροπία προβλέπει ότι η αύξηση (ή μείωση) της συγκέντρωσής τους θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση (ή μείωση) αυτών στη συγκέντρωση του ροφητή (sorbent). Μια κοινή μέθοδος για την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών της ρόφησης του εδάφους είναι να μετρηθεί η σχέση (ή κατανομή) μεταξύ της συγκέντρωσης ισορροπίας των ροφητικών φάσεων (C_{eq} σε mol/L) και του ροφητή (Γ_{ads} σε mol/kg) σε ένα δεδομένο φάσμα συγκέντρωσης της ρόφησης, διατηρώντας τη θερμοκρασία και άλλες παραμέτρους σταθερές. Το προκύπτον σύνολο δεδομένων ονομάζεται *ισόθερμος ρόφησης (sorption isotherm)* και χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει τη συμπεριφορά της ρόφησης.

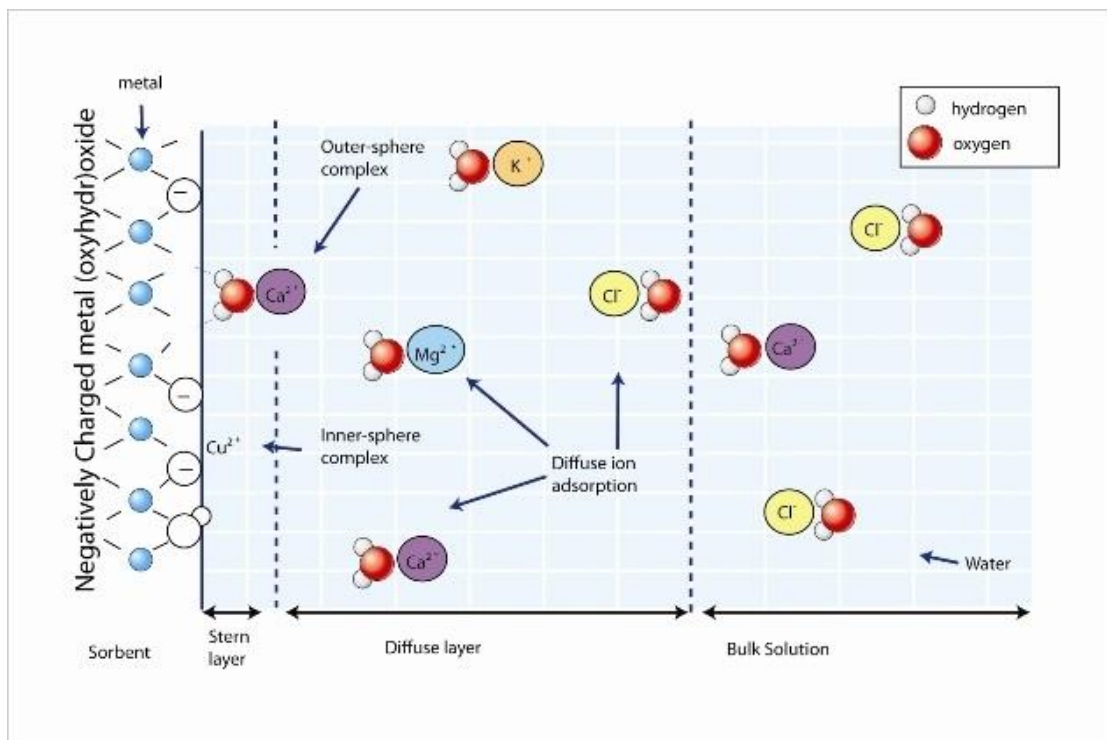
2.3.2.2. Φορτίο ροφητή και ροφητικές φάσεις

Το πρόσημο και το μέγεθος του ηλεκτρικού φορτίου των ροφητικών φάσεων και του ροφητή είναι σημαντικοί παράγοντες για την κατάληξη των φάσεων αυτών. Οι ιοντικές φάσεις που έχουν ροφηθεί έλκονται από αντίθετα φορτισμένους ροφητές με μεγάλες τιμές ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Για παράδειγμα, σε αρνητικά φορτισμένους ροφητές, οι δυνάμεις αυτές οδηγούν σε μια επιλεκτική συσσώρευση των κατιόντων, σε σχέση με ανιόντα, κοντά στην επιφάνεια του ροφητή. Ωστόσο, οι δυνάμεις διάχυσης και διασποράς ομογενοποιούν την κατανομή των ιόντων τόσο ώστε η αναλογία των κατιόντων προς ανιόντα να μειώνεται εκθετικά με την απόσταση από τον ροφητή μέχρις ότου επιτευχθεί η εξισορρόπηση στο διάλυμα.

Η περιγραφή της προκύπτουσας κατανομής ιόντων προσεγγίζεται από έννοιες που περιλαμβάνουν ένα εσωτερικό στρώμα (inner layer) από κατιόντα το οποίο βρίσκεται πολύ κοντά στην επιφάνεια του ροφητή -που συχνά αποκαλείται η στοιβάδα Stern (layer Stern)- και μια συλλογή των κατιόντων και ανιόντων λόγω διάχυσης - που ονομάζεται στρώμα διάχυσης (diffuse layer) - το οποίο υφίσταται ανταλλαγή λόγω διάχυσης με το διάλυμα. Τα ροφήματα μέσα στο στρώμα του Stern, τα οποία αποβάλλουν ένα ή περισσότερα μόρια του νερού (νερό

ενυδάτωσης) που τους περιβάλλουν και σχηματίζουν άμεσους ιοντικούς και/ή ομοιοπολικούς δεσμούς με τον ροφητή ονομάζονται ενδοσφαιρικά σύμπλοκα προσρόφησης (inner-sphere adsorption complexes), ενώ τα ιόντα που συγκρατούν τις σφαίρες ενυδάτωσης (hydration spheres) και διατηρούν μικρή απόσταση από την επιφάνεια μόνο μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων θεωρούνται εξωσφαιρικά σύμπλοκα προσρόφησης (outer-sphere adsorption complexes) (Sposito 2004). Προκειμένου να χαρακτηριστεί η κατανομή των ιόντων μέσα από αυτά τα στρώματα έχουν γίνει προσεγγίσεις με συνδυασμό φασματοσκοπίας απορρόφησης ακτίνων-X βασισμένη σε ακτινοβολία Σύγχροτρον (Synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy) (Brown & Sturchio 2002, Hesterberg et al. 2011, Singh & Gräfe 2010) και μοντελοποίησης μορίων (Zhang et al. 2004).

Στην Εικόνα 2.4 απεικονίζεται η διάταξη των ροφημάτων πάνω στο ροφητή. Όταν επικρατεί αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια του ροφητή τότε συσσωρεύονται τα κατιόντα πιο κοντά από τα ανιόντα. Τα ενδοσφαιρικά (inner-sphere) και εξωσφαιρικά (outer-sphere) σύμπλοκα καταλαμβάνουν το πρώτο στρώμα των ροφημάτων ενώ στο στρώμα διάχυσης (diffuse layer) επικρατεί επιλεκτική συσσώρευση των κατιόντων.



Εικόνα 2.4: Σχηματική διάταξη των ροφημάτων σε φορτισμένο περιβάλλον με το ροφητή (Maurice 2009 and Chorover & Brusseau 2009).

2.3.2.3. Το pH του διαλύματος

Το pH του διαλύματος επιδρά έντονα στην ρόφηση επηρεάζοντας τόσο το μέγεθος όσο και το πρόσημο της φορτίου των ροφητικών φάσεων και του ροφητή. Καθώς αυξάνεται το pH του διαλύματος, τα καρβοξύλια και τα υδροξύλια των οξυ-υδροξειδίων των μετάλλων στο ροφητή και το οργανικό υλικό του εδάφους SOM (soil organic matter) αποπρωτονιώνονται. Με αυτό τον τρόπο, αυξάνεται η πυκνότητα του αρνητικού φορτίου στον ροφητή διευκολύνοντας την προσρόφηση των κατιόντων, ενώ παράλληλα μειώνεται η προσρόφηση των ανιόντων. Κατά συνέπεια, η ικανότητα του εδάφους να διατηρεί κατιόντα όπως Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , κλπ., το άθροισμα των οποίων αντιπροσωπεύει την *ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (cation exchange capacity)*, επιτυγχάνεται όταν το pH του εδάφους αυξάνεται όπως γίνεται κατά τη διαδικασία της *ασβεστοποίησης (liming)*. Οι ροφητικές φάσεις οι οποίες υφίστανται *όξινη διάσπαση (acid dissociation)* ή αντιδράσεις *υδρόλυσης (hydrolysis reactions)* παρουσιάζουν επίσης ισχυρή εξάρτηση από το pH στη διαδικασία της ρόφησης (Essington, 2004).

2.3.2.4. Μέγεθος ροφητικών φάσεων

Η συγκέντρωση των ροφητικών φάσεων και η συμπεριφορά τους στην εξισορρόπηση κατά τη διαδικασία της ρόφησης εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος των ιόντων, το οποίο συνδέεται με την έννοια του ιοντικού δυναμικού (IP). Ως ιοντικό δυναμικό ορίζεται ο λόγος του φορτίου των ιόντων ως προς την ακτίνα τους ($\text{IP} = Z/r$). Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι η συγγένεια του ροφητή με ένα στοιχείο αυξάνει όσο μικρότερο είναι το ιοντικό δυναμικό που έχει το στοιχείο σε ένα δεδομένο σθένος (π.χ., $\text{IP}_{\text{Ca}^{2+}} = 20$ και $\text{IP}_{\text{Mg}^{2+}} = 48$). Αυτό προκύπτει από δύο γενικές αρχές:

(1) απαιτείται λιγότερη ενέργεια για την απομάκρυνση ενός μορίου νερού από μια σφαίρα ενυδάτωσης ενός μεγάλου ιόντος από ό,τι για ένα ισοδύναμο φορτισμένο ιόν μικρότερου μεγέθους. Γι αυτό το λόγο τα μεγαλύτερου μεγέθους ιόντα δημιουργούν *ενδοσφαιρικά σύμπλοκα (inner-sphere complexes)* με το ροφητή, και

(2) δεδομένου ότι η ιοντική ακτίνα αυξάνει την απόσταση των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα τα άτομα με μεγάλη ακτίνα μπορούν πιο εύκολα να συμμετάσχουν σε ομοιοπολικούς δεσμούς με το ροφητή. Κατά συνέπεια, η ιοντική συγγένεια των ροφητικών φάσεων με το ροφητή ακολουθεί μια επιλεκτική τάση που βασίζεται στην ιοντική ακτίνα ενιαίων ομάδων του περιοδικού πίνακα, όπως είναι οι IA, IIA, IIB.

Οι σχέσεις αυτές είναι χρήσιμες για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των κατιόντων στο έδαφος, αφού τα συστατικά τα οποία δεσμεύονται επιφανειακά ως ενδοσφαιρικά σύμπλοκα είναι εκ φύσεως πιο δύσκολο να προσροφηθούν και ως εκ τούτου είναι λιγότερο κινητικά απ'ό,τι τα ιόντα που απορροφώνται ως εξωσφαιρικά σύμπλοκα.

2.4. Χρήση βωξίτη για απορρύπανση αρσενικού στο έδαφος και στο νερό

2.4.1. Τεχνολογίες για απορρύπανση νερού από το αρσενικό

Οι επικίνδυνες συγκεντρώσεις αρσενικού σε φυσικά νερά είναι πλέον ένα παγκόσμιο πρόβλημα και συχνά αναφέρεται ως μια μεγάλη καταστροφή του 20ου-21ου αιώνα. Υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού έχουν αναφερθεί πρόσφατα στις ΗΠΑ, την Κίνα, τη Χιλή, το Μπαγκλαντές, την Ταϊβάν, το Μεξικό, την Αργεντινή, την Πολωνία, τον Καναδάς, την Ουγγαρία, την Ιαπωνία και την Ινδία. Από τις 21 χώρες σε διάφορα μέρη του κόσμου που πλήττονται από τη μόλυνση αρσενικού σε υπόγεια ύδατα, ο μεγαλύτερος πληθυσμός που βρίσκεται σε κίνδυνο είναι στο Μπαγκλαντές και ακολουθεί η δυτική Βεγγάλη στην Ινδία. Στη συνέχεια αναφέρονται περιληπτικά οι τεχνολογίες που εφαρμόζονται και οι προσροφητές που χρησιμοποιούνται για την εξυγίανση του νερού από το αρσενικό.

Έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές τεχνολογίες, όπως, οι μέθοδοι καταβύθισης (θρόμβωση-κροκίδωση, κατεργασία με άσβεστο), οι μέθοδοι προσρόφησης/ιοντοανταλλαγής (προσρόφηση σε ενεργοποιημένη αλουμίνα, σε ιπτάμενη τέφρα και σε κοκκώδες υδροξείδιο του σιδήρου) και οι μέθοδοι μεμβρανών (νανοδιήθηση, αντίστροφη όσμωση, ηλεκτροδιάλυση), με σκοπό την απομάκρυνση του αρσενικού αλλά οι περισσότερες πάσχουν από ένα ή περισσότερα μειονεκτήματα και περιορισμούς ως προς την εφαρμογή τους στο πεδίο (US-EPA, 2000). Λόγω της υπερβολικής χρήσης των χημικών ουσιών, της ογκώδους παραγωγής ιλύος και του υψηλού κόστους, πολλές από αυτές τις τεχνολογίες είναι περιορισμένης χρήσης για την αγροτική μάζα, τόσο σε μικρή κλίμακα όσο και σε επίπεδα των νοικοκυριών. Η προσρόφηση και η θρόμβωση είναι δύο από τις φθηνότερες τεχνολογίες, που εφαρμόζονται μέχρι σήμερα. Παρόλο που η θρόμβωση, χρησιμοποιώντας άλατα σιδήρου και αργιλίου, είναι πιο αποτελεσματική, η απαίτηση εξειδικευμένου φορέα περιορίζει την εφαρμογή της στις μικρές κοινωνίες. Επιπλέον, στην τεχνολογία αυτή πολλές φορές προστίθεται μεγάλη ποσότητα αλατιού η οποία παράγει ρύπους, όπως θειικά ιόντα στο νερό, κάτι το οποίο απαιτεί περαιτέρω. Επιπλέον, το κόστος των

χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται σε τέτοιες κατεργασίες μπορεί να περιορίσει την εμπορική τους εφαρμογή (Mohapatra et al., 2008). Αντίθετα, η τεχνολογία της προσρόφησης λόγω του χαμηλού κόστους και της εύκολης εφαρμογής καθίσταται πιο γνωστή και είναι κατάλληλη για χρήση σε περιοχές όπως στην Ινδία και το Μπαγκλαντές, όπου ο μεγαλύτερος αριθμός των ανθρώπων στις αγροτικές περιοχές πλήττεται από τη μόλυνση του αρσενικού. Από τις μελέτες διαφόρων ερευνών σε αρσενικό αποδεικνύεται ότι το μεγαλύτερο μέρος της διαθέσιμης βιβλιογραφίας εστιάζεται στο As(V) και είναι περιορισμένο για την απομάκρυνση του As(III) αν και το δεύτερο είναι πιο τοξικό.

Σύμφωνα με τους Mohan και Pittman (2007) οι υπάρχουσες μέθοδοι καθαρισμού για πόσιμο νερό, τα λύματα και τα βιομηχανικά απόβλητα χρησιμοποιούν εμπορικά διαθέσιμους άνθρακες (commercially available carbons) και χαμηλού-κόστους προσροφητές (low-cost adsorbents). Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της προσρόφησης για την απομάκρυνση του αρσενικού αποδείχτηκε ότι, τα προσροφητικά υλικά χαμηλού-κόστους με υψηλή απόδοση περιλαμβάνουν, επεξεργασμένες σκωρίες (treated slags), άνθρακες που αναπτύσσονται από τα γεωργικά υπολείμματα (char carbons και coconut husk carbons), βιο-προσροφητές (biosorbents) και γκαϊτίτη (goethite), ενώ παράλληλα μερικά από τα εμπορικά προσροφητικά με εξαιρετική απόδοση στην προσρόφηση περιλαμβάνουν ρητίνες (resins), γέλες (gels) και επεξεργασμένο πυρίτιο (treated silica) και μικτά οξειδία Fe-Mn που απομακρύνουν ταυτόχρονα As(III) και As(V) (Tresintsi et al. 2013).

Η χρήση των στερεών προσροφητικών, ιδιαίτερα από φυσικά ορυκτά, έχει δείξει κάποια ενθαρρυντικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση του αρσενικού από το ρυπασμένο νερό του εδάφους. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σημαντικών παραμέτρων που υπολογίστηκαν από τη χρήση των κυριότερων προσροφητών με σκοπό την απορρύπανση του νερού.

Προσροφητές	Προσροφητική δόση (g/l)	Αρχική συγκέντρωση As(V) (mg/l)	Απομάκρυνση (%)	Αναφορές
Άμμος με επίστρωση οξειδίων του σιδήρου	10	1	80	Joshi et al., 1996
Ενεργοποιημένη κόκκινη λάσπη	20	10	96,52	Altudogan et al., 2002
Φυσικό μετάλλευμα σιδήρου	5	1	>99	Zhang et al., 2004
Hardened paste του τσιμέντου Portland (HPPC)	15	0,2	95	Kundu et al., 2004
Άμμος εμποτισμένη με σίδηρο	10	1	98,5	Vaishya et al., 2003
Τσιμέντο με επίστρωση οξειδίων του σιδήρου	3	2	95,55	Kundu et al., 2006
Θερμικά κατεργασμένος βωξίτης (MCB)	5	2	>99	Bhakat et al., 2006

Πίνακας 2.1: Σύγκριση του MCB με άλλους προσροφητές για την απομάκρυνση του As(V) (Bhakat και Gupta).

Μεταξύ αυτών αναφέρονται τα oxisols (μεγάλη επιφάνεια με οξείδια Fe/Al) και τα συστατικά του (Ladeira και Ciminelli, 2004), η αλουμίνα (Halter et al., 2001), ο θερμικά κατεργασμένος βωξίτης (Bhakat et al., 2006), η ενεργοποιημένη κόκκινη λάσπη (Altundogan et al., 2002), η κόκκινη λάσπη (Altundogan et al., 2000), ο τρισθενής σίδηρος λιωμένης σκωρίας (Zhang et al., 2005) και ο αιματίτης (Redman et al., 2002; Singh et al., 1996), η ενεργοποιημένη αλουμίνα εμποτισμένη με οξείδιο σιδήρου (Kuriakose et al., 2004), ενεργοποιημένη αλουμίνα (Singh et al., 2004), κοκκώδες υδροξείδιο σιδήρου (Thirunavukkarasu et al., 2003) και η άμμος με επίστρωση οξειδίων του σιδήρου (Gupta et al., 2005). Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές τις μελέτες πάσχουν από υψηλές τιμές προσροφητικής δόσης ή από την αδυναμία να μειώσουν τις συγκεντρώσεις του As(III) στο επιτρεπόμενο όριο των 0,01 mg/L.

2.4.2. Περιβαλλοντικές εφαρμογές του θερμικά κατεργασμένου βωξίτη MCB (Modified Calcined Bauxite)

Ο βωξίτης είναι ένα υλικό ικανό να δεσμεύει πολλά βαρέα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου του υδραργύρου, αρσενικού, χρωμίου, καδμίου, μολύβδου, ψευδαργύρου, και του νικελίου. Οι μοναδικές ιδιότητες της επιφανείας του βωξίτη επιτρέπουν να απομονώσει τόσο τα κατιόντα όσο και τα οξυ-ανιόντα των μετάλλων μέσω ενός συνδυασμού ρόφησης, ανταλλαγής ιόντων, και

καθίζησης (US EPA 2007). Ο βωξίτης είναι ένα φυσικό, ετερογενές υλικό που αποτελείται κυρίως από ένα ή περισσότερα πολύμορφα οξυ-υδροξείδια του αργιλίου, διάφορα φάσεις του πυριτίου, οξείδια & οξυ-υδροξείδια του σιδήρου, πολύμορφα οξείδια του τιτανίου, αργιλοπυριτικά και άλλες προσμίξεις σε μικρά ποσοστά (Zone, 2005). Σύμφωνα με έρευνες έχει αποδειχτεί ένας ικανός προσροφητής για την απομάκρυνση του αρσενικού τόσο από υδάτινα περιβάλλοντα (Ayooob et al., 2007; Mohapatra et al., 2008; Alshaebi et al., 2010) όσο και από το έδαφος (Lombi et al., 2002). Αυτό συμβαίνει γιατί το As(V) (σε μορφές οξυ-ανιόντων $H_2AsO_4^-$ και $HAsO_4^{2-}$) έχει την τάση να προσροφάται στις επιφάνειες οξειδίων και υδροξειδίων όταν το φορτίο ανταλλαγής στις επιφάνειες αυτές είναι θετικό (δηλαδή $pH < pH_{pzc}$). Η προσρόφηση του As(V) στις επιφάνειες των ορυκτών του εδάφους είναι μια πολύ σημαντική διαδικασία που επηρεάζει την κινητικότητα και την κατάληξη του μετάλλου στο περιβάλλον, καθώς και τη διαθεσιμότητά του και το βιολογικό του κύκλο (Tamaki & Frankenberger, 1992). Οι ομάδες υδροξειδίων στα ορυκτά του εδάφους αποτελούν από τις πιο άφθονες και διαδραστικές θέσεις προσρόφησης, και κατά συνέπεια τα οξείδια και τα υδροξείδια (Fe, Al, Mn) έχουν μια ισχυρή συγγένεια με το As(V) (Hering & Wilkie, 1996; Pierce & Moore, 1982; Gustafsson & Jacks, 1995; Smith et al., 1998)

Πρόσφατες μελέτες έχουν εξετάσει τη δυνατότητα ενός καινούργιου αναπτυγμένου προσροφητικού μέσου, του θερμικά τροποποιημένου βωξίτη MCB (modified calcined bauxite) για την απομάκρυνση του As (III) και του As (V) (Bhakat et al, 2006) από το υδάτινο περιβάλλον σε ένα σύστημα συνεχούς ροής σταθερών προσροφητικών κλινών. Δεδομένου ότι τα συστήματα προσροφητικών κλινών αποκτούν ολοένα και μεγαλύτερη σημασία για την απομάκρυνση του αρσενικού σε μικρής κλίμακας μονάδες επεξεργασίας, οι μελέτες στηλών των σταθερών προσροφητικών κλινών έχουν διεξαχθεί για την αξιολόγηση των επιδόσεων του MCB κάτω από διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας του ρυθμού ροής, του βάθους της κλίνης και της εισρέουσας συγκέντρωσης. Στις μελέτες αυτές, έχουν αξιολογηθεί οι παράμετροι προσρόφησης όπως είναι ο χρόνος επαφής, η δόση προσρόφησης, το pH, η θερμοκρασία, η επίδραση ανιόντων (κυρίως τα φωσφορικά και τα πυριτικά), καθώς και δεδομένα ισόθερμων τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό της απόδοσης του MCB σε ένα τέτοιο σύστημα. Το βέλτιστο pH έχει αποδειχθεί περίπου στην τιμή 7 τόσο για το As(III) όσο και για το As(V). Η προσρόφηση παραμένει ανεπηρέαστη από τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και δεν παρατηρούνται αισθητές ιοντικές επιδράσεις εκτός από τα SO_4^{2-} και τα σύμπλοκα EDTA που παρατηρήθηκαν από τα ιόντα Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} και F^- (Bhakat et al., 2006). Η προσροφητική ικανότητα προσομοιάζεται χρησιμοποιώντας κυρίως το μοντέλο Langmuir.

Τα προσροφητικά υλικά που δοκιμάστηκαν για την απομάκρυνση του αρσενικού παρουσίασαν τις ακόλουθες προσροφητικές ικανότητες: ο θερμικά κατεργασμένος βωξίτης (MCB) απέδειξε ικανότητες 0.39mg/g (Bhakat et al., 2006) και 1.362 mg/g (Ayoob et al., 2006) για το As(III) και 1,57 mg/g (Bhakat et al., 2006) για το As(V) και ο θερμικά δύστηκτος βωξίτης (CRB) 1.78 mg/g για το As(V) (Mohapatra et al., 2008).

Ο βωξίτης τροποποιείται με σκοπό για να βελτιωθεί η προσροφητική του ικανότητα με την ενίσχυση της δραστηρότητάς του και της ειδικής επιφάνειας γιατί είναι γνωστό ότι τα υλικά που περιέχουν ανόργανες ενυδατωμένες φάσεις μπορούν να ενεργοποιηθούν με θέρμανση, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το πορώδες λόγω δομικών τροποποιήσεων (Altundogan et al., 2002, Bhakat et al., 2006). Σύμφωνα με τους Bhakat και Gupta (2006), η εφαρμογή του θερμικά κατεργασμένου βωξίτη απαιτεί πολύ μικρή προσροφητική δόση με ποσοστό απομάκρυνσης 99%.

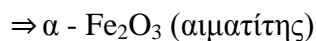
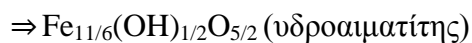
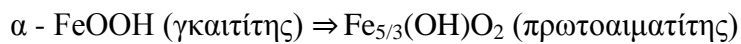
Εάν λοιπόν, η λογική για τη χρήση των Al(III) και Fe(III) επεκταθεί σε φυσικούς στερεούς προσροφητές, ο βωξίτης είναι ο πιο πιθανός υποψήφιος για την προσρόφηση του αρσενικού, ενώ ταυτόχρονα βρίσκεται σε αφθονία και είναι εύκολο και ασφαλές να επεξεργαστεί (Mohapatra et al., 2008).

2.4.3. Βιβλιογραφικά στοιχεία για οξειδία Fe και Al

Τα οξειδία του σιδήρου σε λατερίτες έχουν μέγεθος κρυστάλλων σε νανοκλίμακα και μεγάλες επιφάνειες. Αυτές οι ιδιότητες μπορεί να οδηγήσουν σε εκτεταμένη προσρόφηση, ενσωμάτωση και δέσμευση των ιόντων από το διάλυμα του εδάφους (Carvalho-e-Silva et al., 2003). Ο γκαιτίτης και ο αιματίτης σπανίως είναι παρόντες σε λατερίτες στην καθαρή τους μορφή, α -FeOOH και α -Fe₂O₃, αντιστοίχως, λόγω της ισόμορφης υποκατάστασης του Fe³⁺ από έναν αριθμό μετάλλων των οποίων η χημική συμπεριφορά στο έδαφος καθορίζεται από τις ιδιότητες των οξειδίων του σιδήρου. Μια σειρά από στοιχεία τα οποία έχουν υποκατασταθεί σε συνθετικό γκαιτίτη και αιματίτη είναι: χρώμιο (Schwertmann et al., 1989), μαγγάνιο (Stiers and Schwertmann, 1985), γερμάνιο (Bernstein and Waychunas, 1987), βανάδιο (Schwertmann and Pfab, 1996), κοβάλτιο (Pozas et al., 2004), νικέλιο, χαλκός, ψευδάργυρος, κάδμιο, μόλυβδος (Gerth, 1989) και τιτάνιο (Wells et al., 2006).

Τέτοιες αλλαγές στη δομή των οξειδίων του Al και του Fe έχουν μελετηθεί κατά την αφυδροξυλίωση του γκαιτίτη σε αιματίτη (σε οξειδωτικές συνθήκες) η οποία λαμβάνει χώρα λόγω της θέρμανσης, και αποτελεί τη βάση κάποιων διαδικασιών παραγωγής. Αυτός ο μετασχηματισμός εμφανίζεται και στη φύση λόγω των φυσικών και τεχνητών πυρκαγιών στα

δάση (Grogan et al., 2003). Η αφυδροξυλίωση του γκαϊτίτη σε αιματίτη συμβαίνει μέσω ελάχιστων τροποποιήσεων στη δομή του γκαϊτίτη που διατηρεί τα στρώματα ανιόντων. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η αφυδροξυλίωση του γκαϊτίτη σε ένα καλά κρυσταλλωμένο αιματίτη μπορεί να περιλαμβάνει μία ή δύο ενδιάμεσες φάσεις του αιματίτη (Wolska and Schwertmann, 1989; Wells, 1998). Η πρώτη φάση είναι γνωστή σαν "πρωτοαιματίτη" (protohematite) (Wolska and Schwertmann, 1989; Wells, 1998; Gualtieri and Venturelli, 1999; Perrier et al., 2006) και σχηματίζεται κατά την θέρμανση μεταξύ 250°C - 400°C, και για περαιτέρω θέρμανση πάνω από 430°C σχηματίζεται μια δεύτερη ενδιάμεση φάση, του "υδροαιματίτη" (hydrohematite). Με θέρμανση στους 800°C ο "υδροαιματίτης" μεταμορφώνεται σε ένα καλά κρυσταλλωμένο αιματίτη. Ο Wells (1998) εξήγαγε μια εξίσωση που περιγράφει την διαδοχική διαδικασία:



Πολυάριθμες εργαστηριακές μελέτες έχουν γίνει για την αφυδροξυλίωση τόσο του γκαϊτίτη όσο και των οξυ-υδροξειδίων του αργιλίου (De Faria and Lopes, 2007; Landers and Gilkes, 2007; Rocha et al., 1990; Ruan et al., 2002). Ο γκιμπσίτης αφυδροξυλιώνεται περίπου στους 200°C παράγοντας ένα μίγμα βαιμίτη και άμορφης αλουμίνας (Rooksby, 1972). Στοιχεία από αναλύσεις TGA (Thermogravimetric Analysis) και DTA (Differential Thermal Analysis) για το γκιμπσίτη δείχνουν μια ισχυρή ενδόθερμη κορυφή στους 300°C (Pereira et al., 2009), η οποία οφείλεται στην αφυδροξυλίωσή του. Μια μικρότερη ενδόθερμη κορυφή στους 530°C σχετίζεται με την αφυδροξυλίωση του βαιμίτη (MacKenzie, 1957) ενώ το διάσπορο μετατρέπεται μέσω αφυδροξυλίωσης, σε θερμοκρασία πάνω από 400°C, σε άμορφη αλουμίνα με πιθανή ενδιάμεση φάση το α' -Al₂O₃ (Carim et al., 1997).

Γενικά, η προσρόφηση του αρσενικού σε οξείδια του αργιλίου και του σιδήρου περιλαμβάνει:

1) επιφανειακή συμπλοκοποίηση (ανταλλαγή υποκατάστασης-ενδοσφαιρική δημιουργία συμπλόκου) κατά την οποία το ιόν μπορεί να δημιουργήσει ένα ενδοσφαιρικό σύμπλοκο (χημική παγίδα) (Partey et al., 2009) ή ένα εξωσφαιρικό σύμπλοκο ή να βρίσκεται σε σμήνος διάχυσης (Sposito, 1989)

2) ιοντική ανταλλαγή (ασθενής ιοντική έλξη στο στρώμα έκχυσης) και

3) επιφανειακή καθίζηση. Αυτή περιγράφεται συνήθως από πρότυπα ισοθέρμων που βασίζονται σε απλά μοντέλα (ισόθερμες των Linear, Langmuir, Freundlich).

Τέλος, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων μπορεί να επηρεάσει την προσρόφηση του αρσενικού. Ειδικότερα, τα φωσφορικά και το As(V) έχουν παρόμοια γεωχημική συμπεριφορά και γι αυτό το λόγο τα δύο αυτά ιόντα ανταγωνίζονται για τις θέσεις της ρόφησης (Hingston et al., 1971; Livesey and Huang, 1981; Manning and Goldberg, 1996). Οξυανιόντα όπως το φωσφορικό, επίσης, μπορεί να ανταγωνίζονται για θέσεις ρόφησης. Για παράδειγμα, ο Robertson (1989) πρότεινε ότι η συσχέτιση του αρσενικού με οξυανιόντα μολυβδαινίου, σεληνίου και βαναδίου σε υπόγεια ύδατα των Νοτιοδυτικών Ηνωμένων Πολιτειών μπορεί να αποτελούν ένδειξη για την ανταγωνιστική προσρόφηση μεταξύ αυτών των οξυανιόντων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Γενικά

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται η διαδικασία των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του ΕΚΠΑ και οι αναλύσεις για τον καθορισμό των φυσικών και γεωχημικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων. Τα αναλυτικά αποτελέσματα των μετρήσεων που έγιναν κατά το χρονικό διάστημα 10-12-2013 έως 4-03-2014 παρουσιάζονται στα Παραρτήματα 1-4.

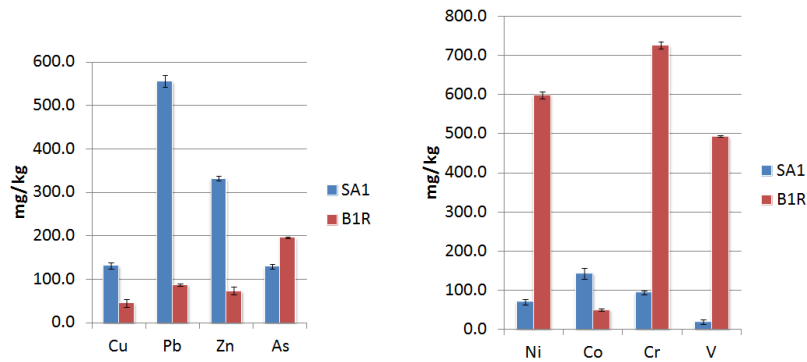
3.2 Περιγραφή υλικών του πειράματος

3.2.1 Εδαφικό υλικό

Το δείγμα του επιφανειακού εδάφους (βάθους 0-10 cm), που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα, προέρχεται από δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Οκτώβριο του 2012 σε ακαλλιέργητη έκταση εμβαδού 100x200m, στα περιθώρια της κατοικημένης περιοχής του Στρατωνίου (πλησίον Ρέματος Καρβουνόσκαλας), η οποία βρίσκεται εντός της μεταλλευτικής περιοχής του Στρατωνίου Χαλκιδικής. Το εδαφικό αυτό δείγμα με κωδικό (SA1) είχε ήδη τυποποιηθεί σε προηγούμενη έρευνα του Εργαστηρίου Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας δηλαδή είχε υποστεί ξήρανση, αποσβόλωση, κοσκίνισμα (< 2 mm) και ομογενοποίηση με μηχανικό τρόπο.

3.2.2 Πρόσθετο βωξιτικό υλικό για σταθεροποίηση δυνητικά τοξικών στοιχείων στο έδαφος και κωδικοί των δειγμάτων

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για ανάμιξη με το έδαφος στην παρούσα εργασία είναι ελληνικός διασπορικός βωξίτης ο οποίος παράγεται από την εταιρεία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. Οι ολικές συγκεντρώσεις των στοιχείων ενδιαφέροντος στο έδαφος (As, Pb, Zn, Cu) καθώς και των ιχνοστοιχείων τα οποία εμπλουτίζονται στον βωξίτη (Ni, Co, Cr, V) μετρήθηκαν στα αρχικά υλικά πριν την ανάμιξη μετά από πλήρη διαλυτοποίηση (Εικόνα 3.1). Παρατηρείται ότι ο αρχικός βωξίτης περιέχει αυξημένη συγκέντρωση As. Ωστόσο κατά τις δοκιμές εκλεκτικών εκπλύσεων των δύο υλικών με ασθενή αντιδραστήρια φαίνεται ότι ενώ το As του εδάφους απελευθερώνεται σχετικά εύκολα, δεν συμβαίνει το ίδιο στο As του βωξιτικού υλικού (Πίνακας 3.1).



Εικόνα 3.1. Ολικές συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων στο διασπορικό βωξιτικό (κόκκινες στήλες) υλικό και το εδαφικό δείγμα (μπλέ στήλες) που αναμίχθηκαν.

Sample	Water leachable	Spec. adsorbed	Reducible	Oxidizable	Total
SA1	203	239	4965	116000	132000
B1R		<100	200	131000	196000
B1CH		156	<100	28300	

Πίνακας 3.1. Συγκεντρώσεις As (μg/kg) σε εκχυλίσιμα κλάσματα του εδαφικού δείγματος (SA1), του αρχικού βωξιτικού υλικού (B1R) και του θερμικά κατεργασμένου βωξίτη στους 450 °C (B1CH).

Ποσότητα 2 kg του υλικού σε μορφή πούδρας (κοκκομετρίας < 50μm) παραδόθηκε με κωδικό B1R στο Εργαστήριο. Το αρχικό υλικό τροποποιήθηκε με θέρμανση του βωξίτη (B1R) στους 350°C για 4 ώρες για να δημιουργηθεί το δείγμα B1CM το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την ανάμιξη με το εδαφικό δείγμα. Επίσης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρασκευάστηκαν τα εξής βωξιτικά δείγματα για τη μελέτη των ιδιοτήτων τους:

- B1R-HYD: με ανάδευση και διαβροχή κάθε βδομάδα για ένα μήνα του δείγματος B1R,
- B1CM.HYD: με ανάδευση και διαβροχή κάθε βδομάδα για ένα μήνα του δείγματος B1CM

Για συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν επίσης τα εξής έτοιμα δείγματα τα οποία είχαν παρασκευαστεί στο εργαστήριο σε προηγούμενη, δοκιμαστική φάση της έρευνας:

- B1R7: έδαφος (SA) με 7% ποσοστό ανάμιξης βωξίτη B1R
- B2R7: έδαφος (SA) με 7% ποσοστό ανάμιξης βωξίτη B2R (κοκκομετρίας 50μm -1mm, λειοτριβημένου σε κοκκομετρία ανάλογη του δείγματος B1R)

- B1CL7: έδαφος (SA) με 7% ποσοστό ανάμιξης βωξίτη (B1R) θερμικώς κατεργασμένου στους 105°C
- B1CH7: έδαφος (SA) με 7% ποσοστό ανάμιξης βωξίτη (B1R) θερμικώς κατεργασμένου στους 450°C

3.3 Παρασκευή εργαστηριακών δοκιμίων

Η πειραματική διαδικασία ξεκίνησε με θέρμανση κατάλληλης ποσότητας βωξίτη σε θερμοκρασία 350°C σε εργαστηριακό φούρνο πύρωσης για 4 ώρες. Κατόπιν, σε κάθε ένα από 6 πλαστικά δοχεία διαστάσεων 40x15x25 cm τοποθετήθηκαν 1000g εδαφικού δείγματος (SA) και αναμείχθηκαν με διάφορες ποσότητες βωξίτη (0, 10, 20, 40, 50, 70 g) για να δημιουργηθούν τα δοκίμια BA0, BA1, BA2, BA4, BA5, BA7 με ποσοστά ανάμιξης βωξίτη 0%, 1%, 2%, 4%, 5% και 7% αντίστοιχα. Το δοκίμιο BA0 (ρυπασμένο έδαφος χωρίς βωξίτη) λειτούργησε ως δοκίμιο ελέγχου. Η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε εν ξηρό και αφού διασφαλίστηκε καλή ομογενοποίηση των υλικών ακολούθησε διαβροχή με αργή προσθήκη απεσταγμένου νερού (περίπου 350 ml σε κάθε δοχείο) και καλή ανάδευση χειρονακτικά επί 5 λεπτά μέχρι να επιτευχθεί κορεσμός του εδαφικού υλικού σε νερό. Τα δοκίμια παρέμειναν στο χώρο του εργαστηρίου σε θερμοκρασία 16±3°C για τέσσερις εβδομάδες. Κατά το διάστημα αυτό και με συχνότητα μία φορά την εβδομάδα η διαδικασία της διαβροχής και ανάδευσης επαναλαμβανόταν (4 κύκλοι διαβροχής) ώστε να διασφαλιστεί η διατήρηση του εδαφικού διαλύματος και η αλληλεπίδρασή του με τη στερεά φάση.

3.4 Αναλυτικές μέθοδοι

Οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν κατά τη διάρκεια της έρευνας συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1. και περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

		Διαλύματα έκπλυσης				Στερεά			
		Προσδιορισμός pH-TDS- αγωγιμότητας	Τελική έκπλυση Συγκέντρωση SO ₄ ⁻² και Cr(VI)	Τελική έκπλυση		Ορυκτολογική ανάλυση		Θερμική ανάλυση	Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας
				TCLP	EN124571-4	XRD	SEM		BET
<u>Εδαφικά δείγματα με βωξίτη</u>	<i>BA0,BA1,BA2, BA4,BA5,BA7</i>	*	*	*	*				
	<i>B1R7 B2R7 B1CL7 B1CH7</i>	*		*					*
<u>Βωξίτης</u>	<i>B1CM B1R-HYD B1CM-HYD</i>					*	*	*	

Πίνακας 3.2: Παρουσίαση των μεθόδων που εφαρμόστηκαν στα μίκτα εδαφικά και βωξιτικά δείγματα με τους αντίστοιχους κωδικούς.

3.4.1 Μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων

Οι μετρήσεις του pH πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρικό πεχάμετρο τύπου Jenway 3040 Ion Analyser και των ολικών στερεών (TDS) και αγωγιμότητας (conductivity) στο conductivity meter HACH μία φορά τη βδομάδα για κάθε έναν από τους τέσσερις κύκλους διαβροχής στα 6 δείγματα με τα διαφορετικά ποσοστά βωξίτη, καθώς και στα υπο-δείγματα των εκχυλισμάτων που προέκυψαν από τις μεθόδους διαλυτοποίησης που θα περιγραφούν στη συνέχεια.

Για τις μετρήσεις των στερεών δειγμάτων ζυγίστηκαν 15g εδάφους σε ποτήρι ζέσεως των 50ml και προστέθηκαν 15ml απιονισμένου νερού. Κατόπιν αναδεύτηκαν χειροκίνητα και τοποθετήθηκαν στη δονούμενη τράπεζα για 15' στους 200 κύκλους/λεπτό. Η βαθμονόμηση του πεχαμέτρου έγινε με χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων με pH 4.0 και 7.0 ανά δέκα δείγματα. Στη συνέχεια παρέμειναν σε ηρεμία για 30' μέχρι να καθιζήσει το έδαφος που βρίσκεται εν αιωρήσει.

Επίσης, στα εκχυλίσματα που προέκυψαν από την τελική έκπλυση με απεσταγμένο νερό (EN 12457/4) μετρήθηκαν τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}) και το εξασθενές χρώμιο Cr[VI] με το όργανο HACH DR-4000U Spectrophotometer και τις μεθόδους SulfaVer4 (Cat 12065-99) και ChromaVer3 (Cat 12710-99), αντίστοιχα.

3.4.2 Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός

Για την διερεύνηση της αρχικής ορυκτολογικής σύστασης του βωξίτη και των μεταβολών φάσης που λαμβάνουν χώρα στον με θέρμανση στους 350°C πριν και μετά την διαβροχή με απιονισμένο νερό μία φορά τη βδομάδα για ένα μήνα έγιναν μετρήσεις με τις μεθόδους της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X σκόνης (XRD) και με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με μικροαναλυτή διασποράς ενέργειας (SEM-EDS).

α) Μέθοδος Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X (XRD)

Η μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης των κονιοποιημένων δειγμάτων του βωξίτη προκειμένου να επιτευχθεί η ορυκτολογική ταυτοποίηση των συστατικών τους, πραγματοποιήθηκε με περιθλασίμετρο ακτίνων X (X-Ray Diffractometer) Siemens D500 με λυχνία Cu και μονοχρωμάτορα γραφίτη. Η αποτίμηση (ορυκτολογική ταυτοποίηση) των διαγραμμάτων περίθλασης που προέκυψαν, έγινε με τη χρήση του προγράμματος EVA 2.2. Οι πειραματικές συνθήκες ήταν:

Λυχνία : χαλκού

Φίλτρο : νικελίου με μονοχρωμάτορα

Συνθήκες λειτουργίας : 40KV – 40 mA

Βήμα : 0.04 degree

Time/Step : 1 min/1 degree

Συνολικά, παρασκευάστηκαν 4 διπλά κονιοποιημένα δείγματα τα οποία αντιστοιχούν σε δείγματα βωξίτη χωρίς εδαφικό υλικό. Τα δύο δείγματα από αυτά αντιστοιχούν σε βωξίτη πριν και μετά τη θέρμανση στους 350°C και τα υπόλοιπα αποτελούν τα ίδια δείγματα μετά από διαβροχή με απιονισμένο νερό. Η ανάλυση αυτή έχει σκοπό να εντοπιστούν οι διαφορές μεταξύ των ορυκτολογικών φάσεων που προκαλεί η επίδραση της θερμοκρασίας και του νερού στο βωξίτη.

β) Μέθοδος ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με μικροαναλυτή διασποράς ενέργειας (SEM-EDS).

Για τις μικροαναλύσεις χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS) τύπου Jeol JSM 5600 εξοπλισμένο με μικροαναλυτή Oxford ISIS 300 με συνθήκες λειτουργίας:

Beam diameter <2 μm

Beam current 0.5 nA

Accelerating voltage 20 Kv

Analysis live time 80 sec

Εξετάστηκαν συνολικά τρία επιχρυσωμένα παρασκευάσματα ελεύθερων κόκκων βωξίτη και ένα φίλτρο διήθησης (με ηθμό πόρου 0,45μm) που προέκυψε από τη διήθηση στην έκπλυση με νερό σε υπο-δείγμα με ποσοστό ανάμιξης βωξίτη 7% .

3.4.3 Θερμική ανάλυση

Στα εργαστήρια της εταιρείας S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. πραγματοποιήθηκε θερμική ανάλυση με τη μέθοδο Θερμικής Βαρυτομετρικής (TG) και Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA) στη συσκευή Setaram TG-DTA σε θερμοκρασία 100-700°C, με ρυθμό 5°C /min σε αδρανή ατμόσφαιρα N₂. Στην ανάλυση αυτή εξετάστηκαν τρία δείγματα βωξίτη με κωδικούς B1CM, B1R-HYD και B1CM-HYD προκειμένου να διερευνηθούν οι μεταβολές φάσης που λαμβάνουν χώρα με την αύξηση της θερμοκρασίας.

3.5 Παρασκευή Διαλυμάτων και Χημικές Αναλύσεις Εδαφικών Δειγμάτων

Ο πρωταρχικός στόχος της επεξεργασίας του εδάφους με μεθόδους σταθεροποίησης είναι η μείωση της κινητικότητας των ρύπων. Για να προσδιοριστεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου στερεοποίησης / σταθεροποίησης εφαρμόζονται διάφορα είδη δοκιμών που εξαρτώνται κάθε φορά από την κατεργασία που πραγματοποιείται, όπως είναι οι δοκιμές εκχυλισιμότητας που παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την εκχυλισιμότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου (Single extraction tests), η δοκιμή US-EPA TCLP (US EPA, 2008) και το Ευρωπαϊκό πρότυπο 12457/1-4, που περιλαμβάνουν την ισορροπία του εξεταζόμενου στερεού υλικού με ένα διάλυμα εκχύλισης σε συγκεκριμένη αναλογία στερεού-υγρού, θερμοκρασία και χρόνο επαφής και εφαρμόζονται για την εκτίμηση των ιδιοτήτων εκχυλισιμότητας κοκκωδών απορριμμάτων και ιλύων.

Στο εργαστήριο, αρχικά, εφαρμόστηκε η δοκιμή συμμόρφωσης (EN 12457/1-4) για αποστράγγιση αποβλήτων υλικών κοκκώδους μορφής και ιλύων με μέγεθος κόκκων < 4 mm, η αρχή του οποίου βασίζεται στην υπόθεση ότι έχει επιτευχθεί η ισορροπία μεταξύ των υγρών και στερεών φάσεων κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Η δεύτερη μέθοδος εκτελέστηκε σύμφωνα με τις απαιτήσεις της πρότυπης δοκιμής τοξικότητας TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) (USEPA, 1992). Η διαδικασία της μεθόδου TCLP είναι σχεδιασμένη για τον προσδιορισμό της κινητικότητας των οργανικών και ανόργανων ρύπων που υπάρχουν σε υγρά, στερεά και πολυφασικά απόβλητα.

3.5.1 Μέθοδος εκχύλισης I: έκπλυση με απεσταγμένο νερό βάσει του προτύπου EN 124571-4

Μετά την πάροδο των τεσσάρων εβδομάδων από κάθε δοκίμιο ελήφθησαν τρία δείγματα, δηλαδή συνολικά 18 δείγματα τα οποία υποβλήθηκαν στη δοκιμή έκπλυσης ενός σταδίου σε μια αναλογία υγρού προς στερεό (L/S) = 10 l/kg, σύμφωνα το πρότυπο EN 12457/4.

Η δοκιμή περιλαμβάνει την προσβολή υλικού ισοδύναμου ξηρού βάρους $0,090 \pm 0,005$ kg σε γυάλινη ή πλαστική φιάλη (HDPE, πολυπροπυλένιο) χωρητικότητας 1000 ml με την απαιτούμενη ποσότητα απιονισμένου νερού ($5 < \text{pH} < 7,5$, αγωγιμότητα $< 0,5$ mS/cm) ώστε ο τελικός λόγος υγρού:στερεού να ανέρχεται σε 10 l/kg.

Για να προσδιοριστεί η αναλογία περιεκτικότητας του ξηρού υλικού (dry matter content ratio) και της υγρασίας (moisture content ratio), ζυγίστηκαν περίπου 10g (M_w) δείγματος,

τοποθετήθηκαν στο φούρνο για 24h στους 105°C και ζυγίστηκαν εκ νέου (M_D) πριν από κάθε έκπλυση. Οι ποσοστιαίες αναλογίες υπολογίστηκαν με βάση τους τύπους:

$$DR = 100 \times M_D/M_W \quad [3.1] \quad \text{και} \quad MC = 100 \times (M_W - M_D)/M_D \quad [3.2]$$

όπου,

DR= αναλογία περιεκτικότητας του ξηρού υλικού (%)

M_D = η μάζα του ξηρού κλάσματος (kg)

M_W = η μάζα του μη ξηρού κλάσματος (kg)

MC= αναλογία περιεκτικότητας της υγρασίας (%)

Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι ποσότητες των δειγμάτων και του απεσταγμένου νερού που χρησιμοποιήθηκαν στην έκπλυση σύμφωνα με τους τύπους:

$$M_W = 100 \times M_D/DR \quad [3.3] \quad \text{και} \quad L = (10 - MC/100) \times M_D \quad [3.4]$$

όπου DR (%) η περιεκτικότητα που υπολογίστηκε από τον τύπο [3.1], M_D η ολική μάζα που αντιστοιχεί σε 0,090 kg \pm 0,005 kg της μάζας του ξηρού M_D σε kg, M_W η μάζα των δειγμάτων για έκπλυση σε kg και L ο όγκος του απεσταγμένου νερού της έκπλυσης σε ml. Οι τιμές που υπολογίστηκαν από τους παραπάνω τύπους παρουσιάζονται στο Παράρτημα 2β.

Κατόπιν τα δείγματα προετοιμάστηκαν για έκπλυση σε φυάλες του 1lt και τοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα για 24h στους 10 κύκλους/λεπτό γιατί σε αυτό το διάστημα θεωρείται ότι επέρχεται ισορροπία μεταξύ της υγρής και στερεάς φάσης. Ακολούθησε φυγοκέντριση για 45-60' και διήθηση σε ηθμό πόρου 0,45 μ m. Αφού μετρήθηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι (Παράρτημα 2α), προετοιμάστηκαν υπο-δείγματα όγκου 50 ml του εκπλύματος τα οποία οξυνίστηκαν με 3 σταγόνες πυκνού HNO_3 και στάλθηκαν στα αναλυτικά εργαστήρια ACME Analytical Labs στον Καναδά για μετρήσεις κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των δοκιμών EN 12457, η εκχυλισιμότητα των στοιχείων από τα εξεταζόμενα δείγματα εκφράστηκε σε μ g/kg ξηρού δείγματος, η οποία υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη το λόγο υγρής προς στερεά φάση που είναι 10 l/kg.

3.5.2 Μέθοδος εκχύλισης II: TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure)

Η δοκιμή US EPA Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP) είναι μία θεσμοθετημένη δοκιμή που έχει υιοθετηθεί από την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (US EPA) ως αντικατάσταση της δοκιμής τοξικότητας (EP toxicity test) για την κατηγοριοποίηση των υλικών σε επικίνδυνα και μη επικίνδυνα. Καθώς η δοκιμή προσομοιάζει την εκχύλιση σε

χώρους υγειονομικής ταφής, περιλαμβάνει την εκχύλιση ενός δείγματος είτε με διάλυμα οξικού οξέος ($\text{pH} = 2.88$) είτε με ένα ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος/NaOH ($\text{pH} = 5$), για 18 ώρες σε αναλογία Υγρού/Στερεού (Υ/Σ) ίση με 20 l/kg. Η επιλογή μεταξύ των δύο εκχυλιστικών μέσων εξαρτάται από την αλκαλικότητα του υλικού: πολύ αλκαλικά υλικά εκχυλίζονται με το πρώτο διάλυμα, ενώ τα υπόλοιπα υλικά εκχυλίζονται με το δεύτερο. Γενικά, η τιμή του pH του προκύπτοντος διαλύματος μετά την επαφή θα πρέπει να είναι περίπου 5, όμως για ισχυρά αλκαλικά υλικά η τιμή του pH μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 5 και 12, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα διαφοροποιήσεις στα αποτελέσματα όσον αφορά τα συστατικά, η διαλυτότητα των οποίων είναι ισχυρά εξαρτώμενη από την τιμή του pH (Van der Sloot, 1997).

Η μέθοδος TCLP εφαρμόστηκε σε 2 δείγματα που ελήφθησαν από κάθε δοκίμιο μετά την πάροδο των τεσσάρων εβδομάδων (συνολικά 8 δείγματα). Στην TCLP υποβλήθηκαν επίσης 2 τυφλά δείγματα τα οποία περιείχαν μόνο το αντιδραστήριο για τον αποκλεισμό μόλυνσης. Τα εκχυλίσματα στάλθηκαν από την εταιρεία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. για χημικές αναλύσεις με ICP-MS σε συνεργαζόμενο εργαστήριο στη Γερμανία για να προσδιοριστούν συνολικά 12 χημικά στοιχεία.

Για τον προσδιορισμό του εκχυλιστικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκε η εξής διαδικασία:

Σε φιάλη των 500 ml προστέθηκαν 5g δείγματος και 96,5 ml απιονισμένου νερού και τοποθετήθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα για 5'. Εφόσον το pH του διαλύματος που μετρήθηκε ήταν >5 , προστέθηκαν 3,5ml 1N HCl, έγινε σύντομη ανάδευση και το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι τους 50°C (παρέμεινε σε αυτή τη θερμοκρασία για 10'). Το pH μετρήθηκε εκ νέου και επειδή ήταν <5 προετοιμάστηκε το αντίστοιχο εκχυλιστικό υγρό (extraction fluid # 1). Η παραπάνω διαδικασία έγινε για τα δείγματα BA0 και BA7.

Για την παρασκευή του εκχυλιστικού μέσου σε ογκομετρική φιάλη που περιείχε 500ml απιονισμένου νερού προστέθηκαν με πιπέτα 5,7ml οξικού οξέος (CH_3COOH) και 64,3ml 1N NaOH (αραίωση 40gr NaOH σε 1lt απιονισμένου νερού) και αραιώθηκαν σε όγκο του 1lt. Όταν παρασκευάστηκε το διάλυμα έγινε έλεγχος ώστε το pH να είναι 4.93 ± 0.05 .

Στη συνέχεια έγινε αποσβόλωση των δειγμάτων και προστέθηκαν 5gr δείγματος και 100ml αντιδραστηρίου σε πλαστικές φιάλες των 500ml οι οποίες τοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα στους 20 κύκλους/λεπτό για 18h. Μετά την έκπλυση παρέμειναν τα δείγματα σε ηρεμία για 30' και έγινε διήθηση. Αφού μετρήθηκαν οι χημικοί παράμετροι (Παράρτημα 3α), προετοιμάστηκαν

υπο-δείγματα όγκου 50 ml του εκπλύματος τα οποία οξυνίστηκαν με 3 σταγόνες πυκνού HNO_3 και στάλθηκαν για χημική ανάλυση.

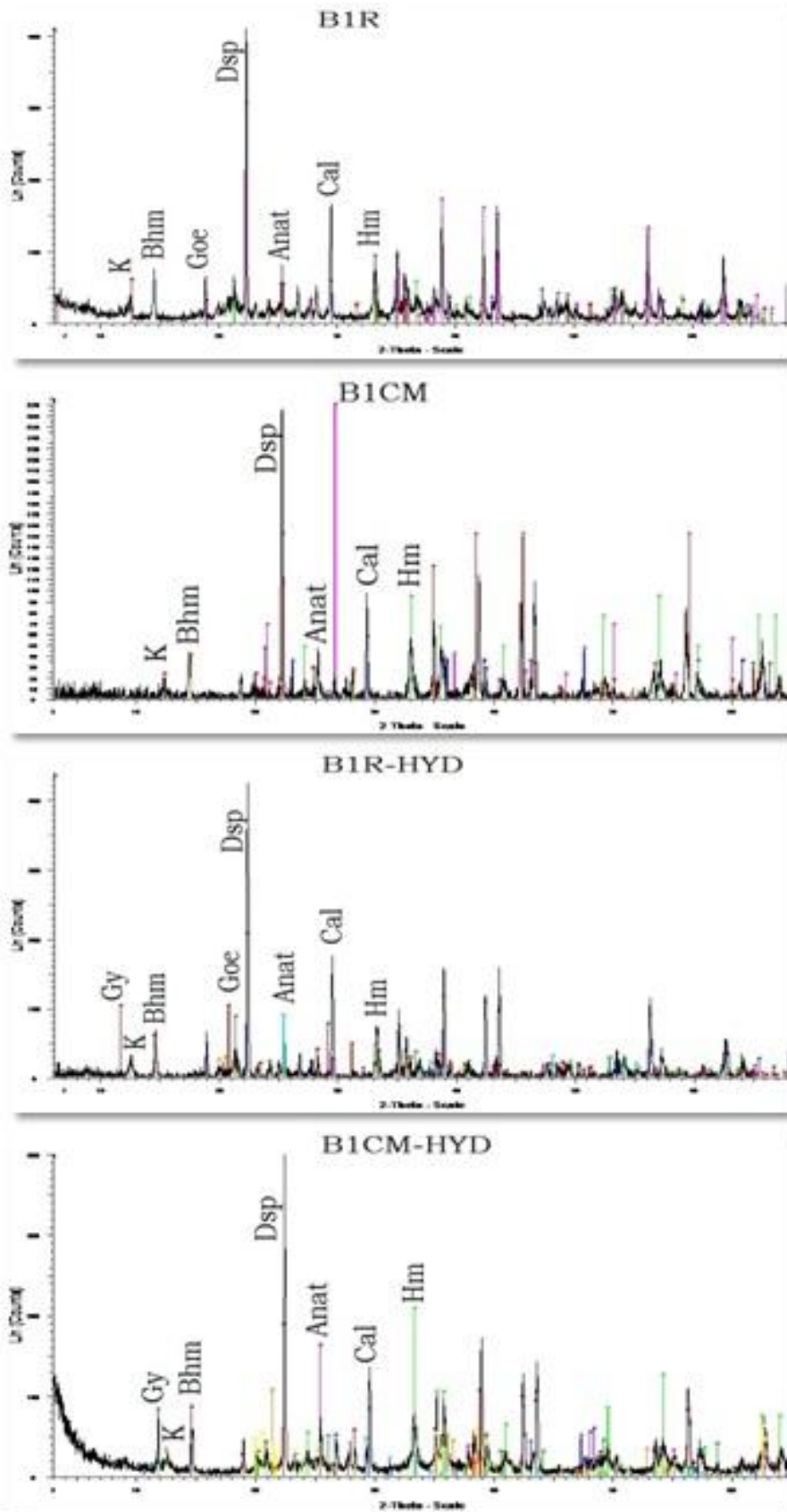
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Χαρακτηρισμός βωξιτικού υλικού

4.1.1. Αποτελέσματα ορυκτολογικού προσδιορισμού με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ σκόνης (XRD)

Για την ορυκτολογικό χαρακτηρισμό του βωξίτη εξετάστηκαν συνολικά 4 δείγματα εκ των οποίων τα δύο αντιστοιχούν στο βωξίτη με κωδικό B1R και στο ίδιο δείγμα μετά από θέρμανση στους 350°C (B1CM) και τα υπόλοιπα δύο δείγματα αντιστοιχούν στα δείγματα του βωξίτη μετά από 4 κύκλους διαβροχής (B1R-HYD και B1CM-HYD) όπως αναφέρθηκε στο 3^ο κεφάλαιο.

Η διερεύνηση με XRD έδειξε ότι οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις στο δείγμα B1R του βωξίτη είναι τα δύο κοινά πολύμορφα (AlOOH) διάσπορο και βαιμίτης, το τυπικό οξείδιο του Fe(III) και το οξυ-υδροξείδιο του σιδήρου αιματίτης και γκαιτίτης, το πολύμορφο TiO₂ ανατάσης, ο ασβεστίτης και καολινίτης (Εικ.4.1). Η διαφορά του ακατέργαστου βωξίτη με τον θερμικά κατεργασμένο στους 350°C (B1CM) είναι ότι στο δεύτερο δεν εμφανίζεται το ορυκτό γκαιτίτης [FeO(OH)] και η κορυφή του διασπόρου (α -AlOOH) μειώνεται αισθητά μετά τη θέρμανση. Στα διαβρεγμένα δείγματα (B1R-HYD και B1CM-HYD) η στερεή σύσταση είναι ίδια με αυτή των δειγμάτων που δεν έχουν εμποτιστεί με νερό, με μοναδική διαφορά ότι στα διαβρεγμένα δείγματα εμφανίζεται η γύψος (CaSO₄·2H₂O). Παρατηρείται επίσης ότι, μετά τους 4 κύκλους διαβροχής στο βωξίτη, ο γκαιτίτης δεν εμφανίζεται εκ νέου στο θερμασμένο δείγμα (B1CM-HYD).

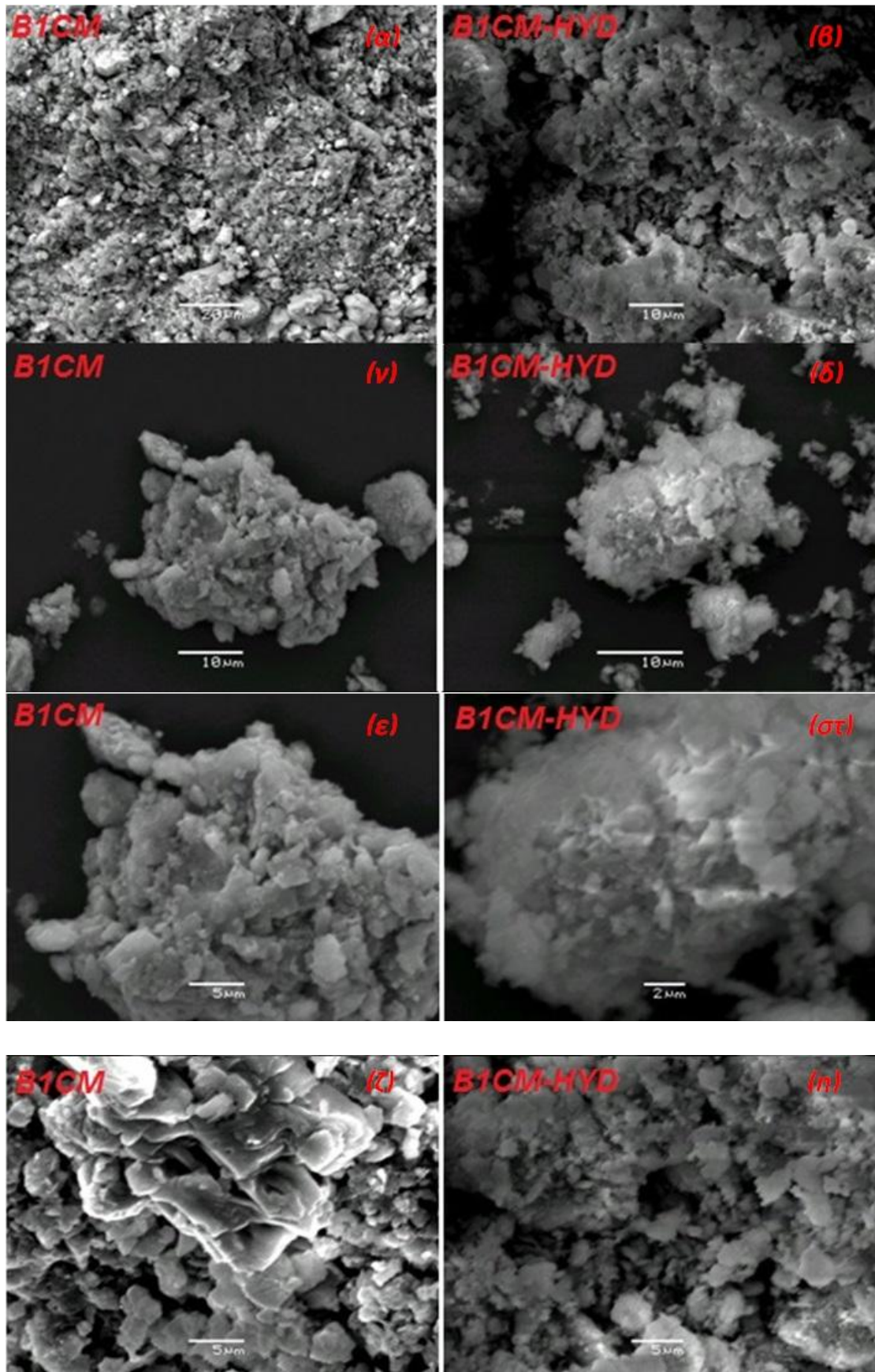


Εικόνα 4.1: Φάσματα ανάλυσης XRD των βωξιτικών δειγμάτων (B1R, B1CM, B1R-HYD, B1CM-HYD (Gy=γύψος, K=καολινίτης, Bhm=βαιμίτης, Dsp=διάσπορο, Anat=ανατάσης, Cal=ασβεστίτης, Hm=αιματίτης, Goe=γκαιίτης)

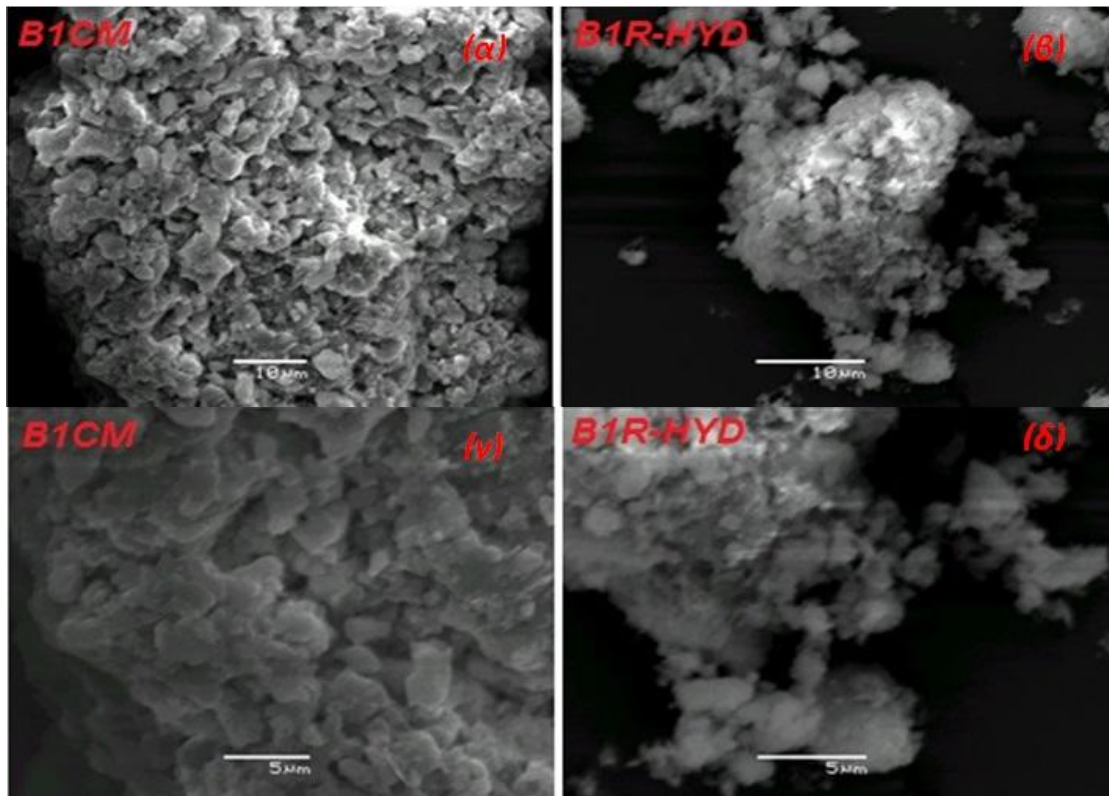
4.1.2. Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM-EDS)

Από τη μελέτη των βωξιτικών δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρατηρήθηκαν διαφορές ως προς τη δομή της ελεύθερης επιφάνειας μεταξύ των διαβρεγμένων και μη δειγμάτων σε κλίμακα από 2-20 μm .

Σε κλίμακα 10-20 μm (Εικ.4.2 α-δ) τα όρια των κόκκων στο βωξίτη που δεν έχει υποστεί διαβροχή (Εικ.4.2 α,γ) είναι πιο διακριτά σε σχέση με αυτά στο διαβρεγμένο βωξίτη (Εικ.4.2 β,δ). Στα δείγματα που έχουν υποστεί διαβροχή οι κόκκοι δεν έχουν σαφή όρια και γενικά παρουσιάζουν μια ενιαία δομή, κάτι που φαίνεται και σε μικρότερες κλίμακες 2 – 5 μm (Εικ.4.2 ε-η). Η διαφορά αυτή παρατηρείται ακόμα και στο δείγμα του βωξίτη που δεν έχει θερμανθεί στην Εικ.4.3 (β,δ), διαπιστώνοντας πως η διαβροχή επηρέασε τη μορφολογία της επιφάνειας. Γενικά, το βωξιτικό δείγμα μετά τη θέρμανση στους 350°C παρουσιάζει ακανόνιστη πορώδη δομή, το οποίο αποδίδεται σε δομικές μεταβολές κατά τη θέρμανση, γιατί όπως είναι γνωστό η διαφυγή των πτητικών συστατικών από το βωξίτη κατά την θερμική κατεργασία δημιουργεί κενά στη δομή του (Baral et al., 2007).



Εικόνα 4.2: Φωτογραφίες SEM των δειγμάτων B1CM και B1CM-HYD.

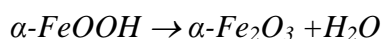


Εικόνα 4.3: Φωτογραφίες SEM των δειγμάτων B1CM και B1CM-HYD.

4.1.3. Αποτελέσματα θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης (TG/DTA)

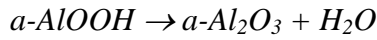
Τα γραφήματα της θερμικής ανάλυσης TG-DTA για τα τρία δείγματα του βωξίτη παρουσιάζονται στις Εικ.4.4-4.8 και οι πίνακες με τις τιμές θερμοκρασιών και ποσοστών απώλειας νερού των αναλύσεων παρουσιάζονται στο Παράρτημα 4.

Στον ενυδατωμένο βωξίτη με κωδικό B1R-HYD εμφανίστηκαν δύο κύριες ενδόθερμες κορυφές. Στην πρώτη ενδόθερμη, ο βωξίτης χάνει 2,27% του βάρους του και η κορυφή του στο DTA είναι σε θερμοκρασία 260°C. Έχει διαπιστωθεί ότι η κορυφή της ενδόθερμης μεταξύ 280-330°C αποδίδεται στην αφυδροξυλίωση του γκαϊτίτη και τη δημιουργία του αιματίτη με ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας μέχρι τους 350°C (Cornell and Schwertmann, 1996, Földvári, 2011, Yusiharni et al., 2012). Η αφυδροξυλίωση πραγματοποιείται λόγω της αντίδρασης:



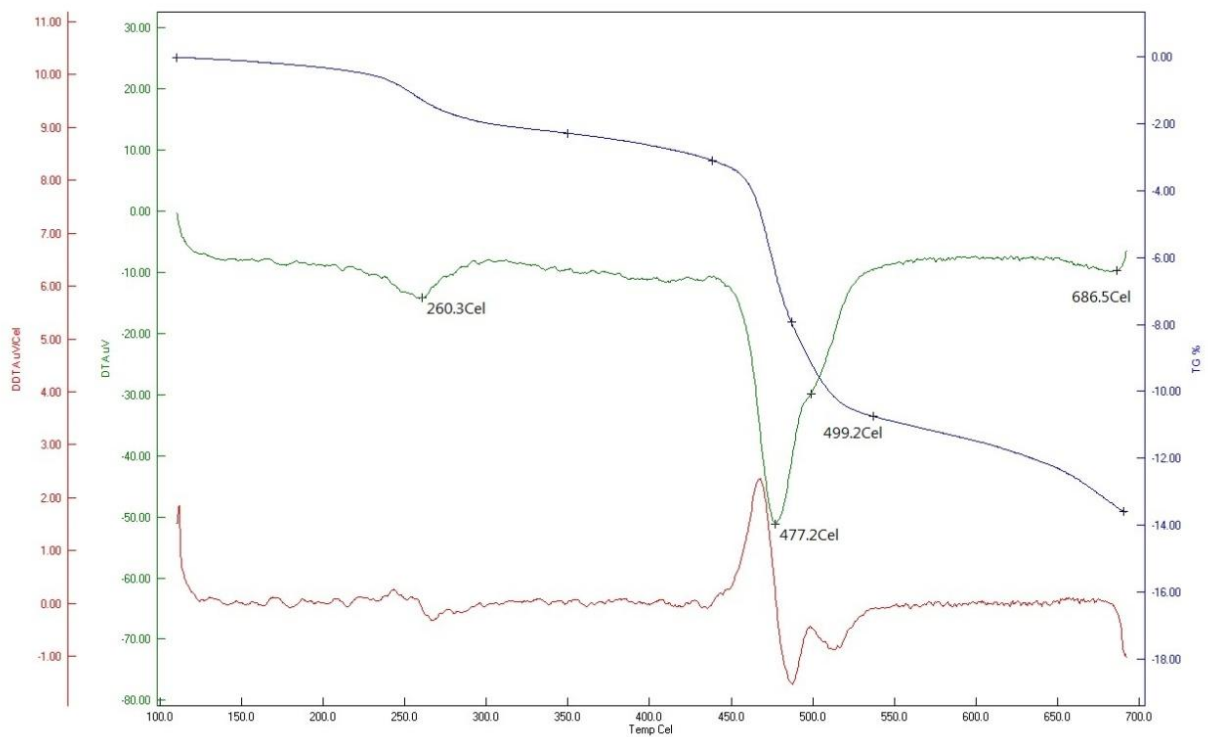
Η δεύτερη απώλεια βάρους ξεκινά στη θερμοκρασία 438,3°C και ο βωξίτης χάνει το μεγαλύτερο ποσοστό βάρους, περίπου 4,84%, μέχρι τους 486,8°C. Το γράφημα του DTA δείχνει μια κορυφή στους 477,2°C και μια δεύτερη μικρότερη ενδόθερμη κορυφή στους 499,2°C χάνοντας περίπου 3% νερό.

Παράλληλα με τις αναλύσεις του XRD, είναι γνωστό (Földvári, 2011) πως σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών, το οποίο εξαρτάται από το βαθμό κρυσταλλικότητας του ορυκτού, το διάσπορο υφίσταται αφυδροξυλίωση σύμφωνα με τη θερμική αντίδραση:

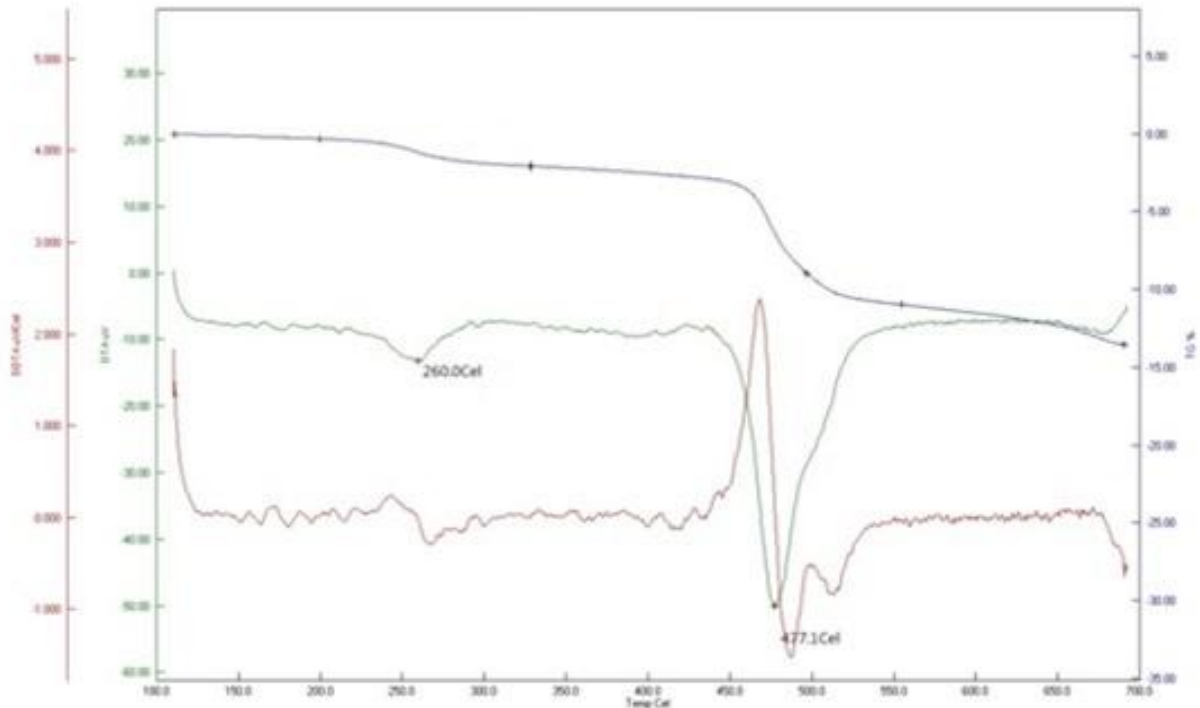


Στο τέλος του διαγράμματος παρατηρείται μια μικρή ενδόθερμη με κορυφή στους 686,5°C. Η κορυφή αυτή, πιθανώς, αντιστοιχεί στον ασβεστίτη, που υπάρχει στο βωξίτη, και η απώλεια βάρους (περίπου 2,84%) οφείλεται στην απελευθέρωση του CO₂ (Liu et al., 2011). Ωστόσο, επειδή η διάσπαση του CaCO₃ σε CaO λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών, περίπου 550-900°C (Wu & Liu, 2012), δε μπορεί να διερευνηθεί περαιτέρω στην περίπτωση αυτή εφόσον η θερμική ανάλυση έγινε μέχρι τους 600°C.

Το δείγμα B1R-HYD έδειξε ομοιότητες με το δείγμα του βωξίτη που έχει θερμανθεί σε θερμοκρασία 105°C (B1CL), όπως φαίνεται στα διαγράμματα στις Εικ.4.4-4.5, στα οποία οι ενδόθερμες κορυφές του γκαϊτίτη και του διασπόρου βρίσκονται στις ίδιες θερμοκρασίες.



Εικόνα 4.4: Θερμοβαρτομετρική καμπύλη του δείγματος B1R-HYD.



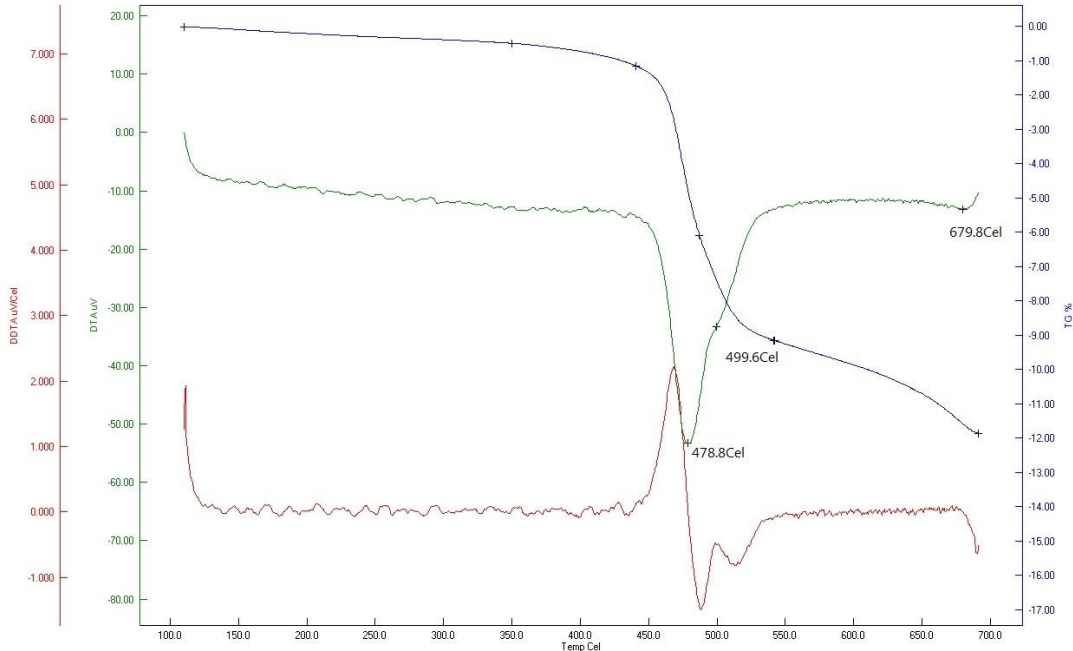
Εικόνα 4.5: Θερμοβαρτομετρική καμπύλη του δείγματος B1CL.

Οι θερμοβαρτομετρικές αναλύσεις για τα επόμενα δύο δείγματα (Εικ.4.6-4.7) που αφορούν τον θερμικά κατεργασμένο βωξίτη στους 350°C πριν και μετά τη διαβροχή δεν έδειξαν διαφορές ως προς τα ποσοστά βάρους που έχασε ο βωξίτης κατά τη θέρμανση και ως προς τις θερμοκρασίες που εμφανίστηκαν οι κορυφές των ενδόθερων αντιδράσεων.

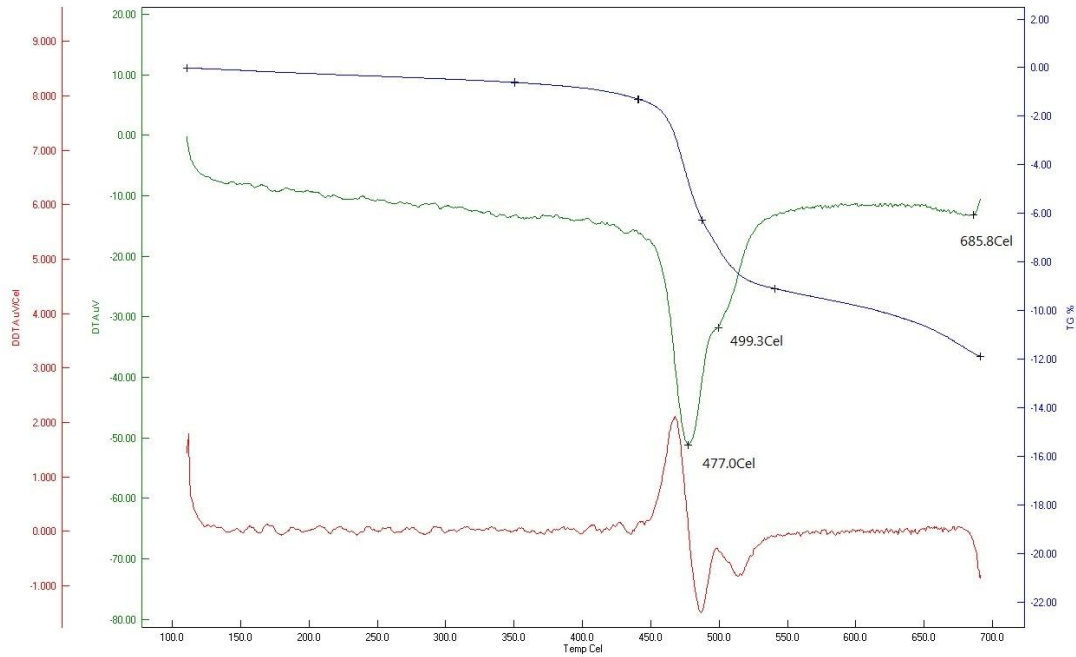
Συγκεκριμένα, η απώλεια βάρους ξεκινά σε θερμοκρασία περίπου 440°C και εμφανίζει δύο κορυφές που αντιστοιχούν στο διάσπορο σε θερμοκρασίες 478°C και 499°C, όπως και στο παραπάνω διάγραμμα. Η διαφορά των δύο διαγραμμάτων σε σχέση με το βωξίτη που δεν έχει υποστεί θέρμανση είναι ότι σε αυτά δεν εμφανίζεται η κορυφή που στο παραπάνω δείγμα αντιστοιχούσε στο ορυκτό του γκαϊτίτη. Αυτό αποδεικνύεται και από τις αναλύσεις του XRD, επομένως το ένυδρο οξείδιο του σιδήρου χάνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 300°C και δεν επανακτάται με τη διαβροχή εφόσον δεν εμφανίστηκε στο δείγμα B1CM-HYD. Σύμφωνα με τους Yusiharni et al. (2012) ο αιματίτης (υδροαιματίτης) που σχηματίζεται στους 350°C περιέχει περίπου 6% υπολειμματικό νερό και κερδίζει μόνο μια μικρή ποσότητα περίπου 2% του πρόσθετου νερού κατά την ενυδάτωση, το οποίο χάνεται σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών σε αντίθεση με την αφυδροξυλίωση του γκαϊτίτη που συμβαίνει στους 280°C. Σε αντίθεση με τις φάσεις του σιδήρου τα υδροξείδια του Al, όπως ο βαιμίτης, ο μπαγιερίτης και ο γκιμπσίτης μπορούν να ανακρυσταλλωθούν κατά τη διαβροχή ενσωματώνοντας ποσοστό πάνω από 10%

νερό στη δομή τους. Επομένως, γίνεται αντιληπτό ότι ο αιματίτης προσλαμβάνει πολύ μικρό ποσοστό νερού και δε μπορεί να σχηματίσει το γκαιίτη κατά την ενυδάτωση ενώ τα υδροξείδια του αργιλίου μπορεί να ανακρυσταλλωθούν.

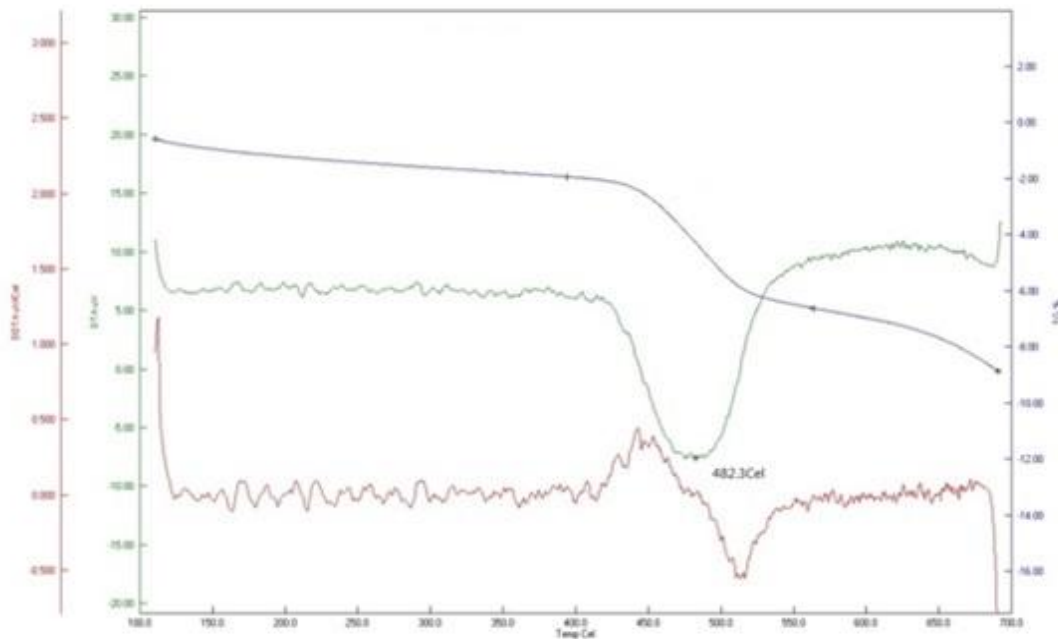
Το δείγμα B1CM (βωξίτης πυρωμένος στους 350 °C) διαφέρει με το δείγμα B1CH, το οποίο έχει κατεργαστεί θερμικά σε θερμοκρασία 450°C, ως προς τη μορφή του γραφήματος και συγκεκριμένα στη θερμοκρασία που ξεκινά η αφυδροξυλίωση του διασπόρου. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα της Εικ.4.8 η διαδικασία αυτή ξεκινά σε θερμοκρασία 393,9°C και ολοκληρώνεται στους 564°C, χάνοντας το ίδιο ποσοστό νερού που είχε χαθεί στο δείγμα B1CM. Στο βωξίτη δηλαδή, που έχει ενεργοποιηθεί σε μεγαλύτερη θερμοκρασία χάνεται το ίδιο ποσοστό βάρους με αυτόν που έχει θερμανθεί στους 350°C, όμως στο δείγμα B1CH συμβαίνει σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών. Η διαδικασία αφυδροξυλίωσης του διασπόρου, λοιπόν, ξεκινά σε μικρότερη θερμοκρασία και ολοκληρώνεται σε μεγαλύτερη απ' ότι στο βωξίτη που έχει θερμανθεί στους 350°C. Επομένως το διάσπορο έχει επηρεαστεί από τη θέρμανση του βωξίτη σε θερμοκρασία μεταξύ 350- 450°C, γι' αυτό δείχνει διαφορετικά διαγράμματα στη θερμική ανάλυση και πιθανόν να έχει μετατραπεί σε άμορφη κατάσταση ακόμα και αν δεν έχει μετατραπεί σε άμορφη αλουμίνα, όπως είναι η ενδιάμεση φάση α' - Al_2O_3 (Carim et al., 1997).



Εικόνα 4.6: Θερμοβαρνομετρική καμπύλη του δείγματος B1CM.



Εικόνα 4.7: Θερμοβαρνομετρική καμπύλη του δείγματος B1CM-HYD.



Εικόνα 4.8: Θερμοβαρνομετρική καμπύλη του δείγματος B1CH.

4.1.4. Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας βωξιτικού υλικού

Η ειδική επιφάνεια των τριών δειγμάτων του βωξίτη (B1CM, B1RCM-HYD, B1R-HYD) μετρήθηκαν από την εταιρεία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. με τη μέθοδο N₂-B.E.T και τα

αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Σε πρόσφατες έρευνες, οι προσροφητές ενεργοποιήθηκαν για τη βελτίωση της προσροφητικής τους ικανότητας, με ενίσχυση της αντιδραστικότητας και της ειδικής επιφάνειας. Επίσης, είναι γνωστό ότι υλικά που περιέχουν ένυδρες ορυκτές φάσεις μπορούν να ενεργοποιηθούν είτε με θέρμανση, η οποία αυξάνει το πορώδες λόγω των δομικών μετατροπών (Mohapatra et al., 2008), είτε με όξινη επεξεργασία (Altundogan et al., 2003; Min et al., 2014; Chang-jun et al., 2007).

Η μεγάλη προσροφητική ικανότητα του βωξίτη μπορεί να εξαρτάται από τη μεγάλη ειδική επιφάνεια που αυξάνεται λόγω θέρμανσης (Mishra et al., 2014; Saroj et al., 2007), το πορώδες και την επιφανειακή μορφολογία, όπως είναι ο βαθμός αφυδροξυλίωσης (Wefers et al., 1987; Fleming, 1990; Fleming et al., 1990). Η θέρμανση του υλικού, που μπορεί να αυξήσει μέχρι και 8 φορές την ειδική επιφάνεια ($86\text{m}^2/\text{g}$ στους 600°C), οφείλεται στην αφυδάτωση των αργιλικών υδροξειδίων, όπως είναι ο βαιμίτης και το διάσπορο και η μετατροπή του γκιμπσίτη σε βαιμίτη ο οποίος έχει μεγαλύτερη επιφάνεια από το γκιμπσίτη. Ωστόσο, σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (μέχρι 1000°C) η επιφάνεια μειώνεται γιατί δημιουργούνται συστατικά όπως το κορούνδιο. Η απώλεια, δηλαδή, των προσροφητικών θέσεων λόγω της αφυδροξυλίωσης των καολίνιτη, γκιμπσίτη και γκαιτίτη αντισταθμίζεται από τη δημιουργία άμορφων φάσεων με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (Altundogan et al., 2003; Ketterings et al. 2002). Ο γκιμπσίτης και τα οξυδροξείδια του σιδήρου αλλάζουν τη δομή του πλέγματος στο βωξίτη λόγω της απελευθέρωσης των μορίων του νερού με αποτέλεσμα να αυξάνεται η επιφάνεια (όπως συμβαίνει κατά την αφυδροξυλίωση του γκαιτίτη). Οι Landers et al. (2009) παρατήρησαν 1,5-2,6 φορές αύξηση της επιφάνειας λόγω της αφυδροξυλίωσης του γκαιτίτη και έδειξαν ανάπτυξη μικροπόρων στο νεοσχηματισμένο OH- αιματίτη. Επίσης, με τη θέρμανση τα μόρια του νερού και μερικά πτητικά συστατικά εξέρχονται από τους πόρους του προσροφητή και προκαλούν αύξηση στην επιφάνεια και ανάπτυξη του πορώδους (Cornell και Schwertmann, 1996).

Στην παρούσα μελέτη, η ειδική επιφάνεια του βωξίτη αυξήθηκε με θέρμανση στους 350°C ($33,3\text{m}^2/\text{g}$). Η τιμή αυτή βρίσκεται μεταξύ των τιμών της επιφάνειας στους βωξίτες που έχουν θερμανθεί στους 105° και 450°C , με 21 και $34\text{m}^2/\text{g}$ αντίστοιχα, δείχνοντας ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση στην ειδική επιφάνεια. Στο δείγμα του βωξίτη που ενυδατώθηκε και δεν κατεργάστηκε θερμικά (*BIR-HYD*), η ειδική επιφάνεια εμφάνισε ασυνήθιστα τη μεγαλύτερη τιμή ($38,3\text{m}^2/\text{g}$) ενώ το δείγμα του θερμασμένου και ενυδατωμένου βωξίτη (*BICM-HYD*) έδειξε τιμή μικρότερη από τον μη ενυδατωμένο (*BICM*). Σύμφωνα με τους *Yusiharni et al.* (2012) η ειδική επιφάνεια του γκαιτίτη σε θερμοκρασίες ($0, 250, 300, 350^\circ\text{C}$) δεν επηρεάζεται συστηματικά από τη διαβροχή, επομένως η θέρμανση είναι ο κύριος παράγοντας

αύξησης της ειδικής επιφάνειας. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι μετρήσεις της παρούσας μελέτης και οι τιμές της επιφάνειας μη κατεργασμένων βωξιτών από προηγούμενες έρευνες οι οποίες πλησιάζουν την τιμή του δείγματος B1CL.

<i>Sample</i>	<i>BET (m²/g)</i>	<i>Περιοχή</i>	<i>Αναφορά</i>
Τιμές μη κατεργασμένου βωξίτη	18,83	National Aluminium Company, Pachpatmali, Koraput, Orissa	Saroj et al., 2007
	19-22	Malay Peninsula and Bandar Baru Bangi	Alshaebi et al. 2010
	11	Seydisehir Aluminium Plant, Konya (Turkey)	Altundogan et al. 2003
B1CL	21	Παρούσα μελέτη	
B1CM	33,3		
B1CH	34		
B1CM-HYD	29,2		
B1R-HYD	38,3		

Πίνακας 4.1: Τιμές επιφάνειας του βωξίτη με τη μέθοδο BET της παρούσας έρευνας και άλλων ακατέργαστων βωξιτών

4.2. Προσδιορισμός φυσικών και ορυκτολογικών χαρακτηριστικών του ρυπασμένου εδαφικού δείγματος των δοκιμίων

Ο χαρακτηρισμός του τυποποιημένου εδαφικού δείγματος με κωδικό SA πραγματοποιήθηκε σε προηγούμενη έρευνα και τα φυσικά χαρακτηριστικά περιελάμβαναν:

- i. Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα και αραιόμετρο (υδραυλική) σύμφωνα με E 105-86 παρ. 7, 8, 9, AASHTO T27 και T86 - 88 και ASTM C136-06.
- ii. Όρια ATTERBERG (όριο υδαρότητας και όριο πλαστικότητας) σύμφωνα με E 105-86 παρ. 5,6 , AASHTO T89 - T90 και ASTM D4318-05.
- iii. Φυσική υγρασία σύμφωνα με E 105-86 παρ. 2 και ASTM D2216-90.

Δείγμα	Κατάταξη κατά ASTM/USCS	Χαρακτηρισμός ASTM/USCS	Κοκκομετρία					Όρια ATTERBERG			Φυσική υγρασία
			χάλικες	άμμος	Ιλύς	άργίλος	Ιλύς + άργιλος	Όριο υδαρότητας WL	Όριο πλαστ/τας WP	Δείκτης πλαστ/τας IP	
			%	%	%	%	%	%	%	%	
SAa	Ιλυώδης άμμος	SM	0.0	65.7	32.3	2.0	34.3	31.3	-	NP	3.3
SAb	Ιλυώδης άμμος	SM	0.0	67.1	31.0	1.9	32.9	31.2	-	NP	3.3

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών ως προς τα φυσικά χαρακτηριστικά του εδαφικού δείγματος SA.

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.2 το πρότυπο εδαφικό δείγμα (SA), κοκκομετρίας <2mm, χαρακτηρίζεται σαν ιλυώδης άμμος (SM), χωρίς πλαστικότητα. Η περιεκτικότητά του σε άμμο κυμαίνεται από 65.7 έως 67.1 % ενώ σε άργιλο από 1.9 έως 2.0 % και σε ιλύ από 32.9 έως 34.3 %. Τέλος, η φυσική του υγρασία προσδιορίσθηκε ως 3.3 %.

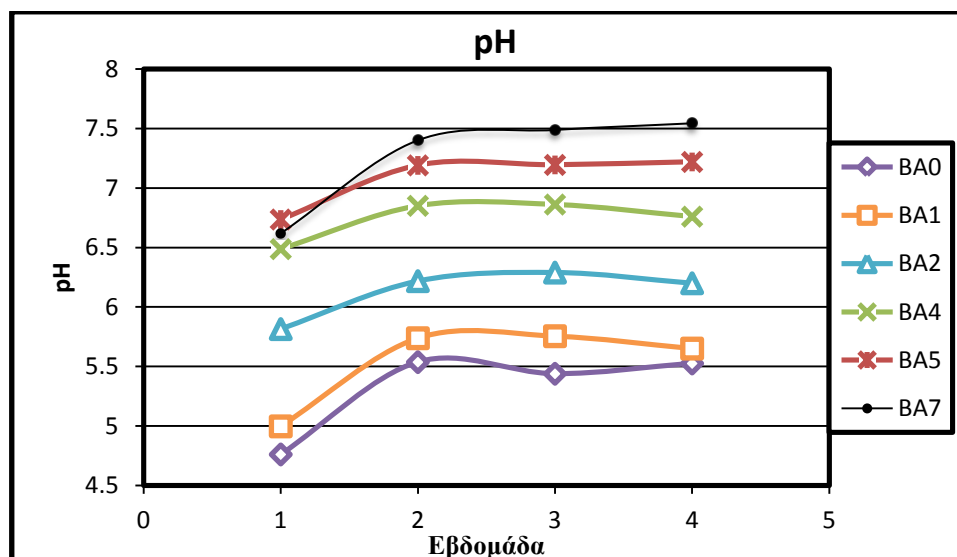
Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του εδάφους, που έχουν προσδιοριστεί από τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ σκόνης (XRD), αποτελούν συνήθη ορυκτά του εδάφους και αντιπροσωπεύουν τη σύσταση των μητρικών πετρωμάτων της περιοχής (γρανодиρίτης Στρατωνίου και μαρμαρυγιακός σχιστόλιθος). Τα σημαντικότερα ορυκτά είναι ο χαλαζίας, τα πλαγιόκλαστα (αλβίτης, ανορθίτης), ο μοσχοβίτης και η Mg-κεροσίλβη. Τα ανθρακικά ορυκτά (π.χ. ασβεστίτης), τα οποία αποτελούν καθοριστικό παράγοντα για τη ρύθμιση του εδαφικού pH, απουσιάζουν. Οι μικροαναλύσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS) έδειξαν ότι στα παρασκευάσματα του εδάφους αφθονούν τα ορυκτά χαλαζίας > άστριοι > οξειδία Fe, Mn > θειούχα ορυκτά (σιδηροπυρίτης, γαληνίτης) και εντοπίστηκαν μη ορυκτές φάσεις οι οποίες εγκλείουν μεταλλικά στοιχεία χωρίς να ανταποκρίνονται σε στοιχειομετρική σύσταση γνωστών ορυκτών. Ο σχηματισμός των οξύ-υδροξειδίων και οξειδίων Fe- Mn στο έδαφος είναι πιθανό να οφείλεται σε συνδυασμό βιοτικών και αβιοτικών διαδικασιών οξειδοαναγωγής που οδηγούν σε βιοχημικό σχηματισμό δευτερογενών ημικρυσταλλικών οξύ-υδροξειδίων που συλλέγουν στη

δομή τους τα βαρέα μέταλλα όπως Pb, Cu, Zn. Τα θειούχα πρωτογενή ορυκτά απαντούν ως κόκκοι διαμέτρου 10 – 100 μm και αντιπροσωπεύονται από γαληνίτη και σιδηροπυρίτη. Συχνά οι κόκκοι σιδηροπυρίτη εμφανίζονται οξειδωμένοι στην περιφέρεια τους, όπου συχνά έχουν συσσωρεύει άλλα μεταλλικά στοιχεία.

4.3. Μεταβολή φυσικοχημικών παραμέτρων των δοκιμών κατά τη διάρκεια του πειράματος

Η μεταβολή του pH μπορεί να δείξει το βαθμό επίδρασης του βωξίτη στην ακινητοποίηση/αδρανοποίηση των βαρέων μετάλλων. Για τον προσδιορισμό των τιμών του pH πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μία φορά τη βδομάδα για ένα μήνα, αφού είχε προηγηθεί διαβροχή και ανάδευση στα έξι μικτά δείγματα εδάφους με διαφορετικά ποσοστά ανάμιξης του βωξίτη.

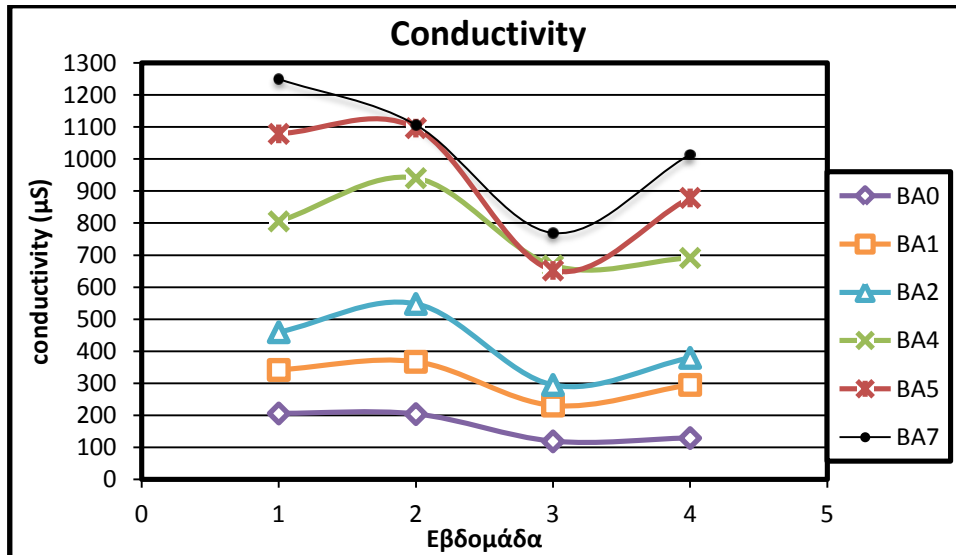
Όπως φαίνεται στην Εικ.4.9 το pH αυξήθηκε μέχρι τη δεύτερη εβδομάδα και μετά οι τιμές του σταθεροποιήθηκαν. Στο εδαφικό δείγμα BA0 που δεν περιείχε βωξίτη το pH έφτασε την τέταρτη εβδομάδα μέχρι την τιμή 5,5 μόνο από την επίδραση του απιονισμένου νερού της διαβροχής. Η μέγιστη τιμή 7,5 παρατηρήθηκε στο δείγμα BA7 με ποσοστό ανάμιξης του βωξίτη 7% προσεγγίζοντας συνθήκες ελαφρά αλκαλικές οι οποίες είναι ευνοϊκές για τη μείωση κινητικότητας των μετάλλων. Οι τιμές των παρακάτω διαγραμμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα 1.



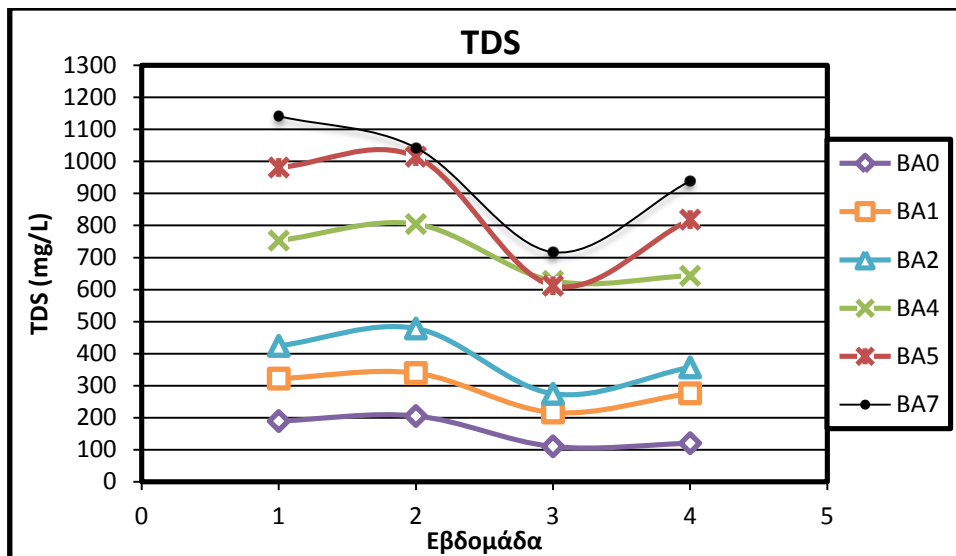
Εικόνα 4.9: Διακύμανση pH των εδαφικών δειγμάτων κατά το χρονικό διάστημα ενός μήνα

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα της αγωγιμότητας και των διαλυμένων στερεών (TDS) συναρτήσει του χρόνου (Εικ.4.10-4.11). Στα δύο διαγράμματα οι τιμές των δύο

παραμέτρων μειώνονται μέχρι την 3η εβδομάδα και στη συνέχεια υπάρχει μια μικρή άνοδος των τιμών αυτών. Σε προηγούμενη έρευνα έχει αποδειχτεί ότι το σύνολο των διαλυμένων στερεών (TDS) εμφανίζει θετική συσχέτιση με το Ca (συντελεστής συσχέτισης Pearson), υποδεικνύοντας ότι τα ιόντα Ca είναι ο κύριος παράγοντας ελέγχου των διαλυμένων στερεών στο διάλυμα.



Εικόνα 4.10: Διακύμανση της αγωγιμότητας των εδαφικών δειγμάτων κατά το χρονικό διάστημα ενός μήνα.



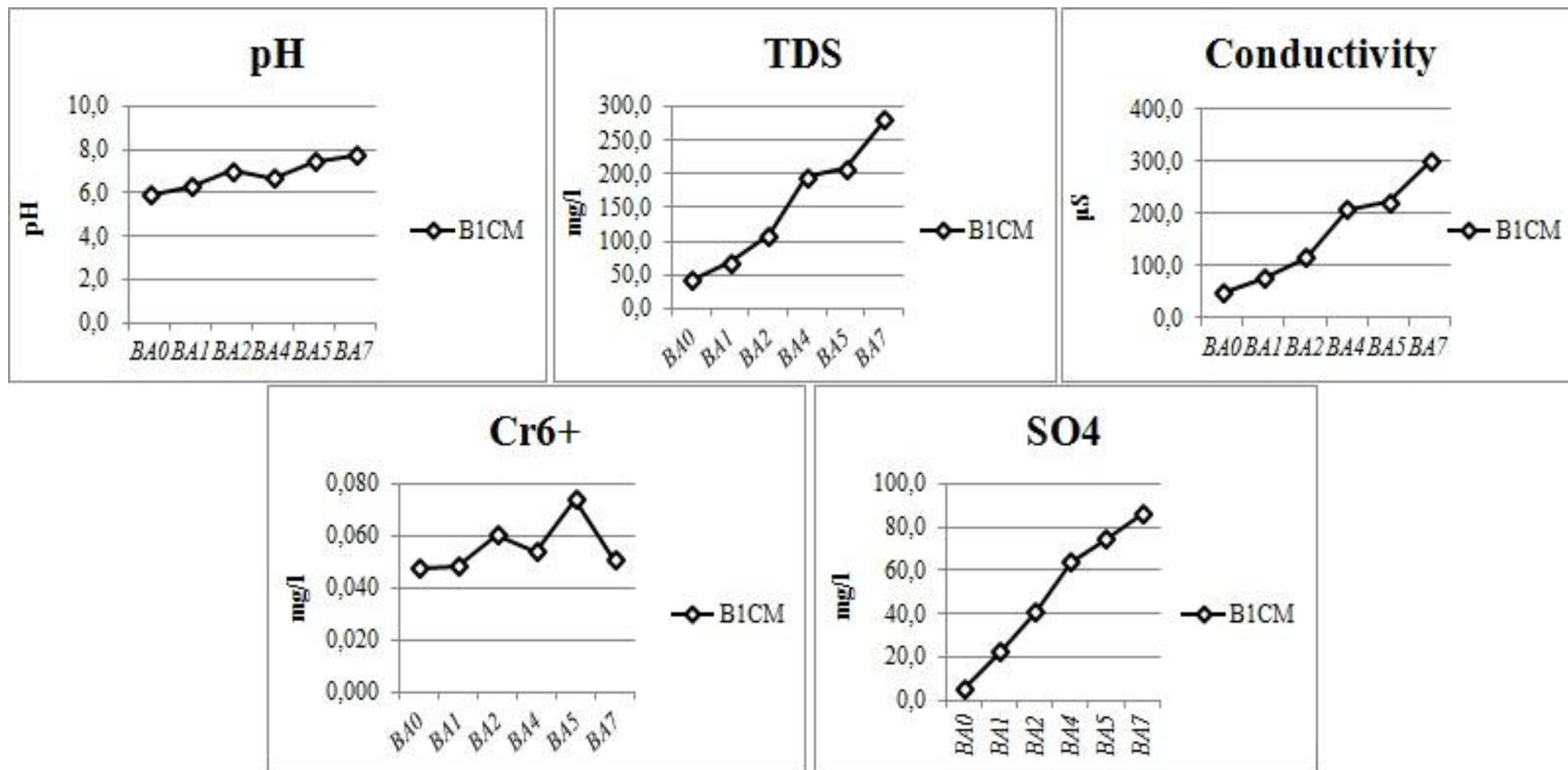
Εικόνα 4.11: Διακύμανση των TDS των εδαφικών δειγμάτων κατά το χρονικό διάστημα ενός μήνα.

4.4 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων τελικής έκπλυσης (EN 12457/4) και TCLP

4.4.1. Επίδραση ποσοστού ανάμιξης σε ενδεικτικές παραμέτρους του τελικού εκπλύματος

Το pH του εκπλύματος (Εικ.4.12), που προέκυψε από τη μέθοδο διαλυτοποίησης με απιονισμένο νερό (EN 12457/4), σημείωσε άνοδο αυξάνοντας το ποσοστό του βωξίτη συγκριτικά με αυτό του αρχικού εδάφους από ελαφρώς όξινες συνθήκες σε ελαφρώς αλκαλικές (pH 6-8). Ομοίως αυξήθηκαν και οι παράμετροι TDS, SO_4^{2-} και η αγωγιμότητα ενώ οι τιμές του Cr(VI) παρέμειναν σταθερές και γενικά κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας (Εικ. 4.12). Τα αναλυτικά αποτελέσματα των μετρήσεων για τις παρακάτω παραμέτρους παρουσιάζονται στο Παράρτημα 2α.

Στη μέθοδο TCLP το pH του διαλύματος μετά την προσθήκη του εκχυλιστικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε (extraction fluid #1) θα έπρεπε να είναι 4.93 ± 0.05 . Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH των διαλυμάτων από την έκπλυση παρουσίασαν τιμές όμοιες με το pH του εκχυλιστικού μέσου με μέγιστη και ελάχιστη τιμή 5 και 4,7 αντίστοιχα, δηλαδή λίγο όξινες συνθήκες. Οι τιμές του pH των TDS και αγωγιμότητας για τη μέθοδο TCLP παρατίθενται στο Παράρτημα 3α.



Εικόνα 4.12: Διαγράμματα pH και συγκεντρώσεων TDS, conductivity (αγωγιμότητα), SO4 και Cr(VI) στο υδατοεκχλύσιμο κλάσμα για τα διάφορα ποσοστά ανάμιξης του βωξίτη στο εδαφικό δείγμα (SA)

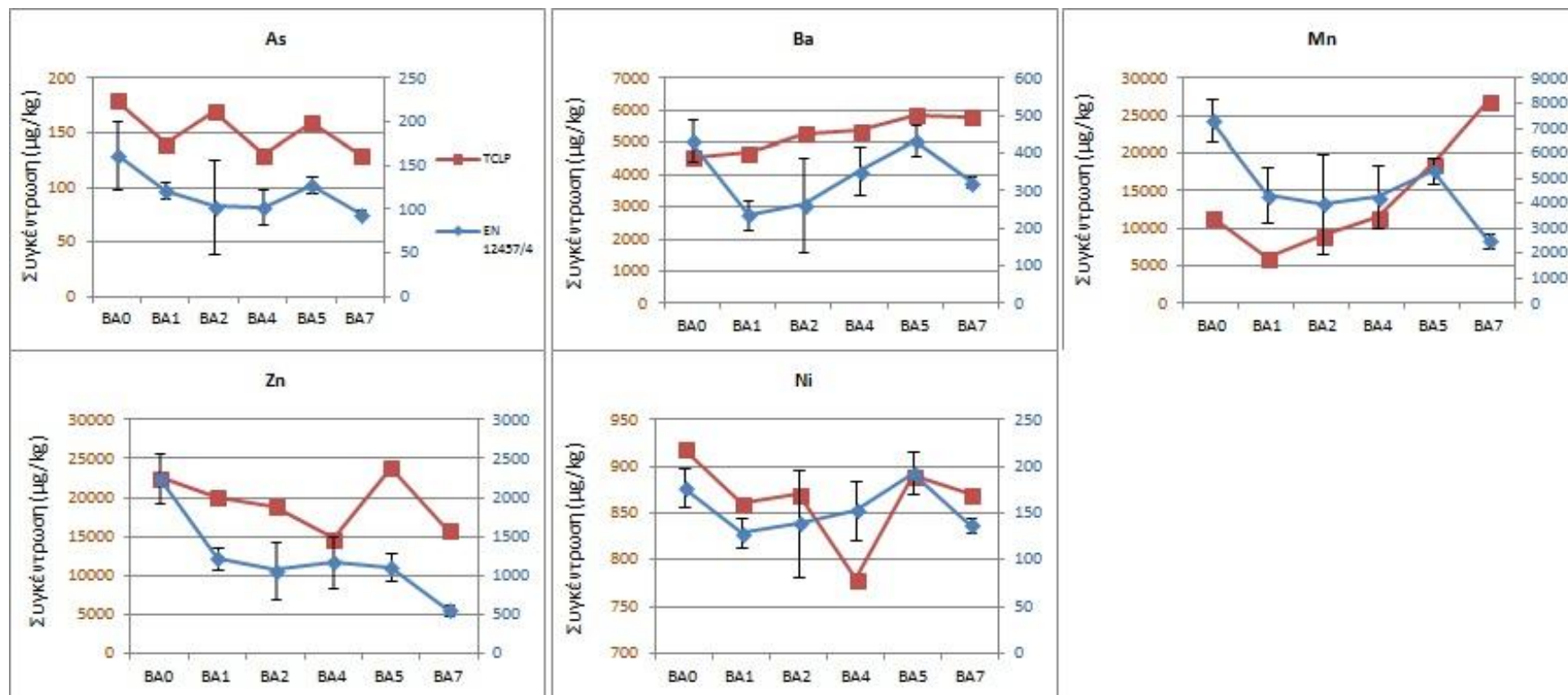
4.4.2. Επίδραση ποσοστού ανάμιξης βωξίτη στην εκπλενόμενη συγκέντρωση δυνητικά τοξικών στοιχείων από το έδαφος

Στις Εικόνες 4.13-4.14 απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις για κάθε ποσοστό βωξίτη στο εδαφικό δείγμα ανά μέταλλο για τις δύο μεθόδους έκπλυσης και οι αναλυτικές μετρήσεις παρουσιάζονται στα Παραρτήματα 2δ και 3γ.

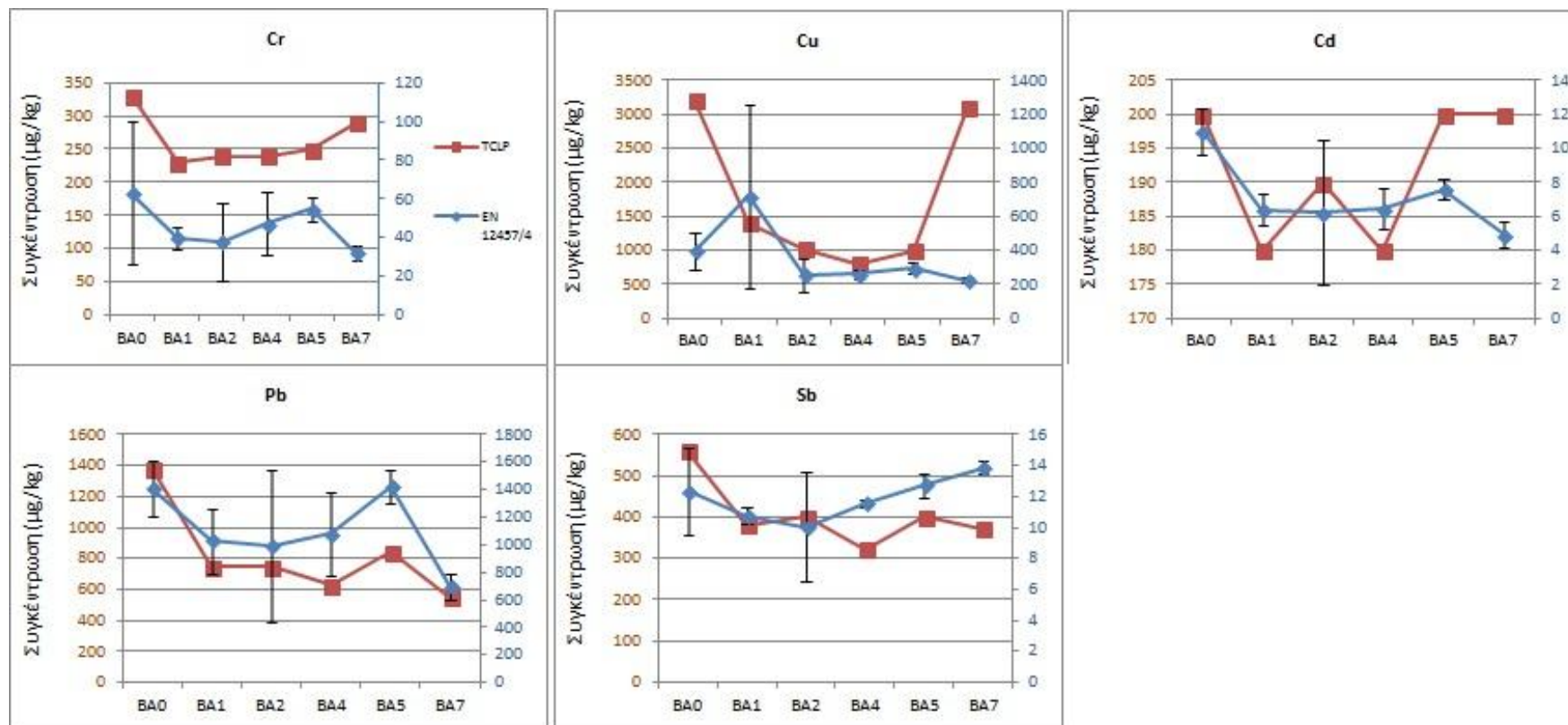
Αρχικά, διακρίνεται εύκολα πως με τη μέθοδο TCLP οι τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων είναι υψηλότερες από τη μέθοδο σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/4. Η μόνη εξαίρεση είναι ο Pb, ο οποίος εμφανίζει μικρότερες τιμές συγκέντρωσης με τη μέθοδο TCLP σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μέταλλα.

Στην μέθοδο EN 12457/4 το ποσοστό ανάμιξης 1% του βωξίτη μείωσε αισθητά τις συγκεντρώσεις στο εδαφικό έκπλυμα όλων των στοιχείων που εξετάστηκαν, γεγονός που υποδηλώνει ότι ένα μικρό ποσοστό του βωξίτη στο έδαφος δημιουργεί <<επιπλέον>> θέσεις ρόφησης των ασθενών συγκρατημένων ιόντων. Μια γενικά πτωτική τάση παρατηρήθηκε με αύξηση του ποσοστού ανάμιξης εδάφους με βωξίτη και η μέγιστη συγκράτηση των μετάλλων αποδείχτηκε στα δείγματα εδάφους με προσθήκη 7% βωξίτη. Στην TCLP η μέγιστη μείωση συγκεντρώσεων παρατηρήθηκε για ποσοστό βωξίτη 4% με εξαίρεση στα μέταλλα Ba και Mn στα οποία παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση των συγκεντρώσεων με την αύξηση του ποσοστού προσθήκης του προσροφητικού μέσου.

Η μέθοδος εκχύλισης που έδειξε καλύτερα αποτελέσματα δηλαδή πιο χαμηλές τιμές συγκέντρωσης των στοιχείων αποδείχτηκε η έκπλυση με απιονισμένο νερό σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/4 και τα ποσοστά προσθήκης του βωξίτη που συνέβαλαν περισσότερο στη μείωση αυτή είναι τα 4% και 7%. Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις με τη μέθοδο EN 12457/4 για τα δείγματα BA0, BA4 και BA7, δηλαδή για το εδαφικό δείγμα χωρίς την προσθήκη του βωξίτη και για τα δείγματα με ποσοστό βωξίτη 4% και 7% που αποδείχτηκαν πιο αποτελεσματικά στη συγκράτηση των μετάλλων, και οι οριακές τιμές σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EK.



Εικόνα 4.13: Συγκεντρώσεις των στοιχείων As, Ba, Mn, Zn και Ni σε μg/kg σε κάθε ποσοστό προσθήκης βωξίτη (0%, 1%, 2%, 4%, 5% και 7%) για κάθε μία από τις δοκιμές ενός σταδίου (EN 12457/4 μπλε γραμμή και TCLP κόκκινη γραμμή) που εφαρμόστηκαν στα δείγματα.



Εικόνα 4.14: Συγκεντρώσεις των στοιχείων Cr, Cu, Cd, Pb και Sb σε μg/kg σε κάθε ποσοστό προσθήκης βωξίτη (0%, 1%, 2%, 4%, 5% και 7%) για κάθε μία από τις δοκιμές ενός σταδίου (EN 12457/4 μπλε γραμμή και TCLP κόκκινη γραμμή) που εφαρμόστηκαν στα δείγματα.

Σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων στο έδαφος (δοκίμιο BA0) είναι χαμηλότερες από τα όρια τόσο για τα μη επικίνδυνα όσο και για τα αδρανή απόβλητα. Μόνο ο Pb ξεπερνάει την οριακή τιμή για τα αδρανή απόβλητα (0,5 mg/kg), ο οποίος μειώνεται με την προσθήκη του βωξίτη φτάνοντας κοντά στην τιμή 0,7 mg/kg στο δείγμα BA7. Επίσης, σε όλα τα στοιχεία φαίνεται η σταδιακή μείωση των συγκεντρώσεων με την αύξηση ποσοστού του βωξίτη 4% και 7%.

Στοιχεία	Τιμές μετάλλων εκχυλίσματος L/S = 10 l/kg			Οριακές τιμές	
	BA0	BA4	BA7	Αδρανή απόβλητα	Μη επικίνδυνα απόβλητα
	mg/kg ξηρά ουσία				
As	0,2	0,1	0,1	0,5	2
Ba	0,4	0,4	0,3	20	100
Cd	0,01	0,006	0,005	0,04	1
Cr total	0,06	0,05	0,03	0,5	10
Cu	0,4	0,3	0,2	2	50
Ni	0,2	0,2	0,1	0,4	10
Pb	1,4	1,1	0,7	0,5	10
Sb	0,01	0,01	0,01	0,06	0,7
Zn	2,3	1,2	0,6	4	50

Πίνακας 4.3: Τιμές μετάλλων των εκχυλισμάτων (L/S = 10 l/kg) του εδάφους χωρίς την προσθήκη του βωξίτη (BA0) για τα εδαφικά δείγματα με ποσοστό βωξίτη 4% (BA4) και 7% (BA7) σε mg/kg (EN 12457/4) και αντιστοιχία με τις οριακές τιμές για αδρανή και μη επικίνδυνα απόβλητα σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EK

4.4.3 Συντελεστής απόδοσης της μεθόδου σταθεροποίησης

Για να αξιολογηθεί πόσο αποδοτικά λειτούργησε μια τεχνολογία απορρύπανσης υπολογίζεται ο συντελεστής απόδοσης K (Guo et al., 2006). Χρησιμοποιώντας ως δεδομένα τις συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων πριν και μετά την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθοδολογίας απορρύπανσης ο συντελεστής απόδοσης K υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο:

$$K = 1 - C_e/C_i$$

όπου K = η αποδοτικότητα του υλικού να προκαλεί αδρανοποίηση των μετάλλων,

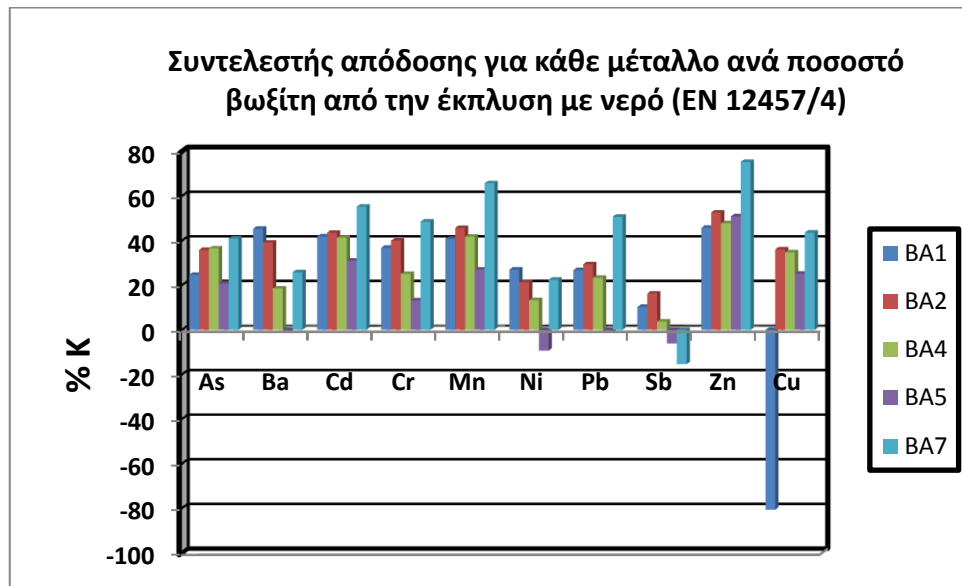
Ce= εκπλενόμενη συγκέντρωση μετάλλου (μg/L) από το έδαφος που έχει υποστεί κάποια μέθοδο απορρύπανσης και

Ci= αρχική συγκέντρωση μετάλλου (μg/L) στο έδαφος που δεν έχει υποστεί κάποια μέθοδο απορρύπανσης

Για τη μεταβλητή Ci χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές του δείγματος BA0, το οποίο δεν περιέχει βωξίτη και η παράμετρος Ce αντικαταστάθηκε από τις τιμές που παρουσίασαν τα δείγματα με τα διαφορετικά ποσοστά βωξίτη (1, 2, 4, 5, 7%). Στους Πίνακες 4.4 και 4.5 δίνονται οι τιμές του συντελεστή απόδοσης ως προς τοις εκατό (%K), δηλαδή ο συντελεστής K υπολογίστηκε σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο πολλαπλασιασμένος επί τοις εκατό για τις δύο μεθόδους διαλυτοποίησης και οι τιμές του για όλα τα στοιχεία απεικονίζονται στις Εικόνες 4.15 και 4.16 αντίστοιχα.

Συντελεστής απόδοσης %K για την έκπλυση με νερό (EN 12457/4)										
Δείγματα με διαφορετικά ποσοστά βωξίτη	As	Ba	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn	Cu
BA1	25	45	42	37	41	27	27	10	46	-81
BA2	36	39	44	40	46	21	29	16	53	36
BA4	37	19	41	25	42	13	23	4	48	35
BA5	21	0	31	13	27	-9	-1	-6	51	25
BA7	41	26	55	49	66	22	51	-15	75	44

Πίνακας 4.4: Συντελεστής απόδοσης %K, υπολογισμένος ανά στοιχείο για κάθε διαφορετικό ποσοστό ανάμιξης του βωξίτη από την έκπλυση με νερό (EN 12457/4).

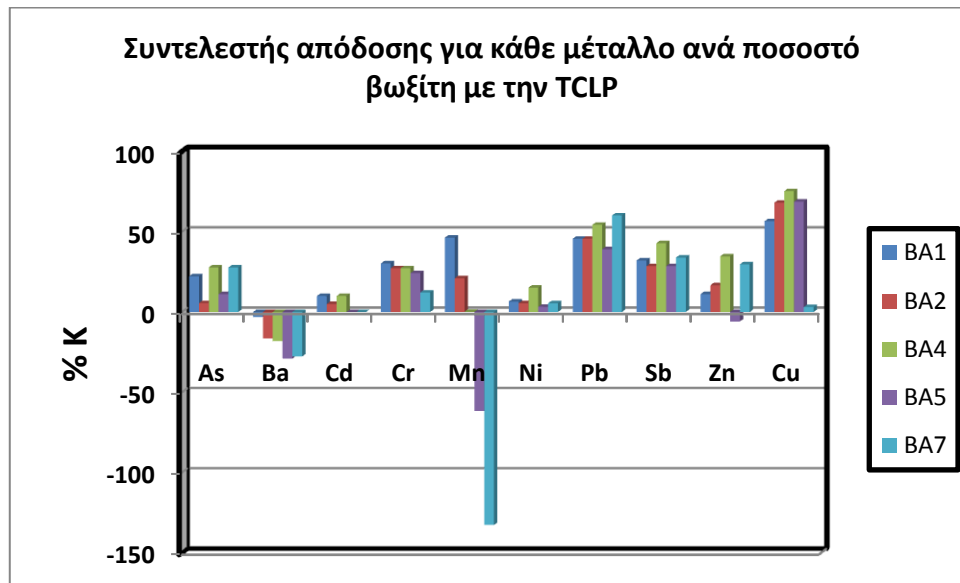


Εικόνα 4.15: Συντελεστής απόδοσης (%K) σε κάθε ποσοστό ανάμιξης του βωξίτη με το έδαφος για κάθε μέταλλο από την έκπλυση με νερό (EN 12457/4).

Στη μέθοδο εκχύλισης με νερό (EN 12457/4) η προσθήκη του βωξίτη λειτουργεί θετικά στη συγκράτηση των μετάλλων (Εικ. 4.15). Συγκεκριμένα, η αύξηση του συντελεστή απόδοσης ή αλλιώς η συγκράτηση των μετάλλων που πραγματοποιήθηκε μετά την προσθήκη του βωξίτη στα εδαφικά δείγματα κυμαίνεται από 21%-41% για το As, 0%-45% για το Ba, 31%-55% για το Cd, 13%-49% για το Cr, 27%-66% για το Mn και 46%-75% για το Zn. Για τα στοιχεία αυτά ο συντελεστής απόδοσης πήρε θετικές τιμές. Ωστόσο, η συγκέντρωση των υπόλοιπων στοιχείων αυξήθηκε στα εκπλενόμενα κλάσματα μετά την προσθήκη του βωξίτη, εμφανίζοντας αρνητικές τιμές στο συντελεστή απόδοσης. Ο αρνητικός συντελεστής (-81%) που υπολογίστηκε για το Cu με ποσοστό βωξίτη 1% αποδίδεται σε σφάλματα της ανάλυσης.

Συντελεστής απόδοσης %K για τη μέθοδο TCLP										
Δείγματα με διαφορετικά ποσοστά βωξίτη	As	Ba	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn	Cu
BA1	22	-3	10	30	46	7	46	32	11	57
BA2	6	-16	5	27	21	5	46	29	17	68
BA4	28	-18	10	27	0	15	54	43	35	75
BA5	11	-29	0	24	-62	3	39	29	-6	69
BA7	28	-28	0	12	-133	5	60	34	30	3

Πίνακας 4.5: Συντελεστής απόδοσης %K, υπολογισμένος ανά στοιχείο για κάθε διαφορετικό ποσοστό ανάμιξης του βωξίτη με τη μέθοδο διαλυτοποίησης TCLP.



Εικόνα 4.16: Συντελεστής απόδοσης (%K) σε κάθε ποσοστό ανάμιξης του βωξίτη με το έδαφος για κάθε μέταλλο από τη μέθοδο TCLP.

Στη μέθοδο TCLP (Εικ. 4.16) ο συντελεστής κυμαίνεται από 6%-28% για το As, 0%-10% για το Cd, 12%-30% για το Cr, 3%-15% για το Ni, 39%-60% για το Pb, 29%-43% για το Sb και 3%-75% για το Cu. Το Ba εμφάνισε μόνο αρνητικές τιμές, δηλαδή δεν έδειξε καμία συγκράτηση με την προσθήκη του βωξίτη και ο Zn παρουσίασε αρνητική τιμή στο δείγμα που περιείχε βωξίτη 5%. Τη μεγαλύτερη αρνητική τιμή παρουσίασε το Mn που έφτασε το -133% σε ποσοστό ανάμιξης βωξίτη 7%. Στο Cu, αν και δεν εμφανίστηκαν αρνητικές τιμές, μειώθηκε απότομα ο συντελεστής απόδοσης στο δείγμα BA7 (7% ποσοστό ανάμιξης του βωξίτη).

Στον Πίνακα 4.6 συνοψίζονται οι συντελεστές απόδοσης των δειγμάτων BA7 και για τις δυο μεθόδους, γιατί αυτό το ποσοστό έδωσε τους μεγαλύτερους συντελεστές, άρα και τη μεγαλύτερη μείωση των μετάλλων στα εκπλενόμενα κλάσματα. Από την έκπλυση με νερό (EN 12457/4) όλα τα μέταλλα εμφάνισαν υψηλούς συντελεστές εκτός από το Sb. Τα μέταλλα με την καλύτερη απόδοση εμφάνισαν την ακόλουθη σειρά: Zn > Mn > Cd > Pb > Cr > Cu > As > Ba > Ni. Η μέθοδος TCLP εμφάνισε μικρότερους συντελεστές για τα περισσότερα στοιχεία ιδιαίτερα για το Mn και για Ba, -133% και -28% αντίστοιχα. Ωστόσο, για το Pb εμφάνισε καλύτερα αποτελέσματα αφού έφτασε στο 60% αλλά και για τα Zn και As έδωσε συντελεστές 30% και 28% αντίστοιχα. Επίσης, το Sb, ενώ στην έκπλυση με νερό εμφάνισε αρνητικό συντελεστή, στην TCLP μειώθηκε κατά 34%.

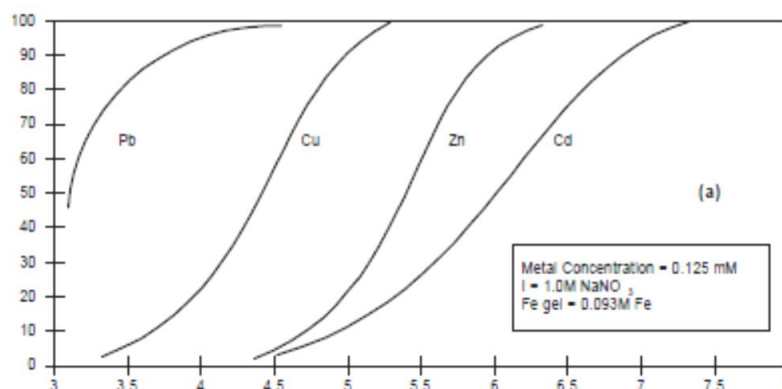
Συντελεστές απόδοσης %K των δύο μεθόδων διαλυτοποίησης ανά μέταλλο για ποσοστό ανάμιξης βωξίτη 7%

Δοκιμή εκχύλισης	As	Ba	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn	Cu
EN 12457/4	41	26	55	49	66	22	51	-15	75	44
TCLP	28	-28	0	12	-133	5	60	34	30	3

Πίνακας 4.6: Συντελεστές απόδοσης %K των δύο μεθόδων διαλυτοποίησης ανά μέταλλο για ποσοστό ανάμιξης βωξίτη 7%

Πιο αναλυτικά, η διαφοροποίηση στα αποτελέσματα των δύο μεθόδων οφείλεται κυρίως στο διαφορετικό pH που επικρατεί στα εκχυλίσματα από τις δύο μεθόδους. Στη μέθοδο TCLP, κατά την οποία το εκχυλιστικό μέσο που εφαρμόζεται είναι διάλυμα οξικού οξέος, ώστε να γίνει προσομοίωση των συνθηκών που επικρατούν σε έναν XYTA (US EPA, 2008), το pH του εκχυλιστικού υγρού που χρησιμοποιήθηκε είναι 4.93 ± 0.05 . Το χαμηλό pH, όπως είναι γνωστό, μειώνει την ικανότητα προσρόφησης και δέσμευσης των μετάλλων με συνέπεια να αυξάνει την κινητικότητά τους (Gundersen and Steinnes, 2003). Σε αντίθεση με το όξινο pH της TCLP, το pH από τη μέθοδο σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/4 με απιονισμένο νερό στο δείγμα BA7 παρουσίασε ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες (περίπου 8, Εικ.4.12) δημιουργώντας πιο ευνοϊκό περιβάλλον για σταθεροποίηση.

Ο Pb παρουσίασε υψηλούς συντελεστές απόδοσης και στις δύο μεθόδους, ανεξαρτήτου pH. Αυτό συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα όπου ο Pb δεν επηρεάζεται από τις χαμηλές τιμές του pH (Carpuyens et al., 2006) αλλά είναι σταθερός σε μεγαλύτερο εύρος τιμών. Η πρόσληψη του Pb σε ένυδρα οξειδία του σιδήρου αυξάνεται και στις όξινες συνθήκες σε αντίθεση με τα μέταλλα Cu, Cd, Zn, Ni στα οποία η προσρόφησή τους ευνοείται σε μεγαλύτερες τιμές του pH (Stumm, 1992). Όπως φαίνεται στην Εικ.4.17 ο Pb ροφάται εκτενώς σε πολύ χαμηλότερες τιμές pH απ' ό,τι ο Zn και το Cd.



Εικόνα 4.17: Προσρόφηση κατιόντων σε τζελ οξειδία ένυδρου σιδήρου σε συνάρτηση με το pH (Kinniburgh et al., 1976)

Σε αντίθεση με τον Pb, ο Zn παρουσιάζεται σε διαλυτές ενώσεις σε ουδέτερο ή όξινο pH ενώ η ρόφησή του αυξάνεται με την αύξηση του pH (Evanko και Dzombak, 1997). Το ίδιο ισχύει και για το Cd στο οποίο η ρόφηση σε οξείδια αυξάνεται σε τιμές $pH > 6$. Σύμφωνα με τους Carpuyns et al. (2004) τα μέταλλα που θεωρούνται περισσότερο ευκίνητα, ευαίσθητα στη μείωση του pH και παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη δυνητική διαθεσιμότητα, είναι το Cd και ο Zn, ενώ ο Cu, το Cr και το Ni παρουσιάζουν μέτρια δυνητική διαθεσιμότητα. Στα μέταλλα Cu, Cr και Ni μειώθηκε αισθητά ο συντελεστής απόδοσης με τη μέθοδο TCLP, κάτι που αποδίδεται επίσης στην αύξηση της κινητικότητας των μετάλλων, λόγω μείωσης του pH.

Στο As, σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα, ο συντελεστής απόδοσης μειώθηκε λιγότερο στην TCLP από 41% σε 28%. Η σχετική σταθερότητα του μετάλλου αυτού οφείλεται στο ότι επιδεικνύει συμπεριφορά ανιόντος παρουσία νερού κάνοντας την υδατική του διαλυτότητα να αυξάνει με αύξηση του pH χωρίς να συμπλοκοποιείται ούτε να καθιζάνει με άλλα ανιόντα (Evanko and Dzombak, 1997). Γι αυτό, εμφάνισε μεγαλύτερο συντελεστή απόδοσης από τα Cu, Cd και Cr στην TCLP όπου το pH ήταν περίπου 5. Επίσης, όσον αφορά τη προσρόφηση αρσενικών από οξείδια αργιλίου και σιδήρου, έχει αποδειχτεί μια μέγιστη προσρόφηση σε pH 3-4, ακολουθούμενη από βαθμιαία μείωση της προσρόφησης με αυξανόμενο pH (Hingston et al, 1971; Anderson et al, 1976). Ο μηχανισμός της προσρόφησης για το στοιχείο αυτό αποδίδεται στην ενδοσφαιρική συμπλοκοποίηση (ειδική προσρόφηση), ο οποίος είναι η ίδιος με το μηχανισμό που ελέγχει την προσρόφηση του φωσφορικών από τις επιφάνειες των οξειδίων (Hingston et al, 1971; Anderson et al, 1976; Anderson and Malotky, 1979).

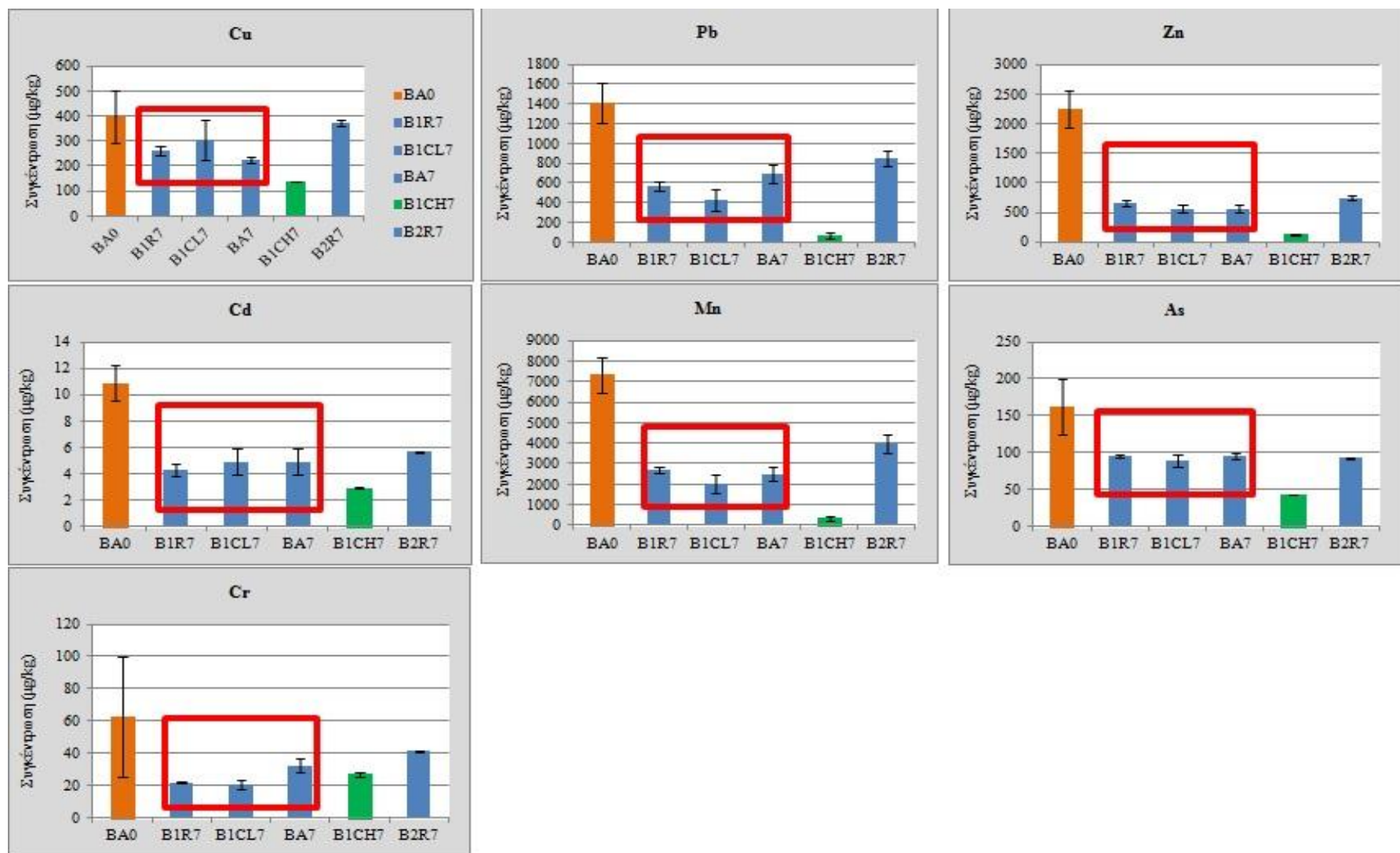
Τόσο το Ba όσο και το Mn εμφάνισαν αρνητικούς συντελεστές απόδοσης. Το Ba μπορεί να γίνει πιο κινητικό σε εδάφη υπό όξινες συνθήκες, σχηματίζοντας ενώσεις με θειικά ή ανθρακικά, τα οποία είναι περισσότερο διαλυτά (WHO 2001). Η κινητικότητα του Mn είναι πολύ ευαίσθητη σε όξινες συνθήκες, ενώ σε $pH > 6$ το Mn σχηματίζει δεσμούς με οργανικό υλικό, οξείδια και πυριτικά τα οποία μειώνουν τη διαλυτότητά του (Kabata – Pendias and Pendias, 2001). Καθώς το pH είναι πολύ χαμηλό στην TCLP τα δύο αυτά μέταλλα εμφάνισαν αρνητικές τιμές στο συντελεστή απόδοσης.

Τέλος, το Sb είναι το μοναδικό μέταλλο που εμφάνισε καλύτερη απόδοση με τη μέθοδο TCLP. Σύμφωνα με τους Johnson et al. (2005) το Sb(V) γίνεται πιο κινητικό σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη. Επειδή το Sb(V) μπορεί να εμφανίζεται σαν ανιόν $Sb(OH)_6^-$ σε ένα ευρύ φάσμα pH, η προσρόφησή του προς τις επιφάνειες των ορυκτών είναι πιθανόν σημαντική σε συνθήκες όξινου pH, αλλά περιορίζεται όταν το pH αυξάνεται από ουδέτερες καταστάσεις σε βασικές. Τα υδατικά σύμπλοκα ανιόντων απωθούνται ηλεκτροστατικά από τις επιφάνειες του εδάφους, οι

οποίες αποκτούν αρνητικό φορτίο σε υψηλές συνθήκες pH. Το Sb δρα σαν ανιόν, όπως και το As, και μειώνεται η κινητικότητά του σε χαμηλό pH. Άρα για το μεταλλοειδές αυτό, η μέθοδος TCLP ελαττώνοντας το pH φαίνεται να ευνόησε τη συγκράτηση του Sb στις στερεές φάσεις, σε αντίθεση με την έκπλυση με απιονισμένο νερό κατά την οποία το pH αυξήθηκε έως ελαφρά αλκαλικές συνθήκες (Krupka and Serne, 2002).

4.4.4. Επίδραση θερμοκρασίας πύρωσης του βωξίτη στην απόδοσή του ως σταθεροποιητικό μέσο

Όπως φάνηκε από τους συντελεστές απόδοσης, στη μέθοδο EN 12457/4, οι υψηλότερες τιμές για τα περισσότερα μέταλλα (και μεταλλοειδή) προέκυψαν για το ποσοστό προσθήκης του βωξίτη 7%. Ωστόσο, το Ni δεν παρουσίασε μεγάλες διαφορές στα διαφορετικά ποσοστά του βωξίτη και στα Ba και Sb μειώθηκε η συγκράτησή τους με την αύξηση του ποσοστού του προσροφητικού μέσου. Στην Εικόνα 4.18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις χημικές αναλύσεις που προέκυψαν από προηγούμενη έρευνα (EN 12457/4) για τα δείγματα B1R7, B1CL7, B1CH7 και B2R7 (βλ. Κεφάλαιο 3) για να γίνει συγκριτική αξιολόγηση με τις τιμές των δειγμάτων BA0- BA7 της παρούσας έρευνας. Η αξιολόγηση επικεντρώθηκε στα δείγματα του βωξίτη του έχουν ενεργοποιηθεί με θέρμανση στους 105°C, 350°C και 450°C (δείγματα B1CL7, BA7 και B1CH7 αντίστοιχα). Οι τιμές των χημικών αναλύσεων παρουσιάζονται στα Παραρτήματα 2γ, 3β για την έκπλυση με νερό (EN12457/4) και την TCLP αντίστοιχα.



Εικόνα 4.18: Συγκεντρώσεις στοιχείων (µg/kg) για τα δείγματα SA1wet και B1CM της παρούσας μελέτης και B1R7, B1CL7, B1CH7, B2R7, ARCB10 και SA1 περσινης έρευνας από τη δοκιμή εκχυλισιμότητας EN 12457/4.

Στην Εικόνα 4.18 φαίνεται ότι τα δείγματα B1R7, B1CL7 και BA7 εμφάνισαν περίπου τις ίδιες τιμές συγκεντρώσεων (κόκκινο πλαίσιο). Συγκεκριμένα, τα τρία αυτά δείγματα παρουσίασαν παρόμοιες τιμές για τα στοιχεία Cd, Zn και As ενώ για τα στοιχεία Mn, Cr και Pb καλύτερο προσροφητικό μέσο αποδείχτηκε το δείγμα B1CL και για το Cu το BA7. Όλα τα δείγματα βωξιτών μείωσαν τις συγκεντρώσεις των μετάλλων από το αρχικό έδαφος (BA0) αλλά ο βωξίτης που ελάττωσε αισθητά τις συγκεντρώσεις σε όλα τα στοιχεία είναι αυτός που θερμάνθηκε στην υψηλότερη θερμοκρασία (450°C) δηλαδή το δείγμα B1CH7 με 7% βωξίτη. Αυτό σημαίνει πως ο βωξίτης αποκτά μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα όταν θερμαίνεται σε θερμοκρασία 450°C, το οποίο αποδίδεται στην αλλαγή της στερεής σύστασής του. Είναι πιθανό ότι η αλλαγή αυτή σχετίζεται με μεταβολές που υφίστανται τα οξυ-υδροξείδια του Al επιπροσθέτως των μεταβολών που υφίστανται οι φάσεις του Fe.

Από τα δεδομένα της θερμικής ανάλυσης TG-DTA και του XRD στο βωξιτικό δείγμα B1CH το διάσπορο παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά κατά την αφυδροξυλίωσή του σε κορούνδιο σε σύγκριση με το δείγμα B1CM (βλ. παράγραφο 4.1.3). Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι το διάσπορο μετατρέπεται σε κορούνδιο μέσα σε ένα εύρος θερμοκρασιών 450-600°C και η μετατροπή αυτή δε γίνεται απότομα αλλά το διάσπορο μετατρέπεται σε μια ενδιάμεση άνυδρη φάση την α' -Al₂O₃ στους 400°C αλλάζοντας τη διάταξη των ατόμων του Al (Fodvari, 2011; Carim et al., 1997). Επίσης, σύμφωνα με τους Brown και Calas (2012-13) διάφορα μέταλλα όπως ο Pb αντιδρά με τις επιφάνειες των ορυκτών όπως είναι το κορούνδιο α -Al₂O₃ δημιουργώντας ενδο-σφαιρικά ή εξωσφαιρικά σύμπλοκα. Επομένως, η φάση του κορουνδίου, η οποία εμφανίζεται σε μεγάλες θερμοκρασίες (πάνω από 400°C) ευνοεί τη διαδικασία της προσρόφησης επικίνδυνων μετάλλων. Σχετικά με τα οξυ-υδροξείδια του σιδήρου, τόσο στο B1CM όσο και στο B1CH, παρ' όλο που η μετατροπή του γκαιτίτη σε αιματίτη έχει γίνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία και στα δύο δείγματα (περίπου στους 300°C), υπάρχουν ενδιάμεσες φάσεις κατά την αφυδροξυλίωση του γκαιτίτη, ο πρωτοαιματίτης (στους 250°-400°C) και ο υδροαιματίτης (>430°C- 800°C) κάτι που μπορεί να συμβάλλει στη διαφορά των αποτελεσμάτων της προσρόφησης μεταξύ των δύο δειγμάτων B1CM και B1CH. Επομένως, η δημιουργία ενδιάμεσων φάσεων στην αφυδροξυλίωση του γκαιτίτη και του διασπόρου κατά τη θέρμανση του βωξίτη παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση των μετάλλων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 Συμπεράσματα

1. Στο πείραμα σταθεροποίησης που πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή κλίμακα αναμειγνύοντας διαφορετικά ποσοστά διασπορικού βωξίτη (0%,1%,2%,4%,5%, και 7%) με το έδαφος, τα αποτελέσματα έδειξαν την αποδοτικότητα του βωξίτη (ενεργοποίηση στους 350°C) για όλα τα υπό εξέταση στοιχεία και την προοπτική του για χρήση ως σταθεροποιητικό παράγοντα δυνητικά τοξικών στοιχείων στο έδαφος.

2. Βελτίωση της απόδοσης με αύξηση του ποσοστού ανάμιξης παρατηρήθηκε για τα στοιχεία As, Zn, Ni, Cr, Cu, Cd και Pb, γεγονός που υποδηλώνει ότι η προσθήκη του βωξίτη στο έδαφος δημιουργεί <<επιπλέον>> θέσεις ρόφησης των ασθενών συγκρατημένων ιόντων. Ο μέγιστος συντελεστής απόδοσης υπολογίστηκε στα δείγματα εδάφους που περιείχαν 7% βωξίτη. Ωστόσο τα στοιχεία Sb, Ba και Mn έδειξαν αρνητικούς συντελεστές απόδοσης όσο αυξανόταν το ποσοστό βωξιτικού υλικού στο έδαφος, δηλαδή τα στοιχεία αυτά δεν προσροφήθηκαν στις ορυκτολογικές φάσεις του βωξίτη και απελευθερώθηκαν στα διαλύματα της έκπλυσης.

3. Η ευαισθησία της αποδέσμευσης των στοιχείων στη μεταβολή του pH μετά την επίδραση του αντιδραστηρίου της TCLP (pH~5) κατέδειξε ότι η σταθεροποίηση των στοιχείων Zn, Cd, Cu, Cr και Ni ελαττώνεται σημαντικά με την ελάττωση του pH, ενώ η ρόφησή τους ευνοείται σε συνθήκες ουδέτερες ή αλκαλικές. Αντίθετα, η σταθεροποίηση των As, Pb και Sb ευνοείται από το χαμηλό pH, καθώς τα As και Sb συμπεριφέρονται σαν ανιόντα και μειώνεται η κινητικότητά τους σε όξινες συνθήκες και ο Pb παραμένει σταθερός σε μεγάλο εύρος τιμών pH. Ακραίους αρνητικούς συντελεστές απόδοσης μετά την TCLP έδωσαν τα στοιχεία Ba και Mn, γεγονός που υποδεικνύει την κινητοποίηση μέρους της συγκέντρωσής τους σε όξινες συνθήκες.

4. Όλα τα βωξιτικά δείγματα που ενεργοποιήθηκαν με θέρμανση ακόμα και ο ακατέργαστος βωξίτης μείωσαν τις συγκεντρώσεις των στοιχείων από το αρχικό έδαφος. Η απόδοση του ακατέργαστου βωξίτη και αυτών που θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες 105 και 350°C (B1R7, B1CL7, BA7) είναι περίπου ίδια ενώ μεγάλη διαφορά σημειώθηκε με την προσθήκη του βωξίτη που ενεργοποιήθηκε στους 450°C (B1CH7). Η σημαντική βελτίωση στην απόδοση του πυρωμένου δείγματος βωξίτη σε υψηλή θερμοκρασία (450°C), σε σύγκριση με τους βωξίτες που θερμάνθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (105 και 350°C) για το ίδιο ποσοστό ανάμιξης (7%), αποδίδεται σε μεταβολές που υφίστανται τα οξυ-υδροξείδια του Al και επιπροσθέτως των μεταβολών που υφίστανται οι φάσεις του Fe εντός του βωξίτη.

5.2 Προτάσεις για τη συνέχιση της έρευνας

1. Πιλοτική εφαρμογή

Με βάση τα θετικά αποτελέσματα που απέδωσαν τα εργαστηριακά πειράματα της παρούσας εργασίας, προτείνεται η ανάπτυξη πιλοτικής εφαρμογής στην ύπαιθρο, αρχικά στην περιοχή που έγινε η δειγματοληψία του εδάφους της παρούσας μελέτης με τη διάστρωση της βέλτιστης οικονομοτεχνικά ποσότητας τυποποιημένου βωξίτη στο πεδίο. Σκοπός της εφαρμογής αυτής θα είναι ο έλεγχος της αποδοτικότητας της μεθόδου σταθεροποίησης και η μέτρηση φυσικοχημικών παραμέτρων σε φυσικές συνθήκες και η σύγκριση με τα εργαστηριακά αποτελέσματα.

2. Πραγματοποίηση του πειράματος σταθεροποίησης με τη χρήση ερυθράς ιλύος (red mud).

Πέρα από τη χρήση του βωξίτη είναι πιθανό ότι και το παραπροϊόν που παράγεται κατά τη βιομηχανική εξαγωγή αλουμίνας από αυτόν είναι ένα υποσχόμενο υλικό σταθεροποίησης. Η ερυθρά ιλύς είναι ένα υλικό που σχηματίζεται μέσω της διαδικασίας Bayer κατά την παραγωγή αλουμίνας στη βιομηχανία αλουμινίου (Lopez et al., 1998). Η ραδιοτοξικότητα από την παρουσία Th (Gamaletsos et al., 2013), η κολλοειδής φύση των σωματιδίων της κόκκινης λάσπης καθώς και οι σχετικά μεγάλες ποσότητες που παράγονται, δημιουργούν σοβαρό κίνδυνο ρύπανσης, γι αυτό είναι αναγκαία η αναζήτηση μιας βελτιωμένης τεχνικής διάθεσης (Akay et al., 1998). Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για την αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος το οποίο παράγεται από τις βιομηχανίες (Gupta et al., 1997, 1998, 1998a; Gupta, 1998). Η ερυθρά ιλύς έχει χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση των τοξικών μεταλλικών ιόντων (Pb και Cr) (Erdem et al., 2004), για φθοριούχα (Cengeloglu et al., 2002), φωσφορικά (Shiao and Akashi, 1977; Koumanova et al, 1997; Pradhan et al, 1998), και για κατιόντα μετάλλων όπως, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} και Cd^{2+} (Apak et al, 1998; Lombi et al, 2002), λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε αλουμίνιο, σίδηρο και ασβέστιο. Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή οικοδομικών υλικών και κεραμικής, ως πληρωτικό υλικό σε ασφαλοστρωμένο δρόμο, σαν σιδηρομετάλλευμα και πηγή ποικίλων ορυκτών, αλλά ακόμα ένας μεγάλος όγκος εξακολουθεί να απορρίπτεται σε λίμνες τελμάτων για τις οποίες απαιτείται μεγάλη έκταση γης (Li, 1998), αυξημένο κόστος κατασκευής και συντήρησης. Η αποθήκευση στις λίμνες αυτές μπορεί να θέσουν σε κίνδυνο τους ζωντανούς οργανισμούς λόγω του καυστικού χαρακτήρα της λάσπης.

3. Περαιτέρω αναλύσεις με εξελιγμένες φασματοσκοπικές μεθόδους Synchrotron

Προκειμένου να διερευνηθούν οι μεταβολές που υφίσταται η δομή του διασπόρου κατά τη θέρμανσή του στους 450°C μπορεί μέσω της φασματοσκοπίας λεπτής υφής απορρόφησης ακτίνων X (Extended X-ray Absorption Fine Structure) με χρήση ακτινοβολίας Synchrotron να προσδιοριστεί η νανοδομή του ορυκτού καθορίζοντας τις αποστάσεις μεταξύ των Al-O και η χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης (TEM) να δώσει πληροφορίες για την απεικόνιση της διάταξης των ατομικών επιπέδων του δείγματος σε νανοκλίμακα. Με αυτό τον τρόπο είναι πιθανόν να γίνει ακριβής έλεγχος σε ποια ιόντα δίνεται η δυνατότητα να δεσμευτούν στο πλέγμα του διασπόρου βάσει του μεγέθους τους.

4. Στο εργαστηριακό πείραμα σταθεροποίησης της παρούσας έρευνας με προσροφητικό μέσο τον θερμικά κατεργασμένο βωξίτη μπορούν να τροποποιηθούν διάφορες παράμετροι με σκοπό τον έλεγχο της αποδοτικότητας υπό διαφορετικές συνθήκες:

- αλλαγή των αρχικών επιπέδων ρύπανσης των υπό μελέτη εδαφών (ενδεχομένως μικρότερα)
- αλλαγή του μέσου προς απορρύπανση π.χ. από ρυπασμένα εδάφη σε ρυπασμένα υδάτινα συστήματα
- χρήση θερμικά κατεργασμένου βωξίτη σε θερμοκρασία 400°C. Οι βωξίτες που θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες 350°C και 450°C έδειξαν διαφορές τόσο στις ορυκτολογικές αναλύσεις όσο και στα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων στο πείραμα της Σταθεροποίησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΗ

1. ALLEN, H.E., HUANG, C.P., BAILEY, G.W. AND BOWERS, A.R. (EDS.). (1996) Metal Speciation and Contamination of Soil. Lewis Publishers, Boca Raton.
2. ALLOWAY, B.J., (1995). Heavy Metals in Soils. Blackie Academic & Professional, Glasgow.
3. ALPASLAN, B., YUKSELEN, M.A., (2002). Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification. *Water, Air, and Soil Pollution* 133(1–4), 253–263.
4. ALTUNDOGAN, H.S., ALTUNDOGAN, S., TUMEN, F., BILDIK, M., (2000). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud, *Waste Manage.* 20 (8) 761–767.
5. ALTUNDOGAN, H.S., ALTUNDOGAN, S., TUMEN, F., BILDIK, M., (2002). Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management*, 22: 357–363.
6. ALTUNDOGAN, H.S., TUMEN, F., (2003). Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite II: The activation study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 824–833.
7. ALTUNDOGAN, H.S., ALTUNDOGAN, S., TUMAN, F. AND BILDIK, M., (2002). "Arsenic removal from aqueous solution by adsorption on activated red mud", *Waste Manage.*, vol. 22, p.357-363; 34.
8. ANDERSON, M. C. AND D. T. MALOTKY. (1979). The adsorption of protolyzable anions on hydrous oxides at the isoelectric pH. *J. Colloid Interface Sci.* 72:413-427.
9. ANDERSON, M. C., J. F. FERGUSON AND J. GAVIS. (1976). Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* 54:391-399.
10. ARVANITIDIS, N.D., VERANIS, N. & KONSTANDINIDIS, D.K., (1994). The gold bearing mineralisation of Chalkidiki. (in Greek) In: DABITZIAS, S. (ed.) *Proceedings of One-Day Symposium on Mineral Wealth of Chalkidiki and the Environment*, Gerakina Beach Hotel, Chalkidiki, Greece, 151–162.
11. AYOUB, S., GUPTA, A.K., BHAKAT, P.B. (2007). Performance evaluation of modified calcined bauxite in the sorptive removal of arsenic(III) from aqueous environment. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 293 247–254
12. AYOUB, S., GUPTA, A.K., BHAKAT, P.B., (2007). Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As(V) removal from water

- by modified calcined bauxite (MCB), *Separation and Purification Technology* 52 430–438.
13. BARAL, S.S., DAS, S.N., RATH, P., CHAUDHURY, G.R., (2007). Chromium(VI) removal by calcined bauxite. *Biochemical Engineering Journal* 34 69–75.
 14. BARBIERI, M., GABARINO, C., MASI, U., MIGNARDI, S., NICOLETTI, M., KASSOLI-FOURNARAKI, A. & FILLIPIDIS, A. (1995). A further contribution to the geochemistry of the granitoid pluton of Stratoni (Eastern Chalkidiki, Greece). In: *Proceedings of the XV Congress of the Carpatho-Balkan Geological Association. Special Publication, 4. Geological Society of Greece, Athens, 430–433.*
 15. BERG, M., TRAN, H.C., NGUYEN, T.C., PHAM, H.V., SCHERTENLEIB, R., GIGER, W., (2001). Arsenic contamination of groundwater in Vietnam: a human health threat. *Environmental Science and Technology* 35, 2621-2626.
 16. BERNSTEIN, L.R., WAYCHUNAS, G.A., (1987). Germanium crystal chemistry in hematite and goethite from Apex Mine, Utah, and some data on germanium in aqueous solution and in stottite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 623–630.
 17. BHAKAT, P.B., GUPTA, A.K., AYOUB, S., KUNDU, S., (2006). Investigations on arsenic(V) removal by modified calcined bauxite. *Colloids and Surf*, 281: 237–245.
 18. BODEK I., LYMAN W.J., REEHL W.F., ROSENBLATT D.H., (1998). *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods*, Pergamon Press, USA
 19. BONE B.D., BARNARD L.H., BOARDMAN D.I., CAREY P.J., HILLS C.D., JONES H.M., MACLEOD C.L. AND TYRER M. (2004). Review of scientific literature on the use of stabilisation/solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges, Environment Agency. www.environment-agency.gov.uk
 20. BONE, B.D., BARNARD, L.H., BOARDMAN, D.I., CAREY, P.J., HILLS, C.D., JONES, H.M., MACLEOD, C.L., TYLER, M. (2004) Review of Scientific Literature on the Use of Stabilisation/Solidification for the Treatment of Contaminated Soil, Solid Waste and Sludges, Science Report SC980003/SR2, Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, p. 343.
 21. BROWN, G.E. & STURCHIO, N.C., (2002). "An overview of synchrotron radiation applications to low temperature geochemistry and environmental science," in *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Sciences*, Volume 49, 1-115, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, eds. P. A. Fenter et al., Chantilly, VA: Mineralogical Society of America.

22. CALLAHAN, M.A., SLIMAK, M.W., AND GABEL, N.W. (1979), Water-Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants, Vol. 1, Introduction and Technical Background, Metals and Organics, Pesticides and PCBs. Report to U.S. EPA, Office of Water Planning and Standards, Washington, D.C.
23. CAPPUYNS, V. & SWENNEN, R. (2004) Secondary mobilisation of heavy metals in overbank sediments. *Journal of Environmental Monitoring*, 6, 434-440.
24. CAPPUYNS, V., SWENNEN, R. & VERHULST, J. (2006) Assessment of heavy metal mobility in dredged sediments: Porewater analysis, single and sequential extractions. *Soil & Sediment Contamination*, 15, 169-186.
25. CARIM, A.H., (1997). Conversion of Diaspore to Corundum: A New α -Alumina Transformation Sequence. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [10] 2677–80.
26. CARVALHO-E-SILVA, M.L., RAMOS, A.Y., TOLENTINO, H.C.N., ENWEILER, J., NETTO, S.M., ALVES, M.C.M., (2003). Incorporation of Ni into natural goethite: an investigation by X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist* 88, 876–882.
27. CHEN, S.L., DZENG, S.R., YANG, M.H., (1994). Arsenic species in groundwaters of the blackfoot disease area, Taiwan. *Environmental Science and Technology* 28, 877-881.
28. CHOROVER, J. & BRUSSEAU, M.L., (2009). "Kinetics of sorption-desorption," in *Kinetics of Water-Rock Interaction*, eds. S. L. Brantley, J. D. Kubicki, & A. F. White, 109-149, New York: Springer.
29. CHROSTOWSKI, P., DURDA, J.L., AND EDELMAN, K.G. (1991), "The Use of Natural Processes for the Control of Chromium Migration," *Remediation*, 2, pp. 341-351.
30. CONNER, J.R. KAI HOEFFNER, S.L., (1998). The History of Stabilization/Solidification Technology, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28 (4), pp. 325- 96.
31. CORNELL, R.M., SCHWERTMANN, U., (1996). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. VCH Weinheim, Berlin.
32. DE FARIA, D.L.A., LOPES, F.N., (2007). Heated goethite and natural hematite: can Raman spectroscopy be used to differentiate them, *Vibrational Spectroscopy* 45, 117–121.
33. DIXON, J.E. & S. DIMITRIADIS (1984). Metamorphosed ophiolitic rocks from the Serbo-Makedonian massif, near lake Volvi, northeast Greece. *Geological Society, London, Special Publications*, 17, 603-618.
34. DUDLEY, L.M., MCLEAN J.E., SIMS R.C.AND JURINAK J.J., (1988). Sorption of copper and cadmium from the watersoluble fraction of an acid mine waste by two calcareous soils. *Soil Science*. 145(3): 207- 214.

35. DUDLEY, L.M., MCLEAN, J.E. FURST, T.H. AND JURINAK, J.J. (1991). Sorption of Cd and Cu from an acid mine waste extract by two calcareous soils: column studies. *Soil Sci.* 151(2):121-135.
36. DZOMBAK, D.A. AND MOREL F.M.M. (1990), *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*, John Wiley & Sons, New York.
37. ELIOPOULOS, D.G. & M. ECONOMOU-ELIOPOULOS (1991). Platinum- group element and gold contents in the Skouries porphyry copper deposit, Chalkidiki peninsula, northern Greece. *Economic Geology*, 86, 740-749.
38. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) 1992. Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure. Available:

<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1311.pdf> [accessed 25 July 2006].
39. ERDEM, M., ALTUNDOGAN, H.S., TUMEN, F., (2004). Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite, *Minerals Engineering* 17, 1045-1052.
40. ESSINGTON, M.E., (2004). *Soil and Water Chemistry*. Boca Raton, FL: CRC Press.
41. EVANKO, C.R. AND DZOMBAK, D.A., (1997). *Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater*. Carnegie Mellon University Department of Civil and Environmental Engineering Pittsburgh, PA Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center
42. EVANS, L.J. (1989), "Chemistry of Metal Retention by Soils, *Environ. Sci. Tech.*, 23: 1046- 1056.
43. FARES, Y., ALSHAEBI, W., ZUHAIRI, W., YAACOB A.R., SAMSUDIN, (2010). Removal of Arsenic from Contaminated Water by Selected Geological Natural Materials. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(9): 4413-4422, 2010
44. FEDERAL REMEDIATION TECHNOLOGY ROUNDTABLE (FRTR), 2002. *Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide*. Version 4.0. USA. URL: <<http://www.frtr.gov/matrix2>>.
45. FLEMING, H.L., (1990). Water treatment products and processes. *Ibid*, 263.
46. FLEMING, H.L., GOODBOY, K.P., (1990). Selective adsorption processes. *Alumina chemicals, Science and Technology Hand Book*, L.D.Hart (Editor), The American Ceramic Society Inc. Westerville, Ohio, 251.
47. FÖLDVÁRI M., (2011). Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. *Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary*, v. 213

48. FREI, R. (1995). Evolution of mineralizing fluid in the porphyry copper system of the Skouries deposit, northeast Chalkidiki (Greece): Evidence from combined Pb-Sr and stable isotope data. *Economic Geology*, 90, 746-762.
49. FRTR, 1999. Thermal desorption. Federal Remediation Technologies Roundtable. USEPA, 401 M Street, S.W., Washington, DC, http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_29.html
50. GAMALETOS P., GODELITSAS A., DOTSIKA E., TZAMOS E., GOTTLICHER J., AND FILIPPIDIS A. (2013). Geological Sources of As in the Environment of Greece: A Review
51. GAMALETOS P, GODELITSAS A, KUZMIN A, LAGOS M, XANTHOS S, MERTZIMEKIS T, GOETTLICHER J, STEININGER R, ZARKADAS C, KOMELKOV A, PONTIKES Y & ANGELOPOULOS G (2013). New Insights into Environmental Characterization of Bauxite Residues (Red Mud) from Greece. *Mineralogical Magazine*, 77(5) 1136.
52. GERTH, J., (1989). Unit cell dimensions of pure and trace metal associated goethites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 363–371.
53. GILG, H.A. & FREI, R. (1994). Chronology of magmatism and mineralization in the Kassandra mining area, Greece: The potentials and limitations of dating hydrothermal illites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2107-2122.
54. GODELITSAS A, NASTOS P, MERTZIMEKIS TJ, TOLI K, SIMON R, STEININGER R, GOTTLICHER J (2011) A microscopic and synchrotron-based characterization of urban particulate matter (PM10-PM2.5 and PM2.5) from Athens atmosphere, Greece. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269:3077–3081
55. GREENWOOD, N.N., EARNSHAW, A., (1984). *Chemistry of Elements*, Pergamon Press, Oxford (Chapter 13).
56. GROGAN, K.L., GILKES, R.J., LOTTERMOSER, B.G., (2003). Maghemite formation in burnt plant litter at East Trinity, North Queensland, Australia. *Clays and Clay Minerals* 51, 390–396.
57. GUALTIERI, A.F., VENTURELLI, P., (1999). In situ study of the goethite– hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. *American Mineralogist* 84, 895–904.
58. GUNDERSEN, P, STEINNES, E., (2003). Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers. *Water Research* 37 307–318

59. GUO, G., ZHOU, Q., MA, L.Q. (2006). Availability and Assessment of Fixing Additives for the In Situ Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: a Review, *Environmental Monitoring and Assessment*, 116, 513-528.
60. GUPTA, V.K., SAINI, V.K., JAIN, N., (2005). Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand, *J. Colloid Interf. Sci.* 288 (1) 55–60.
61. GUSTAFSSON, J.P., AND JACKS, G. (1995) Arsenic geochemistry in forest soil profiles as revealed by solid-phase studies. *Applied Geochemistry*, 10, 307-315.
62. HALTER, W.E., PFEIFER, H.R., (2001). Arsenic (V) adsorption onto α - Al₂O₃ between 25 and 70°C. *Appl Geochem*, 16: 793–802.
63. HENKE KR, HUTCHISON A (2009) Arsenic chemistry. In: Henke KR (ed) *Arsenic environmental chemistry, health threats and waste treatment*. Wiley, UK
64. HESTERBERG, D., DUFF, M.C., DIXON, J.B. AND VEPRASKAS, M.J., (2011). X-ray microspectroscopy and chemical reactions in soil microsites. *Journal of Environmental Quality* 40, 667-678.
65. HICKEY, M.G. AND KITTRICK, J.A., (1984). Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel, and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *Journal of Environmental Quality* 13:372-376.
66. HINGSTON, F.J., POSNER, A.M. AND QUIRK, J.P., (1971). Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. *Discussions of the Faraday Society*, 52, 334-342.
67. JOHNSON, C.A., MOENCH, H., WERSIN, P., KUGLER, P., WENGER, C., (2005). Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *Journal of Environmental Quality* 34, 248e254.
68. JONES, J.M. (Ed.) (1980). *Complex sulfide ores*, The Institute of Mining and Metallurgy, London, pp. 260-270.
69. JOSHI, A., AND CHAUDHURI, M., (1996). “Removal of arsenic from ground water by iron oxide-coated sand.” *J. Environ. Eng., ASCE*, 122, 769-771.
70. KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H., (2001). *Trace elements in soils and plants*. 3rd edition, CRC Press, USA, 331 p.
71. KALOGEROPOULOS, S. & ECONOMOU, G. (1987). A study of sphalerite from the carbonate – hosted Pb-Zn sulfide deposits of the Eastern Chalkidiki Peninsula, Northern Greece. *Canadian Mineralogist*, 25, 639–646.
72. KALOGEROPOULOS, S.I., KILIAS, S.P., BITZIOS, D.C., NICOLAOU, M. & R.A. BOTH (1989). Genesis of the Olympias carbonate- hosted Pb-Zn(Au,Ag) sulfide ore

- deposit, eastern Chalkidiki peninsula, northern Greece. *Economic Geology*, 84, 1210-1234.
73. KARIM M.M., (2000). Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. *Water Resources*. Vol. 34, No. 1, 304-310.
74. KETTERINGS, Q.M., NOORDWIJK, M.V., BIGHAM, J.M., (2002). Soil phosphorous availability after slash-and burn fires of different intensities in rubber agroforests in Sumatra, Indonesia. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 92, 37–48.
75. KINNIBURGH, D.G., JACKSON, M.L., AND SYERS, J.K. (1976), “Adsorption of Alkaline Earth, Transition, and Heavy Metal Cations by Hydrous Oxide Gels of Iron and Aluminum,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40: 796-800.
76. KOCKEL, F., MOLLAT, H. & H.W. WALTHER (1977). Erläuterungen zur geologischen Karte der Chalkidiki und angrenzender Gebiete 1:100000 (Nord-Griechenland): Hannover, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, p. 119.
77. KOTUBY-AMACHER, J. AND GAMBRELL, R.P., (1988). Factors affecting trace metal mobility in subsurface soils. Editor. *Factors affecting trace metal mobility in subsurface soils*. U. S. Environmental Protection Agency. EPA/600/2-88/ 036.
78. KRUPKA K. M. AND SERNE R. J. (2002). *Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments*. PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY, UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY.
79. KUNDU, S. AND GUPTA, A.K., (2006). Investigations on the efficiency of iron oxide coated cement (IOCC) towards As(V)-kinetics, equilibrium and thermodynamic. *Journal of Colloids and Interfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 273, 121-128.
80. KUNDU, S., KAVALAKATT, S.S., PAL, A., GHOSH, S.K., MANDAL, M., PAL, T., (2004). Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study. *Water Research* Oct;38(17):3780-90.
81. KUO, S., HEILMAN, P.E. AND BAKER, A.S., (1983). Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter. *Soil Sci.* 135:101-109.
82. KURIAKOSE, S., SINGH, T.S., PANT, K.K., (2004). Adsorption of As(III) from aqueous solution onto iron oxide impregnated activated alumina, *Water Qual. Res. J. Can.* 39 (3) 258–266.
83. LADEIRA, A.C.Q., CIMINELLI, V.S.T., (2004). Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents, *Water Res.* 38 (8) 2087–2094.

84. LAGREGA, M.D., BUCKINGHAM, P.L. AND EVANS, J.C., (2001). Hazardous Waste Management, 2nd edition, McGraw-Hill, New York.
85. LANDERS, M., GILKES, R.J., (2007). Dehydroxylation and dissolution of nickeliferous goethite in New Caledonian lateritic Ni ore. Applied Clay Science 35, 162–172.
86. LANDERS, M., GILKES, R.J., WELLS, M., (2009). Dissolution kinetics of dehydroxylated nickeliferous goethite from limonitic lateritic nickel ore. Applied Clay Science 42, 615–624.
87. LI, Y., LIU, C., LUAN, Z., PENG, X., ZHU, C., CHEN, Z., ZHANG, Z., FAN, J., JIA, Z., (2006). Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash, Journal of Hazardous Materials B137, 374-383.
88. LIU, C.-J., LI, Y.-Z., LUAN, Z.-K., CHEN, Z.-Y., ZHANG Z.-G., JIA, Z.-P., (2007). Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. Journal of Environmental Sciences 19 1166–1170
89. LIU, X., ZHANG, N., SUN, H., ZHANG, J., AND LI, L., (2011). “Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue—red mud,” Cement and Concrete Research, vol. 41, no. 8, pp. 847–853.
90. LIVESEY, N.T., AND HUANG, P.M., (1981). Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions: Soil Science, v.131, p. 88–94.
91. LOMBI, E., ZHAO, F.-J., ZHANG, G., SUN B., FITZ, W., ZHANG, H., MCGRATH, S.P., (2002). In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical Assessment. Environmental Pollution 118 435–443
92. MA, M., LU, Y., CHEN R., MA, L., WANG Y., (2014). Hexavalent Chromium Removal from Water Using Heat-Acid Activated Red Mud. Open Journal of Applied Sciences, 4, 275-284
93. MACKENZIE, R.C., (1957). The Differential Thermal Investigation of Clays. Mineralogical Society of Clay Minerals Group, London.
94. MANDAL, B.K., SUZUKI, K.T., (2002). Arsenic round the world: a review. Talanta 58, 201- 235.
95. MANNING, B.A., AND GOLDBERG, SABINE, (1996). Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite: Clays and Clay Minerals, v. 44, p. 609–623.
96. MANNING, B.A., GOLDBERG, S. (1997) Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral–water interface. Environmental Science and Technology, 31, 2005–2011.

97. MAURICE, P.A., (2009). Environmental Surfaces and Interfaces From The Nanoscale To The Global Scale. New York, NY: Wiley.
98. MCBRIDE M B, (1994). Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press, Inc., New York.
99. MCLEAN J.E. AND BLEDSOE B.E. (1992). Behavior of Metals in Soils, United States Environmental Protection Agency
100. MISHRA, S.P., MOHAPATRA, D., MISHRA, D., CHATTOPADHYAY, P., CHAUDHURY G.R., DAS R.P., (2014). Arsenic adsorption on natural minerals. J. Mater. Environ. Sci. 5 (2) 350-359
101. MOHAN, D., AND PITTMAN, C.U., (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review.
102. MOHAPATRA, D., MISHRA D., PARK, K.H., (2008). A laboratory scale study on arsenic(V) removal from aqueous medium using calcined bauxite ore Journal of Environmental Sciences 20 683–689
103. NEBEL, M.L., HUTCHINSON, R.W. AND ZARTMAN R.E., (1991). Metamorphism and polygenesis of the Madem Lakkos polymetallic sulfide deposit, Chalkidiki, Greece. Economic Geology, 86, 81-105.
104. NESBITT, H.W., MUIR, I.J., PRARR, A.R, (1995). Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 9, 1773-1786.
105. NICKSON, R.T., MC ARTHUR, J.M., RAVENSCROFT, P., BURGESS, W.G., AHMED, K.M., (2000). Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry*. 15, 403-413.
106. NICOLAOU, M. & KOKONIS, D. (1980). Geology and development of Olympias mine, eastern Chalkidiki, Macedonia, Greece; In:
107. NOLL, K.E., GOUNARIS, V., HOU W., (1992). Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Thomas and Clark, USA.
108. NORDSTROM, D.K., (2002). Worldwide occurrences of arsenic in groundwater. Science 296, 2143-2145.
109. O'DAY, P. A., AND VLASSOPOULOS, D. (2010). "Mineral-based amendments for remediation." Elem., 6(6), 375–381.
110. PANTAZIDOU M., KAPNIARIS S., KATSIRI A. AND CHRISTIDIS A. (2007), "Pollutant trends and hazard ranking in Elefsis Bay, Greece", Desalination, Vol. 210, Issue 1-3, 69-82

- 111.PAPAKONSTANTINOU, A., VERANIS, N. & POLYZONIS, E., (1996). Hydrochemical– Hydrogeological Study of Olympos – Stratonion, Chalkidiki. Technical Report. IGME, Thessaloniki.
- 112.PARTEY, F., NORMAN, D.I., NDUR, S., NARTEY, R., (2009) Mechanism of arsenic sorption onto laterite iron concretions. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 337, p. 164-172.
- 113.PE-PIPER, G. & PIPER, D.J.W. (2002). *The Igneous Rocks of Greece: The Anatomy of an Orogen*. Gebruder Borntraeger, Berlin.
- 114.PEREIRA, J.A.M., SCHWAAB, M., DELL'ORO, E., CARLOS PINTO, J., MONTEIRO, J.L.F., HENRIQUES, C.A., (2009). The kinetics of gibbsite dissolution in NaOH. *Hydrometallurgy* 96, 6–13.
- 115.PERRIER, N., GILKES, R.J., COLIN, F., (2006). Heating iron rich soils increases the dissolution rate of metals. *Clay and Clay Minerals* 54, 165–175.
- 116.PETERS, S.C., BLUM, J.D., KLAUE, B., KARAGAS, M.R., (1999). Arsenic occurrence in New Hampshire drinking water. *Environmental Science and Technology* 33, 1328-1333.
- 117.PIERCE, M.L. AND MOORE, C.B., (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron oxyhydroxides. *Water Research*, 16, 1247-1253.
- 118.POZAS, R., ROJAS, C.T., OCANA, M., SERNA, C.J., (2004). The nature of Co in synthetic Co-substituted goethites. *Clay and Clay Minerals* 52, 760–766.
- 119.PULS, R.W., POWELL, R.M. CLARK, D. AND ELDRED, C.J., (1991). Effect of pH, solid/solution ratio, ionic strength, and organic acids on Pb and Cd sorption on kaolinite. *Water, Air, and Soil Pollution* 57-58:423-430.
- 120.PULS, R.W., POWELL, R.M. CLARK, D.A. AND PAUL C.J., (1991). Facilitated transport of inorganic contaminants in ground water: Part II. colloidal transport. EPA/600/M-91/040. U.S. EPA Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, OK.
- 121.RAVENSCROFT P, BRAMMER H, RICHARDS K (2009) Arsenic pollution: a global synthesis. RGS-IBG Book Series. Wiley, UK
- 122.REDMAN, A.D., MACALADY, D.L., AHMANN, D., (2002). Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite, *Environ. Sci. Technol.* 36 (13) 2889–2896.
- 123.ROBERTSON, F.N., (1989). Arsenic in ground-water under oxidizing conditions, south-west United States: *Environmental Geochemistry and Health*, v. 11, p. 171–186

- 124.ROCHA, J., ADAMS, J.M., KLINOWSKI, J., (1990). The rehydration of metakaolinite to kaolinite: evidence from solid state NMR and cognate techniques. *Journal of Solid State Chemistry* 89, 260–274.
- 125.ROSS, S. (1989) *Soil Processes: A Systematic Approach*, Routledge, London.
- 126.RUAN, H.D., FROST, R.L., KLOPROGGE, J.T., DUONG, L., (2002). Far-infrared spectroscopy of alumina phases. *Spectrochimica Acta Part A* 58, 265–272.
- 127.SAKELLARIOU, D. (1989). *Geologie des Serbomazedonischen Massivs in der nordostlichen Chalkidiki, N-Griechenland – Deformation and Metamorphose*. PhD thesis, Univ. Johannes Gutenberg, Mainz, Germany.
- 128.SALMINEN R (ED), BATISTA MJ, BIDOVEC M, DEMETRIADES A, DE VIVO B, DE VOS W, DURIS M, GILUCIS A, GREGORAUSKIENE V, HALAMIC J, HEITZMANN P, LIMA A, JORDAN G, KLAVER G, KLEIN P, LIS J, LOCUTURA J, MARSINA K, MAZREKU A, O’CONNOR PJ, OLSSON SA°, OTTESEN RT, PETERSELL V, PLANT JA, REEDER S, SALPETEUR I, SANDSTRO`M H, SIEWERS U, STEENFELT A, TARVAINEN T (2005) *Geochemical atlas of Europe. Part 1: background information, methodology and maps*. Espoo Geological Survey of Finland, p 526. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>
- 129.SANTILLAN-MEDRANO, J. AND JURINAK J.J. (1975). The chemistry of lead and cadmium in soils: solid phase formation. *Soil Science Society of America Proceedings* 29:851-856.
- 130.SAPOUNTZIS, E., KASSOLI-FOURNARAKI, A. & CHRISTOFIDES, G. (1990). Amphibolites from the Serbo-Macedonian Massif (northern Greece). *Geologica Balcanica*, 20, 3–17.
- 131.SCHWERTMANN, U., GASSER, U., STICHER, H., (1989). Chromium-for-iron substitution in synthetic goethites. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 53, 1293–1297.
- 132.SCHWERTMANN, U., PFAB, G., (1996). Structural vanadium and chromium in lateritic iron oxides: Genetic implications. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 60, 4279–4283.
- 133.SINGH, B. & GRÄFE, M. (2010). *Synchrotron-Based Techniques in Soils and Sediments*. New York, NY: Elsevier.
- 134.SINGH, T.S., PANT, K.K., (2004). Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina, *Sep. Purif. Technol.* 36 139–147.
- 135.SMEDLEY, P.L., KINNIBURGH, D.G., (2005). Sources and behaviour of arsenic in natural water, Chapter 1 in *United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water*

136. SMEDLEY P.L., NICOLLI H.B., MACDONALD D.M.J., BARROS A.J., TULLIO J.O., (2002). Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina, *Applied Geochemistry* 17 (3) 259–284.
137. SMITH, E., NAIDU R., AND ALSTON A.M., (1998) Arsenic in the soil environment. *Advances in Agronomy*, 64, 149-195.
138. SMITH, L.A., MEANS, J.L., CHEN, A., ALLEMAN, B., CHAPMAN, C.C., TIXIER, J.S., JR., BRAUNING, S.E., GAVASKAR, A.R., AND ROYER, M.D. (1995), *Remedial Options for Metals-Contaminated Sites*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
139. SPOSITO, G. (2004). *The Surface Chemistry of Natural Particles*. New York, NY: Oxford University Press.
140. SPOSITO, G., (1989). *The chemistry of soils*. Oxford Univ. Press, New York
141. SPOSITO, G., (2008). *The Chemistry of Soils*, 2nd ed. New York, NY: Oxford University Press.
142. STIERS, W., SCHWERTMANN, U., (1985). Evidence for manganese substitution in synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1909–1911.
143. STUCKI, J.W., BAILEY, G.W. AND GAN, H. (1995) Redox Reactions in Phyllosilicates and Their Effects on Metal Transport. In: *Metal Speciation and Contamination of Soil* (Eds: Allen, H, Huang, C.P., Bailey, G.W and Bowers, A.R.) Lewis Publishers, Boca Raton.
144. STUMM, W. (1992). *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interfaces in Natural Systems*. Wiley Interscience, New York, 428 p.
145. STUMM W., MORGAN J.J., (1996). *Aquatic Chemistry*, third ed., Wiley, New York, p. 780.
146. SUBRAMANIAN, S., (1996). Arsenic poisoning in West Bengal. *Science* 274, 1287-1288.
147. TAMAKI, S. AND FRANKENBERGER, W.T., (1992). Environmental biochemistry of arsenic. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 124: 79-104.
148. TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C. AND BISSON, M., (1980). Trace metal speciation in the Yamaoka and St. Francois Rivers (Quebec). *Canadian Journal Earth Science* 17:90-105.
149. THIRUNAVUKKARASU, O.S., VIRAGHAVAN, T., SURAMANIAN, K.S., (2003). Arsenic removal from drinking water using iron-oxide coated sand, *Water Air Soil Pollut.* 142 95–111.

150. THOMPSON, H.S. (1850). On the absorbent power of soils. *Journal of the Royal Agricultural Society England* 11, 68-74.
151. THOMPSON, A. & GOYNE, K. W. (2012). Introduction to the Sorption of Chemical Constituents in Soils. *Nature Education Knowledge* 4(4):7
152. TRESINTSI S., SIMEONIDIS K., ESTRADE S., MARTINEZ-BOUBETA C., VOURLIAS G., PINAKIDOU F., KATSIKINI M., PALOURA E. C., STAVROPOULOS G., MITRAKAS M., (2013). Tetravalent Manganese Feroxyhyte: A Novel Nanoadsorbent Equally Selective for As(III) and As(V) Removal from Drinking Water. *Environmental Science & Technology* 47 (17), 9699–9705
153. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington, DC (2008). "Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods." Document no. SW-846. 3rd Edition.
154. U.S. EPA (1990). Final Best Demonstrated Available Technology (BDAT) Background Document for K031, K084, K101, K102, Characteristic Arsenic Wastes (D004), Characteristic Selenium Wastes (D010), and P and U Wastes Containing Arsenic and Selenium Listing Constituents. Office of Solid Waste.
155. U.S. EPA (2001). Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (Tenth Edition). Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA-542-R-01-004, <http://clu.in.org>.
156. U.S. EPA (2012). A Citizen's Guide to Solidification and Stabilization. EPA 542-F-12-019, www.epa.gov/superfund/sites, www.clu.in.org
157. U.S. EPA (2007). Land Research Program Multi-Year Plan: Fiscal Years 2007-2012. Office of Research and Development. Final Report.
158. US EPA, (1989). Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes, Physical Tests, Chemical Testing Procedures, Technology Screening and Field Activities, EPA/625/6-89/022, Office of Research and Development.
159. US EPA, (1997) Engineering Bulletin: Technology Alternatives for the Remediation of Soils Contaminated with As, Cd, Cr, Hg, and Pb, EPA/540/S-97/500, Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development.
160. US EPA, (2002). Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water, EPA-542-R-02-004, Office of Groundwater and Drinking Water
161. US EPA. (1994). ARCS Remediation Guidance Document. EPA 905-B94-003. Chicago, Ill.: Great Lakes National Program Office.

162. US EPA (2000) Solidification/Stabilization Use at Superfund Sites, EPA-542-R-00-010, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.
163. VAISHYA, R.C., GUPTA, S.K., (2003). Arsenic removal from groundwater by iron impregnated sand. *Journal of Environmental Engineering - ASCE* 129, 89–92.
164. VAN DER SLOOT, H.A., HEASMAN, L., (1997) Quevauviller, Ph., Harmonization of leaching/ extraction tests, Elsevier, Amsterdam.
165. WANG S., MULLIGAN C.N., (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: 3127 sources, behavior and distribution, *Science of the Total Environment*. 366 701–721
166. WAY, J.T., (1850). On the power of soils to absorb manure. *Journal of the Royal Agricultural Society England* 11, 313-379.
167. WAYCHUNAS, G.A., REA, B.A., FULLER, C.C., DAVIS, J.A., (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2251–2269.
168. WEFERS, K., MISRA, C., (1987). Oxides and hydroxides of aluminium. Alcoa Technical Paper no.19, Alcoa laboratories.
169. WELLS M.A., (1998). Mineral, chemical and magnetic properties of synthetic, metal-substituted goethite and hematite. PhD Thesis. Faculty of Natural and Agricultural Sciences, University of Western Australia.
170. WELLS, M.A., FITZPATRICK, R.W., GILKES, R.J., (2006). Thermal and mineral properties of Al, Cr, Mn, Ni and Ti-substituted goethite. *Clay and Clay Minerals* 54, 176–194.
171. WESLEY E.W.JR, (2000) “Industrial Water Pollution Control”, McGraw-Hill, USA, 138-151.
172. WHO, (2001). BARIUM AND BARIUM COMPOUNDS. Harlal Choudhury, Richard Cary
173. WHO, (1999). Arsenic contamination in the world. In: www.who.int/pec-super/Othlec/Arsenic/Series2/002.htm.
174. WILES, C.C., (1997). Solidification and Stabilization Technology, In: *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, H. M. Freeman, ed., McGraw-Hill, New York, 1997.
175. WILKIE, J.A., HERING, J.G., (1996). Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes, *Colloids and Surfaces A: Physical Chemical Engineering Aspects*, 107, 97-110.

176. WOLSKA, E., SCHWERTMANN, U., (1989). Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite. *Zeitschrift fur Kristallographie* 189, 223–237.
177. WU, C.-S. AND LIU, D.Y., (2012). Mineral Phase and Physical Properties of RedMud Calcined at Different Temperatures, *Journal of Nanomaterials*, 2012 6p.
178. YUSIHARNI, E., GILKES R., (2012). Rehydration of heated gibbsite, kaolinite and goethite: An assessment of properties and environmental significance. *Applied Clay Science* 64 61–74
179. ZHANG, F.-S., ITOH, H., (2005). Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system, *Chemosphere* 60 (3) 319–325.
180. ZHANG, W., SINGH, P., PALING, E., DELIDES, S., (2004). Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores *Minerals Engineering* 17, 517.
181. ZHANG, Z., FENTER, P., CHENG, L., STURCHIO, N.C., BEDZYK, M.J., PREDOTA, M., BANDURA, A., KUBICKI, J.D., LVOV, S.N., CUMMINGS, P.T., CHIALVO, A.A., RIDLEY, M.K., BENEZETH, P., ANOVITZ, L., PALMER, D.A, MACHESKY, M.L., AND WESOLOWSKI D.J., (2004) Ion adsorption at the rutile-water interface: Linking molecular and macroscopic properties. *Langmuir* 20, 4954-4969.
182. ZONE, M. (2005). Bauxite Information. <http://www.mineralszone.com/minerals/bauxite.html>

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

183. ΑΔΑΜ Κ. & ΓΑΖΕΑ Β. (1994): Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα μεταλλεία Κασσάνδρας. Ημερίδα ΓΕΩΤ.Ε.Ε., Γερακινή Χαλκιδικής, 127-148.
184. ΒΑΛΑΒΑΝΙΔΗΣ ΑΘ. ΚΑΙ ΒΛΑΧΟΓΙΑΝΝΗ Θ. (2008). Περιβαλλοντική Χημεία και Οικοτοξικολογία, Διαχείριση Οικοσυστημάτων Εκτίμηση Οικολογικού Κινδύνου
185. ΚΕΛΕΠΕΡΤΖΗΣ, Α.Ε. (2000). Εφαρμοσμένη Γεωχημεία, Μακεδονικές Εκδόσεις, Αθήνα, σ. 301.
186. ΚΟΥΙΜΤΖΗ Θ., ΦΥΤΙΑΝΟΥ Κ., ΣΑΜΑΡΑ- ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Κ., (1998). Χημεία Περιβάλλοντος, University Studio Press, Θεσσαλονίκη, σελ 233.
187. ΛΕΚΚΑΣ Δ.Θ. (1996). Περιβαλλοντική Μηχανική Ι Διαχείριση Υδατικών Πόρων, Technograph, Αθήνα, σελ 507.
188. ΞΕΝΙΔΗΣ (2008) σημειώσεις από: postgrasrv.hydro.ntua.gr/gr/edmaterial/education/xenidis/Statheropoiisi_notes.pdf.

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_menu.htm

http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel%28II%29_nitrate

http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Ni.htm

<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/text/Ni.pdf>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1:

Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων κατά τη διάρκεια των 4 κύκλων διαβροχής

Πίνακας 1: Αποτελέσματα παρακολούθησης pH, αγωγιμότητας και TDS των ποσοστών ανάμειξης με τον βωξίτη (0%, 1%, 2%, 4%, 5% και 7%) για το χρονικό διάστημα ενός μήνα				
	Δείγμα	pH	αγωγιμότητα (μS)	TDS (g/L)
1η βδομάδα	BA0	4,761	206	189,4
	BA1	4,997	341,9	322
	BA2	5,815	459,7	423,9
	BA4	6,487	805,8	752,9
	BA5	6,736	1.079	981,1
	BA7	6,619	1.250	1.141
2η βδομάδα	BA0	5,537	204	205,1
	BA1	5,738	367,3	339,3
	BA2	6,218	547,9	478,5
	BA4	6,851	940,8	804,4
	BA5	7,191	1097	1015
	BA7	7,402	1107	1043
3η βδομάδα	BA0	5,439	118,9	110,4
	BA1	5,755	230,7	216,1
	BA2	6,29	295,1	274,5
	BA4	6,862	668,2	627,1
	BA5	7,195	652,6	612,1
	BA7	7,489	769,7	716,7
4η βδομάδα	BA0	5,526	129,1	120,2
	BA1	5,651	295,3	275,9
	BA2	6,2	379,6	356,9
	BA4	6,76	691,7	642,9
	BA5	7,22	879,1	818,3
	BA7	7,545	1015	938,9

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2:

Αποτελέσματα μετρήσεων και χημικών αναλύσεων από την έκπλυση με νερό σύμφωνα με το πρότυπο EN12457/4

Πίνακας 2α: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, αγωγιμότητας, TDS, Cr (VI) και SO₄²⁻ στα εκχυλίσματα των μικτών δειγμάτων με διαφορετικά ποσοστά βωξίτη (B1CM) (EN 12457/4)										
Δείγμα	pH	mean	αγωγιμότητα (μS)	mean	TDS (ppm)	mean	Cr(VI) (mg/l)	mean	SO₄²⁻ (mg/l)	mean
BA0a	5,534	5,9	49,9	45,6	46,86	42,8	0,046	0,048	4,6	5,1
BA0b	6,075		44,31		41,48		0,036		4,6	
BA0c	6,169		42,62		39,96		0,061		6,2	
BA1a	6,237	6,3	70,48	74,5	66,11	68,9	0,064	0,048	21,4	22,3
BA1b	6,329		78,05		73,19		0,055		23,8	
BA1c	6,27		75,08		67,36		0,025		21,6	
BA2a	7,084	7,0	123,3	116,6	114,2	108,8	0,039	0,060	41	40,3
BA2b	7,193		118,1		110,8		0,076		41,4	
BA2c	6,798		108,5		101,5		0,066		38,6	
BA4a	7,412	6,7	210,3	209,1	196,7	195,5	0,039	0,054	65	63,9
BA4b	5,2		245,4		229,7		0,071		69,8	
BA4c	7,38		171,5		160,2		0,052		57	
BA5a	7,501	7,4	224	221,8	209,6	207,6	0,071	0,074	74,2	74,8
BA5b	7,426		232,2		217,3		0,074		78,2	
BA5c	7,408		209,3		196		0,077		72	
BA7a	7,884	7,8	301,4	300,0	281,9	281,0	0,046	0,051	86,8	86,1
BA7b	7,787		304,1		284,7		0,053		86,6	
BA7c	7,64		294,6		276,5		0,054		84,8	
BLNC1a	6,396		4,13		3,87		0,039		1	
BLNC1b	5,321		2,86		2,64		0,012		1	
BLNC2a	6,729		3,56		3,38		0,012		0,6	
BLNC2b	6,89		7,97		7,24		0,013		2,8	

Πίνακας 2β: Προσδιορισμός αναλογίας περιεκτικότητας ξηρού υλικού και υγρασίας σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/4

Δείγμα	Βάρος ταψιού (gr)	Mw test (gr)	Μεικτό βάρος ξηρό (gr)	MD test (gr)	Υγρό-ξηρό (gr)	Υγρασία %	DR (%)	MC (%)	L (ml)	L/S (10 ml/gr)	Mw REAL	MD REAL
BA0a	22,35	10,1	30,36	8,01	2,09	20,69	79,31	26,09	78,0	780,1	113,5	90
BA0b	22,35	10,1	30,36	8,01	2,09	20,69	79,31	26,09	78,0	780,1	113,5	90
BA0c	22,35	10,1	30,36	8,01	2,09	20,69	79,31	26,09	78,0	780,1	113,5	90
BA1a	21,89	10,08	29,93	8,04	2,04	20,24	79,76	25,37	78,4	783,6	112,8	90
BA1b	21,89	10,08	29,93	8,04	2,04	20,24	79,76	25,37	78,4	783,6	112,8	90
BA1c	21,89	10,08	29,93	8,04	2,04	20,24	79,76	25,37	78,4	783,6	112,8	90
BA2a	25,01	10,55	33,56	8,55	2	18,96	81,04	23,39	83,5	835,0	111,1	90
BA2b	25,01	10,55	33,56	8,55	2	18,96	81,04	23,39	83,5	835,0	111,1	90
BA2c	21,46	10,74	30,85	9,39	1,35	12,57	87,43	14,38	92,6	925,5	102,9	90
BA4a	36,6	10,23	45,13	8,53	1,7	16,62	83,38	19,93	83,6	836,0	107,9	90
BA4b	36,6	10,23	45,13	8,53	1,7	16,62	83,38	19,93	83,6	836,0	107,9	90
BA4c	20,76	10,79	30,18	9,42	1,37	12,70	87,30	14,54	92,8	928,3	103,1	90
BA5a	30,53	10,18	38,99	8,46	1,72	16,90	83,10	20,33	82,9	828,8	108,3	90
BA5b	30,53	10,18	38,99	8,46	1,72	16,90	83,10	20,33	82,9	828,8	108,3	90
BA5c	26,31	10,54	35,51	9,2	1,34	12,71	87,29	14,57	90,7	906,6	103,1	90
BA7a	25,11	10,72	34,09	8,98	1,74	16,23	83,77	19,38	88,1	880,6	107,4	90
BA7b	25,11	10,72	34,09	8,98	1,74	16,23	83,77	19,38	88,1	880,6	107,4	90
BA7c	20,68	10,31	29,83	9,15	1,16	11,25	88,75	12,68	90,3	903,4	101,4	90

Πίνακας 2γ: Μέσες τιμές χημικών αναλύσεων σε µg/kg σε μικτά δείγματα εδάφους και διαφορετικών βωξιτικών υλικών σε ποσοστό 7% (EN 12457/4)

Δείγματα	Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	As	Sb	Ba	Ni	Cr
BA0	397	1408	2249	11	7322	162	12	434	177	63
B1R7	260	572	652	4	2678	95	19	381	119	22
B1CL7	304	424	558	5	2050	89	21	340	111	21
BA7	224	694	555	5	2508	96	14	322	137	32
B1CH7	140	67	126	3	347	43	18	427	53	27
B2R7	372	847	746	6	3952	93	23	281	194	41

Πίνακας 2δ: Μέσες τιμές και τυπική απόκλιση των χημικών αναλύσεων σε µg/kg στα μικτά δείγματα με διαφορετικά ποσοστά βωξίτη B1CM (EN 12457/4)

Δείγματα	As		Ba		Cd		Cr		Mn		Ni		Pb		Sb		Zn		Cu	
	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV
BA0	162	38	434	55	11	1	63	37	7322	837	177	21	1408	200	12	3	2249	318	397	106
BA1	122	9	237	40	6	1	40	6	4335	1121	129	17	1031	235	11	1	1218	138	717	544
BA2	104	54	264	126	6	4	38	20	3978	2012	139	57	994	550	10	4	1065	364	254	102
BA4	103	19	353	63	6	1	47	16	4262	1250	153	31	1079	302	12	0	1174	331	259	24
BA5	128	9	435	43	8	1	55	6	5339	518	193	23	1426	122	13	1	1103	179	297	32
BA7	96	5	322	15	5	1	32	4	2508	310	137	7	694	98	14	0	555	66	224	13

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3:

Αποτελέσματα μετρήσεων και χημικών αναλύσεων από την έκπλυση με νερό σύμφωνα με τη μέθοδο TCLP

Πίνακας 3α: Αποτελέσματα μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και TDS στα εκχυλίσματα των μικτών δειγμάτων με διαφορετικά ποσοστά βωξίτη B1CM (TCLP)			
Δείγμα	pH	conductivity (mS)	TDS (ppt)
BA0a	4,971	4,86	4,549
BA1a	4,968	4,6	4,304
BA2a	4,979	4,695	4,396
BA4a	4,984	4,741	4,438
BA5a	5,007	4,606	4,309
RBL1a	4,949	4,677	4,378
BA0b	4,877	4,619	4,324
BA1b	4,88	4,702	4,399
BA2b	4,825	4,658	4,373
BA4b	4,767	4,739	4,427
BA5b	4,754	4,865	4,531
RBL1b	4,717	4,627	4,331
BA7a	4,997	4,972	4,654
B1R7a	4,947	4,849	4,538
B1CL7a	4,953	4,83	4,52
B1CH7a	4,933	4,904	4,589
B2R7a	4,956	4,802	4,495
RBL2a	4,889	4,687	4,387
BA7b	4,943	4,779	4,477
B1R7b	4,915	4,794	4,485
B1CL7b	4,938	4,834	4,523
B1CH7b	4,918	4,788	4,485
B2R7b	4,962	4,956	4,639
RBL2b	4,906	4,701	4,402

Πίνακας 3β: Μέσες τιμές χημικών αναλύσεων σε µg/kg σε μικτά δείγματα εδάφους και διαφορετικών βωξιτικών υλικών σε ποσοστό 7% (TCLP)

Δείγματα	Pb	Sb	As	Zn	Cr	Ni	Cd	Ba	Mn	Cu
BA0	1380	560	180	22570	330	920	200	4550	11610	3200
B1R7	480	350	240	11810	240	510	160	5100	20820	980
B2R7	520	360	190	8860	270	610	150	5200	18660	1550
B1CL7	460	400	270	11590	240	520	150	5170	21140	1500
BA7	550	370	130	15860	290	870	200	5810	27010	3100
B1CH7	450	420	140	11690	260	590	170	5850	18500	1960

Πίνακας 3γ: Μέσες τιμές και τυπική απόκλιση των χημικών αναλύσεων σε µg/kg στα μικτά δείγματα με διαφορετικά ποσοστά βωξίτη B1CM (TCLP)

Δείγματα	Pb		Sb		As		Zn		Cr		Ni		Cd		Ba		Mn		Cu	
	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV	mean	STDEV
BA0	1380	300	560	140	180	20	22570	1130	330	30	920	20	200	0	4550	70	11610	1410	3200	1880
BA1	750	30	380	80	140	0	20060	160	230	10	860	20	180	0	4690	150	6230	270	1390	90
BA2	750	10	400	40	170	10	18810	730	240	0	870	10	190	10	5300	100	9170	290	1020	0
BA4	630	10	320	0	130	10	14750	750	240	0	780	40	180	0	5370	210	11590	730	790	170
BA5	840	160	400	80	160	20	23900	8180	250	10	890	30	200	0	5870	250	18760	1140	1000	60
BA7	550	10	370	30	130	10	15860	720	290	10	870	10	200	0	5810	50	27010	370	3100	680

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4:

Θερμοβαρυντομετρικές αναλύσεις TG-DTA του βωξιτικού δείγματος B1R το οποίο έχει υποστεί θερμική κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες (105 °C, 350 °C και 450 °C) και διαβροχή με απιονισμένο νερό μία φορά τη βδομάδα για ένα μήνα

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)		Απώλεια βάρους (%)	Κορυφή ενδόθερμης
B1CL	199,4	328,2	1,76	260,0
	328,6	496,6	6,87	477,1
	496,6	554,5	2,03	
	110,9	690,3	13,51	
B1RHYD	110,5	349,6	2,27	260,3
	349,6	438,3	0,81	
	438,3	486,8	4,84	477,2
	486,8	536,8	2,81	499,2
	536,8	690,6	2,84	686,5
B1CM	110,5	349,7	0,48	
	349,7	440,4	0,65	
	440,4	487,1	4,94	478,8
	487,1	541,7	3,07	499,6
	542,1	690,9	2,71	679,8
B1CMHYD	110,5	350,7	0,59	
	350,3	441,0	0,69	
	440,5	487,7	4,98	477,0
	487,7	540,5	2,82	499,3
	540,5	690,7	2,78	685,8
B1CH	110,6	690,6	8,27	
	393,9	564,0	4,69	482,3