**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ,**
**ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ &**
**ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑΣ**

# ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
# «ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΙΚΤΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ ΠΕΡΙΟΧΗΣ BOR ΣΕΡΒΙΑΣ»

**ΠΑΠΑΔΑΚΗ Δ. ΜΑΡΙΑ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**
**Περδικάτσης Βασίλειος, Καθηγητής (επιβλέπων)**
**Κομνίτσας Κων/νος, Καθηγητής**
**Πεντάρη Δέσποινα, ΕΕΔΙΠ**

**ΧΑΝΙΑ**
**ΜΑΙΟΣ 2008**

**Αφιερωμένη στους γονείς μου…**

**ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Για την πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ. Περδικάτση για την πολύτιμη θεωρητική και πειραματική καθοδήγησή του σε όλα τα στάδια της εργασίας.

Τον καθηγητή κ. Κομνίτσα για την διάθεση των δειγμάτων χωρίς τα οποία δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί η εργασία καθώς και για την επιστημονική στήριξη που μου προσέφερε καθ'όλη την διάρκεια της.

Την κα Πεντάρη (χημικό, Phd) για την πειραματική καθοδήγηση, την ηθική υποστήριξη και την συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή.

Την κα Ζαχαράκη (Μηχανικό Ορυκτών Πόρων, MSc) για την συνεργασία μας.

Τους φίλους μου και την οικογένεια μου για την ηθική κι όχι μόνο υποστήριξη…

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι μεταλλευτικές δραστηριότητες προκαλούν συχνά την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων στερεών αποβλήτων, τα οποία περιέχουν τοξικά συστατικά και θεωρούνται άκρως επικίνδυνα για τον άνθρωπο, τα υπόλοιπα έμβια όντα και τα οικοσυστήματα εν γένει. Τα συστατικά αυτά είναι δυνατόν να αποδεσμευτούν με διάφορους φυσικοχημικούς μηχανισμούς και να προκαλέσουν εκτεταμένη ρύπανση των υδατικών πόρων και των εδαφών.

Μία τέτοια περίπτωση αποτελεί και το Bor της Σερβίας. Ένας αιώνας μεταλλευτικής ιστορίας δημιούργησε μεταξύ των άλλων τεράστιες ποσότητες μεταλλοφόρων αποβλήτων εξόρυξης και επεξεργασίας στην ευρύτερη περιοχή του Bor. Οι ποσότητες αυτές περιέχουν σημαντικά ποσοστά μετάλλων κι έχουν ως αποτέλεσμα τη ρύπανση της γύρω περιοχής με διάφορα βαρέα μέταλλα (κυρίως Cu). Τη μεγαλύτερη επίπτωση από την εξόρυξη και τον εμπλουτισμό του μεταλλεύματος δέχτηκαν όπως ήταν φυσικό τα εδάφη και τα υδατικά ρεύματα της περιοχής.

Σκοπός της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι η μελέτη των αποβλήτων εμπλουτισμού χαλκοπυρίτη τα οποία έχουν αποτεθεί σε περιοχές διάθεσης αποβλήτων καθώς και ιλύων υδατικών ρευμάτων που συλλέγουν την όξινη απορροή που παράγεται στις περιοχές διάθεσης των αποβλήτων. Απώτερος στόχος είναι ο προσδιορισμός της επικινδυνότητας των αποβλήτων και κατ’επέκταση η εκτίμηση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης της περιοχής.

Η εκτίμηση της επικινδυνότητας των αποβλήτων πραγματοποιήθηκε με πρότυπες εργαστηριακές δοκιμές. Με τις δοκιμές αυτές επιχειρήθηκε η μελέτη της συμπεριφοράς των τοξικών συστατικών των στερεών αποβλήτων και των ρυπασμένων εδαφών όπως επίσης και των πιθανών αλληλεπιδράσεών τους με το ευρύτερο οικοσύστημα. Η μεθοδολογία χαρακτηρισμού των επικίνδυνων αποβλήτων, που ακολουθήθηκε στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, περιλαμβάνει τα επόμενα στάδια:

- Προσδιορισμό των ολικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα δείγματα. Τα μέταλλα που αναλύθηκαν παρουσιάζουν μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον και είναι Cu, Zn, Pb, As και Cd.
- Μέτρηση του pH σε υδατικά διαλύματα για την εκτίμηση του δυναμικού παραγωγής οξύτητας.
- Προσδιορισμό του δυναμικού παραγωγής οξύτητας των δειγμάτων με την εφαρμογή της υπολογιστικής μεθόδου οξέων-βάσεων.
- Προσδιορισμό της τοξικότητας με την εφαρμογή της μεθόδου TCLP.
- Προσδιορισμό της ποιότητας της παραγόμενης απορροής με την εφαρμογή της δοκιμής εκχύλισης σε στήλες.

- Προσδιορισμό του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των βαρέων μετάλλων και της κατανομής τους με την εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier.

Κατά την εκτέλεση των παραπάνω δοκιμών, το κύριο ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στη δημιουργία συνθηκών παρόμοιων με αυτές που επικρατούν στην πραγματικότητα με σκοπό την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των αποβλήτων.

# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

### 1.1. Μικτά Θειούχα Μεταλλεύματα

Ως μικτά θειούχα μεταλλεύματα εννοούνται αυτά που περιέχουν σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, γαληνίτη, σφαλερίτη και μαγνητοπυρίτη ή συνδυασμό των παραπάνω ορυκτών. Τα μικτά θειούχα μεταλλεύματα προκύπτουν από χημική αποσάρθρωση μεταλλικών ορυκτών και ιδιαίτερα σουλφιδίων. Τα περισσότερα ορυκτά των θειούχων μεταλλευμάτων είναι ασταθή σε περιβαλλοντικές συνθήκες και επομένως ευπρόσβλητα στην επίδραση των ατμοσφαιρικών παραγόντων. Για παράδειγμα, αν το αρχικό μετάλλευμα περιέχει σιδηροπυρίτη και είναι πορώδες τότε η οξείδωση του σιδηροπυρίτη δημιουργεί όξινα και οξειδωτικά υδατικά διαλύματα. Τα διαλύματα αυτά διαλύουν άλλα μεταλλικά ορυκτά αποδεσμεύοντας εκ νέου μέταλλα. Τα μέταλλα αυτά μπορεί να αποτεθούν επί τόπου ή να μεταφερθούν από το εδαφικό νερό που διηθείται και να αποτεθούν σε μεγαλύτερο βάθος με άλλη ορυκτολογική μορφή και σε θέσεις όπου τα διαλύματα γίνονται βασικότερα και αναγωγικά. Μεταξύ των θειούχων ορυκτών, η τάση που εμφανίζουν για οξείδωση μειώνεται κατά την εξής σειρά:

Μαγνητοπυρίτης > Χαλκοπυρίτης > Σιδηροπυρίτης > Σφαλερίτης > Γαληνίτης.

Αν και όλα τα μέταλλα μεταφέρονται στο εδαφικό νερό λόγω οξείδωσης των πρωτογενών σουλφιδίων, εν τούτοις το πιο συνηθισμένο είναι ο χαλκός (Χρηστίδης, 2001).

### 1.2. Προέλευση Μετάλλων

Τα ορυκτά είναι ανόργανα άλατα με συγκεκριμένη χημική σύσταση και κρυσταλλική δομή. Η συγκέντρωση διαφορετικών ορυκτών και οι αναλογίες τους σε ένα δεδομένο στάδιο της κρυστάλλωσης του μάγματος, μαζί με το μέγεθος κρυστάλλου είναι η βάση για το σχηματισμό των κύριων πρωτογενών πετρωμάτων.

Τα πρωτογενή πετρώματα καλούνται πυριγενή και έχουν ένα ευρύ φάσμα ορυκτολογικής και χημικής σύστασης. Τα ορυκτά των πυριγενών πετρωμάτων διαμορφώνονται στα διαφορετικά στάδια κρυστάλλωσης του μάγματος σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις. Τα πετρώματα εκτίθενται στη συνέχεια στη γήινη επιφάνεια, μέσω ορογενετικών διεργασιών και υφίστανται διάβρωση. Διάβρωση είναι η διαδικασία που προκαλεί την αποσύνδεση και την αποσύνθεση των πυριγενών πετρωμάτων με τον αέρα, το νερό και τους μικροοργανισμούς (π.χ. βακτηρίδια) κοντά στη γήινη επιφάνεια. Αποτέλεσμα της παραπάνω διεργασίας είναι η φυσική διάθεση των μετάλλων στο περιβάλλον.

## 1.3. Βαρέα Μέταλλα

**Ορισμός και χαρακτηριστικά βαρέων μετάλλων**

Τα μέταλλα παρουσιάζουν μεγάλες πυκνότητες λόγω της μεγάλης συσσώρευσης, η οποία παρατηρείται στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Διακρίνονται σε ελαφρά και σε βαρέα ανάλογα με την πυκνότητά τους, δηλαδή $\rho < 5$ g/cm$^3$ ή $\rho > 5$ g/cm$^3$ αντίστοιχα (Κασιάρης, 1976). Συχνά όμως ο όρος βαρέα μέταλλα αναφέρεται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (σκάνδιο) και του 84 (πολώνιο) ή στα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου.

Τα βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλους χρόνους ημιζωής με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στο περιβάλλον και κατ'επέκταση στους οργανισμούς που τα καταναλώνουν. Είναι συντηρητικοί ρύποι, δηλαδή η συνολική τους μάζα παραμένει σταθερή παρόλο που η χημική τους μορφή μπορεί να μεταβληθεί. Δεν μπορούν να μετατραπούν σε αβλαβή προϊόντα, όπως συχνά συμβαίνει με τις τοξικές οργανικές ενώσεις (Γκέκας, 2002).

Οι επιδράσεις των μετάλλων στους οργανισμούς ποικίλουν ανάλογα με το μέταλλο και την ποσότητα στην οποία θα εκτεθεί κάποιος οργανισμός. Έτσι κάποια μέταλλα (π.χ. χαλκός, ψευδάργυρος, μαγγάνιο), σε μικρές ποσότητες, είναι απαραίτητα για την ομαλή ανάπτυξη των οργανισμών ενώ όταν η συγκέντρωσή τους αυξηθεί θεωρούνται τοξικά. Υπάρχουν όμως και κάποια μέταλλα τα οποία προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (όπως ο υδράργυρος και ο μόλυβδος).

Οι κυριότερες πηγές των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον είναι:

- Ορυχεία και χυτήρια μετάλλων.
- Αγροτικά λιπάσματα.
- Καύση ορυκτών καυσίμων.
- Αστικά και βιομηχανικά απόβλητα.
- Χημικές βιομηχανίες.

Οι προαναφερθείσες πηγές έχουν ως αποτέλεσμα την ρύπανση με βαρέα μέταλλα της ατμόσφαιρας, του εδάφους και του νερού.

### 1.3.1. Ατμόσφαιρα

Η ραγδαία τεχνολογική και βιομηχανική ανάπτυξη σε συνδυασμό με την εντατική εκμετάλλευση των πηγών πρώτων υλών και ενέργειας οδήγησαν σε μια σταθερή παγκόσμια αύξηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στον αέρα. Έτσι ορισμένα στοιχεία όπως Cd, Pb, Se, Sn και Te εμφανίζουν συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα ακόμα και χίλιες φορές υψηλότερες από τις φυσιολογικές τιμές.

Το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα (>90%) έχει ανθρωπογενή προέλευση και προέρχεται τόσο από βιομηχανικές όσο και από μεταλλευτικές δραστηριότητες καθώς και από την κίνηση των αυτοκινήτων (Simonetti et al. , 2000). Αξίζει να αναφερθεί ότι το ποσοστό των βαρέων μετάλλων ανθρωπογενούς προέλευσης είναι υψηλότερο στο Βόρειο ημισφαίριο (80%) απ'ότι στο Νότιο (20%) (Alloway, 1995). Εκτός από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, σημαντικά ποσά βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα μπορεί να μεταφερθούν από φυσικές πηγές και κυρίως από τα ηφαίστεια.

Το μέγεθος των βαρέων μετάλλων, που συνήθως υπάρχουν στην ατμόσφαιρα με την μορφή σωματιδίων, κυμαίνεται από 5 – 20 μm. Τα περισσότερα έχουν διάμετρο μεταξύ 0.1 και 10 μm και χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα 10 -30 ημέρες (Bowen, 1979). Η ατμοσφαιρική εναπόθεση των βαρέων μετάλλων αποτελεί σημαντικό παράγοντα ρύπανσης όλων των υπολοίπων συστατικών της βιόσφαιρας, δηλαδή του εδάφους και του νερού.

### 1.3.2. Έδαφος

Το έδαφος είναι ένα πολύ ειδικό συστατικό της βιόσφαιρας γιατί δεν αποτελεί απλά έναν γεωχημικό αποδέκτη για τους διάφορους ρύπους αλλά συμπεριφέρεται και ως ένας φυσικός ρυθμιστής που ελέγχει τη μεταφορά των χημικών στοιχείων και ουσιών στην ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα και τους ζωντανούς οργανισμούς. Εξάλλου θεωρείται ένα δυναμικό σύστημα στήριξης της ζωής (Life – Support System) με την παραγωγή προϊόντων απαραίτητων για την ύπαρξη του ανθρώπου και των ζώων.

Τα βαρέα μέταλλα, τα οποία προέρχονται από διάφορες πηγές, μπορούν να φτάσουν στην επιφάνεια του εδάφους και η περαιτέρω συμπεριφορά τους εξαρτάται από τις εδαφικές ιδιότητες. Ένα ποσοστό τους δεσμεύεται και συσσωρεύεται από τα φυτά και μπορεί να καταναλώνεται από τους ανθρώπους και τα ζώα ενώ ένα άλλο ποσοστό διαπερνά τα βαθύτερα εδαφικά στρώματα, λόγω διήθησης, καταλήγοντας στους υπόγειους υδροφορείς με κίνδυνο να ρυπάνει τα ποτάμια και τις λίμνες που αυτοί τροφοδοτούν. Στους υδατικούς αποδέκτες, τα μέταλλα καταναλώνονται από τους ζωικούς οργανισμούς με αποτέλεσμα να καταλήγουν στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας, τον άνθρωπο.

Η παραμονή των ρυπαντών στο έδαφος είναι πολύ μεγαλύτερη απ'ότι στα άλλα στοιχεία της βιόσφαιρας, συνεπώς η ρύπανση του εδάφους από τα βαρέα μέταλλα μπορεί να θεωρηθεί μόνιμη. Διεργασίες που προκαλούν απώλειες των μετάλλων από το έδαφος είναι η έκπλυση και η πρόσληψή τους από τα φυτά.

Σε παγκόσμια κλίμακα παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια του εδάφους που συνδέεται άμεσα με τις συνεχώς αυξανόμενες βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες. Υπάρχουν ενδείξεις ότι η ρύπανση του εδάφους εξαρτάται τόσο από τις σημειακές πηγές εκπομπής όσο και από την μεταφορά των ρύπων μέσω της ατμόσφαιρας.

Η σημειακή ρύπανση των εδαφών παρατηρείται κυρίως σε βιομηχανικές περιοχές λόγω ορυχείων και μεταλλείων, σε αστικά κέντρα εξαιτίας της κυκλοφορίας οχημάτων και σε χώρους διάθεσης αποβλήτων. Επίσης σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων προσθέτουν στο έδαφος τα λιπάσματα και τα εντομοκτόνα.

Εκτός από τις σημειακές πηγές ρύπανσης του εδάφους, ο άνεμος και τα νερά της βροχής διαδραματίζουν αποφασιστικό ρόλο στη μεταφορά των βαρέων μετάλλων, κυρίως των πτητικών, ακόμα και σε μεγάλες αποστάσεις.

Τα βαρέα μέταλλα σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα κολλοειδή του εδάφους κι έτσι συγκεντρώνονται στον επιφανειακό ορίζοντα (Sterckeman et al., 2000). Σημαντικός παράγοντας που επιδρά στην μετακίνηση των μετάλλων μέσα στην εδαφοτομή είναι το pH και μάλιστα όσο αυτό μειώνεται η κινητικότητα των μετάλλων αυξάνεται. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι ενώσεις των μετάλλων γίνονται πιο ευδιάλυτες σε όξινες συνθήκες. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο έδαφος είναι το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, η θερμοκρασία σε συνδυασμό με βακτηριακές διαδικασίες και δευτερευόντως η ορυκτολογία, το περιεχόμενο σε οργανική ύλη, η κοκκομετρία κ.α. (Περδικάτσης, 2006).

### 1.3.3. Υδατικοί Πόροι

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα αυξάνονται συνεχώς τα τελευταία χρόνια. Τα βαρέα μέταλλα είναι ανεπιθύμητα στο νερό διότι δυσκολεύουν τη χρήση του και τις περισσότερες φορές το καθιστούν άνευ αξίας για συγκεκριμένες χρήσεις. Οι πηγές ρύπανσης των υδατικών πόρων σχετίζονται τόσο με φυσικές διεργασίες όσο και με δραστηριότητες του ανθρώπου.

Η φυσική προέλευση των μετάλλων στο νερό, έχει άμεση σχέση με τις συνθήκες που διέπουν νερό και πέτρωμα και εξαρτάται από διάφορους φυσικοχημικούς παράγοντες. Οι βασικές φυσικές διεργασίες, που συμβάλλουν στην ρύπανση αυτή, είναι η χημική αποσάρθρωση των πετρωμάτων καθώς και η έκπλυση των εδαφών.

Πέραν της γεωγενούς βασικής επιβάρυνσης που υφίσταται κάθε υπόγειο νερό, επιβάρυνση μπορεί να δεχτεί και από ανθρωπογενείς επιδράσεις. Γι'αυτό είναι αναγκαίο να προσδιοριστεί η φυσική βάση των περιεκτικοτήτων (background) για να μπορεί να διαπιστωθεί εάν η περιεκτικότητα που οφείλεται σε ανθρωπογενείς παράγοντες. Η επιβάρυνση του υπόγειου και του επιφανειακού νερού με βαρέα μέταλλα έχει δημιουργήσει μεγάλα προβλήματα σε πολλές χώρες, ιδιαίτερα στις βιομηχανικές. Έχει αποδειχτεί ότι τα περισσότερα από τα μέταλλα αυτά προέρχονται είτε από μεταλλευτικά απόβλητα, είτε από αστικά λύματα και δημιουργούν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Αποτέλεσμα είναι πλήθος επιστημόνων να ασχολούνται με το αντικείμενο της αναγνώρισης των περιβαλλοντικών προβλημάτων και της ανάληψης των κατάλληλων μέτρων.

Η οριοθέτηση της επιβάρυνσης στο υπόγειο νερό, η οποία προέρχεται τόσο από γεωγενείς όσο και από ανθρωπογενείς παράγοντες, είναι δύσκολη υπόθεση. Τις περισσότερες φορές σε τέτοια προβλήματα χρησιμοποιούνται στοιχεία που προέρχονται από άλλες περιοχές με παρόμοια γεωλογική δομή. Η μεταφορά των στοιχείων αυτών έχει περισσότερο ενδεικτικό χαρακτήρα και δεν αντιπροσωπεύει τις εκάστοτε συνθήκες κάθε περιοχής μελέτης.

Τα βαρέα μέταλλα στο υδατικό περιβάλλον παρουσιάζονται σε διάφορες μορφές. Αυτές είναι τα ανόργανα σύμπλοκα, τα οργανικά σύμπλοκα και οι ένυδρες ενώσεις των ελευθέρων ιόντων τους, τα ροφημένα σε κολλοειδή και τέλος τα ροφημένα σε σωματίδια μέταλλα. Έτσι τα μέταλλα μπορεί να είναι προσροφημένα σε σωματίδια ή σε διαλυμένη φάση στην υδατική στήλη ή στο ίζημα. Ανταλλαγή μεταξύ των ροφημένων μεταλλικών ιόντων και των υδατικών μεταλλικών ιόντων πραγματοποιείται με μηχανισμούς προσρόφησης / εκρόφησης. Εντός της διαλυμένης φάσης, το μέταλλο μπορεί να συμπλοκοποιηθεί με έναν αριθμό διαφορετικών υποκατάστατων. Το ίζημα μπορεί να τεθεί σε επαναιώρηση και αντίστοιχα τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να υποστούν καθίζηση. Τα μεταλλικά ιόντα τέλος, στους πόρους του ιζήματος μπορούν να διαχυθούν στην υπερκείμενη στήλη νερού και αντίστροφα.

Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα δεν παραμένουν σε διαλυτές μορφές για μεγάλο χρονικό διάστημα στα νερά, αλλά βρίσκονται κυρίως ως αιωρούμενα κολλοειδή ή προσροφώνται στην οργανική ύλη και την άργιλο ή απορροφώνται από τις ρίζες των υδρόβιων φυτών. Το φυτοπλαγκτόν και τα ανώτερα υδρόβια φυτά συγκεντρώνουν βαρέα μέταλλα στους ιστούς τους επιλεκτικά, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα νερά να ελαττώνονται κάποιες εποχές και να αυξάνεται η διαλυτότητά τους κατά τη σήψη των φυτών (Παπαφιλιππάκη, 2004).

Στον πίνακα 1.1. που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι ανώτερες επιτρεπτές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό όπως έχουν θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε, 1998) και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO, 1993).

**Πίνακας 1.1. Ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό (Ε.Ε, 1998 & WHO, 1993)**

| Μέταλλα | E.E (mg/L) | WHO (mg/L) |
|---|---|---|
| As | 0.01 | 0.01 |
| Cd | 0.005 | 0.003 |
| Cr | 0.05 | 0.05 |
| Cu | 2.0 | 2.0 |
| Fe | 0.2 | 0.3 |
| Pb | 0.01 | 0.01 |
| Mn | 0.05 | 0.5 |
| Ni | 0.02 | 0.02 |
| Zn | ---- | 3.0 |
| Hg | 0.001 | 0.001 |

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Το έδαφος αποτελείται από ένα μίγμα αερίων, υγρών και στερεών στοιχείων. Τα κύρια συστατικά του είναι ανόργανα ορυκτά και πετρώματα, οργανική ύλη, ζωντανοί μικροοργανισμοί, νερό και αέρας τα οποία συνυπάρχουν σε μια δυναμική ισορροπία. Οι σχετικές ποσότητες αυτών των συστατικών καθορίζουν κατά ένα μέρος την ποιότητα του εδάφους καθώς και τη διαδρομή των ανθρωπογενών, φυσικών και χημικών ουσιών μέσα στο έδαφος και τις αλληλεπιδράσεις τους με την ατμόσφαιρα, τα υπόγεια ύδατα και με τα ίδια τα συστατικά του εδάφους (Καλδέρης, 2003).

Με τον όρο ρύπανση εδαφών εννοείται η παρουσία στο έδαφος αερίων, υγρών ή στερεών ουσιών σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια τέτοια, που να μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και των άλλων ζωντανών οργανισμών καθώς και στα οικοσυστήματα που αποτελούν το έδαφος ώστε να το καθιστά ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις.

Η ρύπανση του εδάφους από βλαβερές τοξικές ανόργανες και οργανικές ουσίες είναι ένα φαινόμενο που συνεχώς επεκτείνεται και δεν περιορίζεται γεωγραφικά. Το πρόβλημα είναι συνακόλουθο της Βιομηχανικής Επανάστασης και γνώρισε μεγάλη διάδοση με την ανάπτυξη των ελαφρών αλλά κυρίως των βαρέων βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Κατά συνέπεια η πλειοψηφία των ρυπασμένων εδαφών βρίσκεται σε οικονομικά ανεπτυγμένες χώρες και συγκεκριμένα σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές, λόγω της μεγάλης παραγωγής και χρήσης τοξικών ουσιών όπως εντομοκτόνων και παρασιτοκτόνων (γεωργία & κτηνοτροφία), καυσίμων (χημική βιομηχανία, διυλιστήρια) και βαρέων μετάλλων (μεταλλουργία) (Καλδέρης, 2003).

### 2.1. Πηγές ρύπανσης εδαφών με βαρέα μέταλλα

Η απόρριψη τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων από οικιακές, αγροτικές και βιομηχανικές δραστηριότητες έχει προκαλέσει προβλήματα επιφανειακής και υποεπιφανειακής ρύπανσης του εδάφους σε πολλές χώρες. Συγκεκριμένα η ρύπανση με βαρέα μέταλλα όπως κάδμιο ($Cd^{+2}$), χρώμιο ($Cr^{+6}$ ), χαλκό ($Cu^{+2}$), υδράργυρο ($Hg^{+2}$), νικέλιο ($Ni^{+2}$), μόλυβδο ($Pb^{+2}$) και ψευδάργυρο ( $Zn^{+2}$) είναι ένα πρόβλημα που λαμβάνει ολοένα μεγαλύτερες διαστάσεις. Ιδιαίτερα το χρώμιο, το νικέλιο, το κάδμιο, ο υδράργυρος και ο μόλυβδος θεωρούνται από τα πιο επικίνδυνα βαρέα μέταλλα και για το λόγο αυτό περιλαμβάνονται στον κατάλογο προτεραιότητας της Αμερικανικής Υπηρεσίας Περιβάλλοντος (Καλογεράκης, 2003).

Οι πηγές ρύπανσης με βαρέα μέταλλα περιλαμβάνουν εγκαταλελειμμένα απόβλητα χυτηρίων χαλκού και μεταλλείων, βιομηχανικά απόβλητα μετά από εσφαλμένη επεξεργασία, ελλιπή συλλογή χρησιμοποιημένων μπαταριών, διαρροές στραγγισμάτων από χωματερές και χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, υπερβολική χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, στρατιωτικές δραστηριότητες, υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης υγρών καυσίμων, τεχνητές λίμνες διάθεσης αποβλήτων, ατυχήματα και όχι σπάνια παράνομη διάθεση αποβλήτων (Καλογεράκης, 2003). Τα πτητικά μέταλλα όπως το κάδμιο, ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος και ο υδράργυρος εκπέμπονται από καμινάδες. Οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις αρσενικού, χρωμίου και σεληνίου τα οποία εναποτίθενται στα νερά και το έδαφος (Γκέκας, 2002).

Οι μεταλλικοί ρυπαντές συχνά ρυπαίνουν μεγάλους όγκους εδάφους. Σύμφωνα με την απογραφή εκπομπής ρύπων σε εθνική κλίμακα στον Καναδά, απελευθερώνονται συνολικά στον αέρα, το νερό και το έδαφος περίπου 13.300 τόνοι χαλκού, 9.500 τόνοι ψευδαργύρου, 1300 τόνοι μολύβδου και 33 τόνοι καδμίου (Mulligan *et al.*, 2001).

## 2.2. Κίνδυνοι για την υγεία από τη ρύπανση των εδαφών με βαρέα μέταλλα

Η ρύπανση με βαρέα μέταλλα όπως χρώμιο, νικέλιο, κάδμιο, υδράργυρο, ψευδάργυρο, μόλυβδο, αρσενικό και χαλκό αλλοιώνει την ποιότητα του εδάφους, θέτοντας έτσι σε κίνδυνο τα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία. Αρχικά η χημική φύση του ρυπαντή ίσως περιορίζει την κινητικότητά του και τη βιοδιαθεσιμότητά του και συνεπώς και την τοξικότητά του. Μακροπρόθεσμα όμως τα χημικά είδη των μετάλλων μεταβάλλονται ανάλογα με το μέταλλο και τις ιδιότητες του εδάφους. Σε εδάφη με όξινες συνθήκες κατακρατούνται τα μέταλλα μέσω προσρόφησης και αντιδράσεων ιοντοανταλλαγής και σε σύγκριση με άλλα βαρέα μέταλλα, το κάδμιο, ο ψευδάργυρος και το νικέλιο είναι περισσότερο κινητικά, άρα περισσότερο επικίνδυνα. Το pH του εδάφους καθώς και η περιεκτικότητά του σε οργανικό άνθρακα θεωρούνται συχνά σημαντικοί παράγοντες για την πρόσδεση βαρέων μετάλλων στα σωματίδια του εδάφους (Voegelin *et al.*, 2001). Ανάλογα λοιπόν με τις αλλαγές στη φυσικοχημική τους κατάσταση καθώς και τις επικρατούσες συνθήκες του περιβάλλοντος, τα βαρέα μέταλλα μετακινούνται στο περιβάλλον ρυπαίνοντας το έδαφος, τις σοδειές, τα ποτάμια και τα υπόγεια νερά απειλώντας την ανθρώπινη υγεία (Kim *et al.*, 2002).

Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων. Τα μέταλλα επιδρούν ιδιαίτερα σε αμινο-ομάδες και σουλφυδρυλο-ομάδες και με αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζουν ή και αναστέλλουν τη δράση πολλών ενζύμων.

Αν χορηγηθούν σε έναν οργανισμό συγχρόνως αρκετές από τις τοξικές ενώσεις των μετάλλων, τότε προστίθεται συνήθως η δράση τους. Σύμφωνα με ορισμένες έρευνες για μερικούς συνδυασμούς μετάλλων (Ni + Zn, Cu + Zn, Cu + Cd) έχει παρατηρηθεί αύξηση της τοξικής δράσης μέχρι και σε πενταπλάσια τιμή από εκείνη που προκύπτει από την άθροιση των επιμέρους δράσεων (Γκέκας, 2002).

Η επίδραση του συγκεκριμένου προβλήματος στον άνθρωπο λαμβάνει συνεχώς μεγαλύτερες διαστάσεις, αφού όταν οι ρύποι διεισδύσουν βαθύτερα και φτάσουν στον υδροφόρο ορίζοντα τότε υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης του πόσιμου νερού. Εκτός αυτού, όταν απορροφηθούν από φυτά ή δέντρα δύναται να ρυπάνουν τις σοδειές και τα κτηνοτροφικά προϊόντα, με αποτέλεσμα να απειλεί πλέον τον άνθρωπο, μέσω της τροφικής αλυσίδας, ο κίνδυνος της βιοσυσσώρευσης. Εκτός από τα παραπάνω, οι πτητικές τοξικές χημικές ουσίες μπορεί να εξατμιστούν και να διαφύγουν στην ατμόσφαιρα με περαιτέρω επιπτώσεις στο περιβάλλον (Καλδέρης, 2003).

## 2.3. Χαλκός

Ο χαλκός ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα στην κατηγορία IB του περιοδικού πίνακα. Είναι ευρέως διαδεδομένος στο περιβάλλον, σε διάφορες μορφές. Ο ατομικός αριθμός του χαλκού είναι 29 και το μοριακό του βάρος είναι 63,546 g/mole. Ο χαλκός στην δισθενή του μορφή, $Cu^{+2}$, δημιουργεί σύμπλοκα με τα χλωριόντα, θειϊκά και νιτρικά ιόντα προς σχηματισμό αλάτων, ιδιαίτερα διαλυτών στο νερό. Άλλες ενώσεις του χαλκού όπως οι ανθρακικές, τα οξείδια και τα υδροξείδια δεν είναι άμεσα διαλυτές στο νερό (McNeely et al, 1979).

### 2.3.1. Χρήσεις

Ο μεταλλικός χαλκός και μίγματά του χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο περισσότερο από 5000 χρόνια. Ίσως είναι το δεύτερο σημαντικότερο μέταλλο μετά τον σίδηρο, όσον αφορά την χρησιμότητά του στους ανθρώπους. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO, 1998) 15 εκατομμύρια τόνοι χαλκού χρησιμοποιούνται ετησίως, ενώ περίπου το 1/3 της ποσότητας αυτής προέρχεται από ανακυκλωμένο χαλκό και το υπόλοιπο προέρχεται από τα ορυχεία. Λόγω του συνδυασμού των διαφόρων ιδιοτήτων του (ανθεκτικότητα, ελαστικότητα, θερμική & ηλεκτρική αγωγιμότητα) χρησιμοποιείται σε ποικιλία παραγωγικών δραστηριοτήτων όπως η κατασκευή ηλεκτρικών καλωδίων και γενικότερα ηλεκτρικού εξοπλισμού (το 65% της παραγωγής χρησιμοποιείται για τον σκοπό αυτό), οι επιμεταλλώσεις, η παραγωγή κραμάτων (μπρούντζος, ορείχαλκος κτλ) και χημικών καταλυτών, αντιδιαβρωτικών χρωμάτων, χαλκούχων σκευών και μυκητοκτόνων. Ο χαλκός επίσης χρησιμοποιείται στις κατασκευές και σε στέγαστρα (χάλκινες οροφές).

Στην γεωργία, οι ενώσεις του χαλκού και συγκεκριμένα ο θειϊκός χαλκός και τα οξείδιά του χρησιμοποιούνται ως μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και ως διατροφική ενίσχυση στις ζωοτροφές και σε λιπάσματα. Τα μυκητοκτόνα που έχουν ως βάση τον χαλκό χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση του φυλλώματος, των σπόρων, του ξύλου και του δέρματος κυρίως για την προστασία τους από μυκητιάσεις, μούχλα και σκωρίαση (ATSDR, 1990). Μία από τις συνηθέστερες ουσίες που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση της μούχλας και των μυκητιάσεων είναι ο βοργούνδιος πολτός με τον οποίο ψεκάζονται τα αμπέλια και περιέχει 0,05-2% θειϊκό χαλκό (Pimentel & Marques, 1969).

Γενικότερα, ο χαλκός ανήκει στην κατηγορία των προστατευτικών μυκητοκτόνων. Από τον 18$^{o}$ αιώνα, τα ανόργανα άλατα του χαλκού αποτέλεσαν την βάση της καταπολέμησης των μυκητολογικών ασθενειών των φυτών, αρχικά των αμπελιών και στη συνέχεια επεκτάθηκαν και σε άλλες καλλιέργειες. Στην ομάδα του χαλκού ανήκει ο κλασσικός βορδιγάλειος πολτός (μίγμα $CuSO_4$ και ασβέστη με νερό), ο βοργούνδιος πολτός (μίγμα $CuSO_4$ και $Na_2CO_3$ με νερό), ο οξυχλωριούχος χαλκός ($3Cu(OH)_2.CuCl_2.3H_2O$), υποξείδια του χαλκού ($Cu_2O$), ο βασικός θειϊκός χαλκός ($CuSO_4.4Cu(OH)_2.H_2O$) και ο βασικός ανθρακικός χαλκός ($CuCO_3.Cu(OH)_2$ ) (Πολυράκης, 2002).

### 2.3.2. Πηγές

Ο χαλκός απελευθερώνεται στο περιβάλλον τόσο από φυσικές όσο κι από ανθρώπινες πηγές. Φυσικές πηγές του χαλκού, συμπεριλαμβάνουν την αποσάθρωση των θειούχων και ανθρακούχων ορυκτών σε οξειδωτικές καταστάσεις και τα κοιτάσματα χαλκού. Παρόλα αυτά, πολύ μικρό ποσοστό του χαλκού που ανιχνεύεται στο νερό προέρχεται από φυσικές πηγές λόγω του ότι τα χαλκούχα ορυκτά είναι ιδιαίτερα αδιάλυτα. Σύμφωνα με τους Demayo & Taylor (1981), οι ανθρωπογενείς εισροές χαλκού στα υδατικά συστήματα αντιπροσωπεύουν το 33–60% της συνολικής εισροής χαλκού στο περιβάλλον.

Οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν την διάβρωση των σωληνώσεων από ορείχαλκο και χαλκό, την απόρριψη ιλύος από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, την χρήση χαλκούχων ουσιών σε φάρμακα για την καταπολέμηση των αλγών σε υδατικά συστήματα (αλγιοκτόνα), την ρύπανση του υπογείου νερού μέσω απορροής από γεωργική χρήση του χαλκού, ως συστατικό σε μυκητοκτόνα και εντομοκτόνα καθώς και ως συστατικό των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων από βιομηχανικές πηγές. Άλλες ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν τα ορυχεία, μεταλλεία, βιομηχανίες μηχανικής κατεργασίας χαλκούχων καλωδίων κτλ. (CCREM, 1987).

### 2.3.3. Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Στην φύση ο χαλκός (Cu) απαντάται σε τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις, $Cu^{o}$, $Cu^{+}$, $Cu^{+2}$ και $Cu^{+3}$. Οι πιο συχνά εμφανιζόμενες μορφές είναι ο μονοσθενής και ο δισθενής χαλκός. Ο μονοσθενής χαλκός είναι ασταθής σε υδατικά διαλύματα και συνήθως οξειδώνεται στη δισθενή μορφή στο νερό (CCREM, 1987). Τα ιόντα δισθενούς χαλκού στο νερό περιστοιχίζονται από έξι μόρια νερού. Ο μονοσθενής χαλκός μπορεί να υπάρξει σε υδατικό διάλυμα μόνο σε εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις και τα μόνα σύμπλοκα του μονοσθενούς χαλκού που είναι σταθερά στο νερό είναι εξαιρετικά δυσδιάλυτα, όπως ο χλωριούχος και ο κυανιούχος χαλκός (Cotton et al, 1972). Στον παρακάτω πίνακα 2.1. φαίνονται συνοπτικά οι κύριες φυσικές ιδιότητες του χαλκού:

**Πίνακας 2.1. Φυσικές ιδιότητες χαλκού**

| | |
|---|---|
| Ατομικός Αριθμός | 29 |
| Ατομική Μάζα | 63,546 $g.mol^{-1}$ |
| Ηλεκτροαρνητικότητα Pauling | 1,9 |
| Πυκνότητα | 8.9 $g.mol^{-3}$ στους 20 $^{0}C$ |
| Σημείο Τήξης | 1083 $^{0}C$ |
| Σημείο Βρασμού | 2595 $^{0}C$ |
| Ακτίνα Van der Waals | 0.128 nm |
| Ιοντική Ακτίνα | 0.096 nm (+1) ; 0.069 nm (+3) |
| Ισότοπα | 6 |

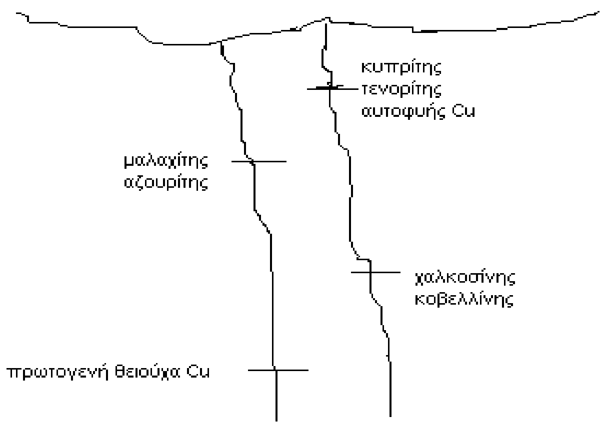
Ο χαλκός απαντάται είτε σε στοιχειακή είτε σε μεταλλική μορφή. Το μέταλλο έχει κόκκινο χρώμα, είναι ελατό, καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Η μεταλλική μορφή είναι πολύ σταθερή στον ξηρό αέρα και σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά υπόκειται σε αργές αντιδράσεις στον υγρό αέρα για την παραγωγή υδροξυ-ανθρακικών ή υδροξυ-θειϊκών μορφών σχηματίζοντας μια πράσινη επιφάνεια (WHO, 1998).

Ως ορυκτό, ο χαλκός απαντάται με τη μορφή του κυπρίτη ($Cu_2O$) και του μαλαχίτη ($Cu_2CO_3(OH)_2$). Οι κυριότερες ενώσεις του χαλκού είναι τα θειούχα, τα οξείδια του χαλκού και τα ανθρακικά (Health Canada, 1979).

### 2.3.4. Οξείδωση – αναγωγή χαλκού

Η χημική αποσάρθρωση θειούχου μεταλλοφορίας που περιέχει ορυκτά του χαλκού (κυρίως χαλκοπυρίτη που περιέχει 34% Cu) και σιδηροπυρίτη έχει ως αποτέλεσμα τη μετακίνηση Cu προς τη ζώνη αναγωγής, όπου οι φυσικοχημικές συνθήκες (Eh – pH) είναι κατάλληλες για το σχηματισμό χαλκοσίνη ($Cu_2S$) που περιέχει 80% Cu και κοβελλίνη (CuS) που περιέχει 66.4% Cu.

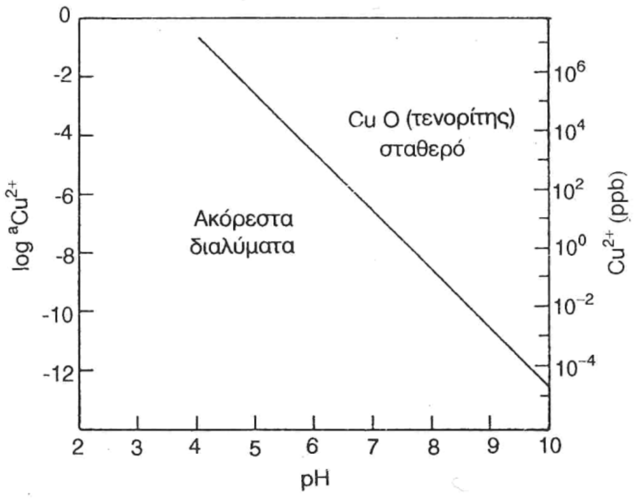
Η κύρια χημική διεργασία που λαμβάνει χώρα είναι η οξείδωση. Η οξείδωση όμως, των θειούχων ορυκτών παράγει $H^+$ και $SO_4^{2-}$ επηρεάζοντας τόσο το pH όσο και το Eh των υδατικών διαλυμάτων. Κατά την οξείδωση του χαλκοπυρίτη αποδεσμεύονται ιόντα θειϊκού χαλκού και θειϊκό οξύ. Το θειϊκό οξύ που παράγεται από αυτές τις αντιδράσεις βοηθά στην απομάκρυνση του χαλκού ως θειϊκή ένωση και εξαλλοιώνει εκ νέου τα σουλφίδια (Χρηστίδης, 2001).




**Σχήμα 2.1: Ορυκτά των ζωνών οξείδωσης και αναγωγής φλεβικών μεταλλευμάτων Cu (Χρηστίδης, 2001)**

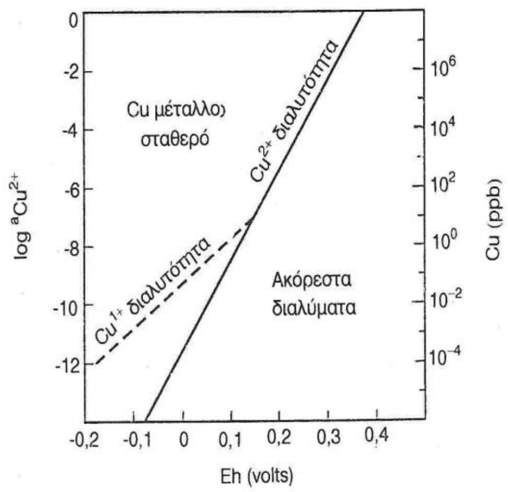
Ωστόσο τόσο το pH όσο και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) επηρεάζουν τη διαλυτότητα του χαλκού. Συγκεκριμένα
- σε χαμηλό pH, δηλαδή σε όξινες συνθήκες, ο χαλκός παρουσιάζει αυξημένη διαλυτότητα ενώ
- σε χαμηλό Eh, δηλαδή κάτω από αναγωγικές συνθήκες, η διαλυτότητά του είναι πολύ χαμηλή και ο Cu βρίσκεται εν διαλύσει ως $Cu^+$ (Περδικάτσης, 2006).

Όσον αφορά το pH, μερικά βαρέα μέταλλα όπως ο χαλκός, κινητοποιούνται κάτω από όξινες συνθήκες και μπορεί να αποτεθούν με τη μορφή οξειδίων ή υδροξειδίων.




**Σχήμα 2.2: Διάγραμμα pH του Cu**
**(Περδικάτσης, 2006)**

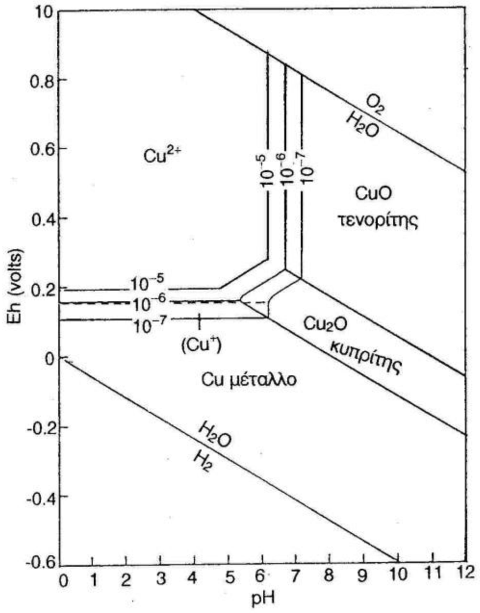
Το δυναμικό οξειδοαναγωγής αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα ελέγχου της ευκινησίας των στοιχείων διότι πολλά στοιχεία απαντούν σε περισσότερες της μιας καταστάσεις σθένους και οι ιδιότητες των στοιχείων αλλάζουν σημαντικά από το ένα σθένος στο άλλο.




**Σχήμα 2.3: Διάγραμμα δυναμικού οδειδοαναγωγής (Eh) του Cu**
**(Περδικάτσης, 2006)**

Όπως προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα, η διαλυτότητα του Cu είναι πολύ χαμηλή κάτω από αναγωγικές συνθήκες και ο Cu βρίσκεται εν διαλύσει ως $Cu^{1+}$ , ενώ κάτω από πιο οξειδωτικές συνθήκες η διαλυτότητα αυξάνεται και κυριαρχεί ο $Cu^{2+}$.

Χρησιμοποιώντας τα Eh και pH ως άξονες μπορεί να παρασταθεί σε διάγραμμα η ευκινησία του στοιχείου, περιλαμβάνοντας H, O και Cu και να προκύψει το παρακάτω διάγραμμα:




**Σχήμα 2.4: Διάγραμμα Eh - pH για την ευκινησία του Cu (Περδικάτσης, 2006)**

Ο χαλκός μπορεί να δημιουργήσει σύμπλοκα και με οργανικούς υποκαταστάτες όπως τα φουλβικά, χουμικά οξέα, EDTA κτλ. Τα οργανικά σύμπλοκα του χαλκού παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε σχέση με τα ανόργανα σύμπλοκά του (Spear and Pierce, 1979). Κάποια άλατα του χαλκού συμπεριλαμβανομένων των χλωριούχων, των νιτρικών και των θειϊκών είναι διαλυτά σε χαμηλά pH. Τα ανθρακικά, τα οξείδια και τα υδροξείδια του χαλκού, τα κυανιούχα, και τα θειούχα είναι λιγότερο διαλυτά, ιδιαίτερα σε pH μεγαλύτερο του 7. Σε αλκαλικά νερά με υψηλή συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα, ο χαλκός δύναται να κατακρημνιστεί ως ανθρακικός (N.A.S., 1977). Γενικά, τα σύμπλοκα τα οποία σχηματίζει ο χαλκός είναι αρκετά πιο σταθερά και παρουσιάζουν μικρότερη τοξικότητα από ότι ο ελεύθερος χαλκός. Συνεπώς, η συμπλοκοποίηση του χαλκού καθώς και αντιδράσεις όπως η προσρόφηση και η κατακρήμνιση που τείνουν να μειώνουν την συγκέντρωση του ελεύθερου χαλκού στο νερό διαδραματίζουν πολύ μεγάλο ρόλο στην τελική τοξικότητά του. Όλα τα ορυκτά, πρωτογενή και δευτερογενή, έχουν τη δυνατότητα να προσροφούν τα ιόντα του χαλκού από ένα διάλυμα και η ικανότητα αυτή εξαρτάται από το φορτίο που φέρουν στην επιφάνειά τους, το οποίο επηρεάζεται σημαντικά από την τιμή του pH του διαλύματος. Η προσρόφηση αυτή μπορεί να ποικίλει από 0,001-1 μmol/dm$^3$ και από 30-1000 μmol/g (Ιωάννου, 2001). Ισχυρότερη προσρόφηση γίνεται στα οργανικά, στην επιφάνεια των οξειδίων του σιδήρου και του μαγνησίου, των υδροξειδίων του σιδήρου και του αργιλίου και στα αργιλικά ορυκτά. Εκτιμάται ότι το 83% του χαλκού στη θάλασσα είναι σε προσροφημένη μορφή (Οικονομόπουλος, 2001). Σύμφωνα με πλήθος βιβλιογραφικών αναφορών, ο χαλκός προσροφάται σε πολύ μεγάλο ποσοστό, διεργασία η οποία εξαρτάται από την περιεκτικότητα του διαλύματος σε οργανικό υλικό, την σύσταση του εδαφικού υλικού, την περιεκτικότητα σε κολλοειδή, την αλατότητα, την περιεκτικότητα σε άλλα κατιόντα, την βιομάζα λόγω φυτοπλαγκτόν κ.α. (Samanidou et al., 1991). Αντιδράσεις όπως η φωτόλυση, η εξάτμιση και η βιοαποικοδόμηση επηρεάζουν σε μικρότερο βαθμό την μεταφορά του χαλκού στα υδατικά οικοσυστήματα (CCREM, 1987).

### 2.3.5. Μεταφορά και κατανομή στο περιβάλλον

Μετά την απόρριψή του στο περιβάλλον, μέσω κάποιων από τις οδούς μεταφοράς που αναφέρθηκαν προηγουμένως, ο χαλκός βρίσκεται είτε σε αέρια μορφή, είτε στο νερό, είτε στο έδαφος. Ακόμα και ο χαλκός που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, μέσω της ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης, καταλήγει επίσης στο έδαφος. Όπως προαναφέρθηκε, όταν ο χαλκός καταλήξει στο έδαφος, συγκρατείται ισχυρά από τα σωματίδια του εδάφους ειδικά από το οργανικό υλικό και τα ορυκτά. Συνεπώς στις περισσότερες περιπτώσεις, και ανάλογα με την σύσταση του εδάφους στο οποίο βρίσκεται, δεν μετακινείται ιδιαίτερα και σε ελάχιστες περιπτώσεις καταλήγει στο υπόγειο νερό. Όμως ο χαλκός δεν αποσυντίθεται στο περιβάλλον με αποτέλεσμα να συσσωρεύεται στο χώμα ή να προσλαμβάνεται από τα φυτά και κατ’επέκταση από τα ζώα. Σε εδάφη πλούσια σε χαλκό, μόνο ένας περιορισμένος αριθμός φυτών μπορεί να επιβιώσει. Επίσης τα ζώα, μέσω της τροφής, προσροφούν συγκεντρώσεις ιδιαίτερα επιζήμιες για την υγεία τους.

#### 2.3.5.1. Μεταφορά στην ατμόσφαιρα

Ο χαλκός απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα προσκολλημένος πάνω σε λεπτομερή σωματίδια (PM) ή σε αυτούσια σωματιδιακή μορφή. Απομακρύνεται μέσω της βαρυτικής καθίζησης και μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων. Ο ρυθμός απομάκρυνσης και η απόσταση από την πηγή που μπορεί να διανύσει εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της πηγής, το μέγεθος των σωματιδίων και την ταχύτητα του ανέμου. Γενικά υπάρχει μεγάλη χρονική και χωρική διακύμανση στην εναπόθεση του χαλκού. Η μέση συγκέντρωση υποβάθρου του χαλκού στον αέρα έχει εύρος 5-50 $ng/m^3$ (WHO, 1998).

#### 2.3.5.2. Μεταφορά στο νερό

Ο χαλκός απελευθερώνεται στο νερό μέσω πολλών διαδικασιών και η μεταφορά του επηρεάζεται από πληθώρα διεργασιών. Οι πιο συνηθισμένες είναι η φυσική αποσάθρωση του εδάφους, οι εκφορτίσεις από τις βιομηχανίες και τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και η έκπλυση εδαφών φορτισμένων με χαλκό. Μία άλλη πηγή χαλκού στο νερό είναι χαλκούχες ενώσεις που εφαρμόζονται στο νερό για την καταστροφή των αλγών (algicides).

Πολλές διαφορετικές διαδικασίες καθορίζουν την τύχη του χαλκού στο υδατικό περιβάλλον. Αυτές περιλαμβάνουν την δημιουργία συμπλόκων, την προσρόφηση σε οξείδια των μετάλλων, στα αργιλικά και στη διαλυτή οργανική ύλη, την βιοσυσσώρευση, την απομάκρυνση μέσω καθίζησης ή κατακρήμνισης κα. (CCREM, 1987). Γενικά στην βιβλιογραφία σημειώνεται η έντονη συμπλοκοποίηση του χαλκού στο διαλυτό οργανικό υλικό (DOM) καθώς και στις χουμικές ουσίες που περιέχονται στο νερό. Η συμπλοκοποίηση αυτή έχει παρατηρηθεί ότι ενισχύεται ακόμη περισσότερο σε θαλάσσιο περιβάλλον (Kogut et al., 2001).

Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι μεγαλύτερη σημασία έχει ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των διαφόρων μορφών του χαλκού παρά της ολικής του συγκέντρωσης. Στο υδάτινο περιβάλλον η συγκέντρωση του χαλκού και η βιοδιαθεσιμότητά του εξαρτώνται από παράγοντες όπως η σκληρότητα και η αλκαλικότητα του νερού, η ιοντική ισχύς, η οξύτητα και η ικανότητα οξειδοαναγωγής, η συμπλοκοποίηση με υποκαταστάτες, τα αιωρούμενα σωματίδια και ο ολικός διαλυτός άνθρακας (DOC) και η αλληλεπίδραση μεταξύ του ιζήματος και του νερού.

Τα επίπεδα της συγκέντρωσης του χαλκού στο νερό της θάλασσας σε μη ρυπασμένες περιοχές είναι περίπου 0,15 μg/L ενώ στο γλυκό νερό υπάρχει ένα εύρος συγκεντρώσεων 1-20 μg/L. Ο χαλκός που βρίσκεται στο νερό, είτε αυτό είναι θαλασσινό είτε όχι, σε μεγάλο ποσοστό του καταλήγει στη φάση του ιζήματος.

### 2.3.5.3. Μεταφορά στο έδαφος

Η μεγαλύτερη φόρτιση χαλκού υπάρχει στο έδαφος. Οι κύριες πηγές της φόρτισης αυτής είναι οι μεταλλουργικές δραστηριότητες, η γεωργία, τα στερεά απόβλητα και η απόρριψη ιλύος από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Στο εδαφικό περιβάλλον μία πληθώρα παραμέτρων επηρεάζει την τύχη του χαλκού. Αυτές περιλαμβάνουν την φύση και τη σύσταση του ίδιου του εδάφους, την οξύτητα, την συγκέντρωση οξειδίων, την ικανότητα οξειδοαναγωγής, την ύπαρξη φορτισμένων επιφανειών και τη συγκέντρωση του οργανικού υλικού. Ο χρόνος παραμονής του χαλκού στο έδαφος εξαρτάται επίσης από τις κλιματικές συνθήκες και την χλωρίδα της περιοχής.

Οι δυνατές καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρεθεί ο χαλκός μέσα στο εδαφικό υλικό είναι οι εξής (McLean (EPA), 1992):

→ Διαλυμένος στην διαλυτή φάση στο έδαφος
→ Προσδεμένος σε θέσεις ανταλλαγής σε ανόργανα εδαφικά συστατικά
→ Ειδικά προσροφημένος σε ανόργανα εδαφικά συστατικά
→ Συσσωματωμένος με αδιάλυτο οργανικό υλικό
→ Κατακρήμνισμα

→ Προσδεμένος στην δομή των πρωτογενών ή δευτερογενών ορυκτών.

Το μεγαλύτερο ποσοστό του χαλκού που απορρίπτεται στο έδαφος προσδένεται ισχυρά στα εδαφικά συστατικά και παραμένει στις επιφανειακές στρώσεις. Ο χαλκός προσροφάται ισχυρά και σε μεγάλο βαθμό στο οργανικό υλικό καθώς επίσης στα ανθρακικά ορυκτά, αργιλικά ορυκτά και στα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Σε ασβεστολιθικά εδάφη, η ειδική προσρόφηση του χαλκού στην επιφάνεια του $CaCO_3$ μπορεί να ελέγχει την συγκέντρωση του εν διαλύσει χαλκού (Cavallaro and McBride, 1978; Dudley et al., 1988; McBride and Bouldin, 1984). Μικρότερη συγκράτηση του χαλκού και συνεπώς μεγαλύτερη εκρόφηση λαμβάνει χώρα σε αμμώδη όξινα εδάφη (sandy acidic soils).

Βιοσυσσώρευση του χαλκού υφίσταται στο περιβάλλον μόνο για τις βιοδιαθέσιμές του μορφές, που συνήθως είναι το ελεύθερο δισθενές ιόν του χαλκού. Οι ρυθμοί βιοσυσσώρευσης ποικίλουν ανάλογα με τον οργανισμό. Η συσσώρευση μπορεί να οδηγήσει σε υψηλά ποσοστά χαλκού στο σώμα μερικών ζώων και φυτών. Παρόλα αυτά, πολλοί οργανισμοί έχουν την ικανότητα ρύθμισης της συγκέντρωσης του χαλκού στο σώμα τους.

Μέσες συγκεντρώσεις χαλκού σε μη ρυπασμένο έδαφος είναι τα 30 mg/kg, ενώ κυμαίνονται σε ένα εύρος 2-250 mg/kg (CCREM, 1987). Σύμφωνα με τους Kabata-Pendias & Pendias (1984) οι οποίοι έκαναν μια ανασκόπηση στην παγκόσμια βιβλιογραφία για τον χαλκό τα μη ρυπασμένα επιφανειακά εδάφη είχαν μέσες συγκεντρώσεις χαλκού 6-80 mg Cu/kg ξηρού εδάφους. Πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις σχετίζονται με μεταλλουργικές δραστηριότητες και εφαρμογή μυκητοκτόνων. Σύμφωνα με τον Baker (1990), η συγκέντρωση του χαλκού μετά από συσσώρευση σε γεωργικά εδάφη κυμαινόταν σε εύρος 110-1500 mg/kg, ενώ η συγκέντρωση σε μη ρυπασμένα εδάφη ήταν 20-30 mg/kg.

### 2.3.6. Βιοσυσσώρευση και οικοτοξικολογία

Ο χαλκός είναι ένα από τα απαραίτητα ιχνοστοιχεία τόσο για τον ανθρώπινο οργανισμό όσο και για τα φυτά και τα ζώα. Συγκεκριμένα στον άνθρωπο, για την ομαλή λειτουργία του μεταβολισμού απαιτείται η πρόσληψη 2 mg χαλκού την ημέρα (Schroeder et al., 1966). Έχει παρατηρηθεί (Spear and Pierce, 1979), ότι ο χαλκός έχει έναν παράγοντα βιοσυσσώρευσης 100 – 26000 για διάφορους υδρόβιους οργανισμούς. Παρόλα αυτά, οι ολικές συγκεντρώσεις στο σώμα των οργανισμών μειώνονται όσο αυξάνεται το τροφικό επίπεδο επειδή η βιοσυσσώρευση λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένα όργανα και λόγω της ικανότητας ρύθμισης μέσω του μεταβολισμού στους ανώτερους οργανισμούς (CCREM, 1987).

Ο χαλκός είναι το περισσότερο τοξικό μέταλλο, μετά τον υδράργυρο και τον Ag, σε ένα ευρύ φάσμα της θαλάσσιας ζωής. Λόγω της ιδιαίτερης ευαισθησίας κάποιων ειδών της υδρόβιας ζωής στον χαλκό, τα όρια συγκέντρωσης του ελεύθερου χαλκού ώστε να μην υπάρχει πρόβλημα βιωσιμότητας για τους οργανισμούς αυτούς είναι ιδιαίτερα χαμηλά. Έχει αποδειχθεί ότι συγκεντρώσεις της τάξης των 1-2 μg/L έχουν αρνητικές επιπτώσεις για πολλά είδη. Σύμφωνα με τα κριτήρια για την υδρόβια ζωή (aquatic criteria) της EPA, το όριο ολικής συγκέντρωσης χαλκού για χρόνια έκθεση είναι 5 ppb. Τα μπαλανοειδή που αναπτύσσονται σε ρυπασμένο νερό έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν χαλκό σε τέτοιο βαθμό που οι ιστοί τους να χρωματίζονται με πράσινο χρώμα. Ο συντελεστής συγκέντρωσης για τα στρείδια αυτά είναι περίπου 7500 (Οικονομόπουλος, 2001). Εργαστηριακές μελέτες έχουν δείξει ότι κάποια άλατα του χαλκού είναι άμεσα τοξικά σε υδρόβια φυτά, μεσοσπόνδυλα και ψάρια με μέσο $LC_{50}$ 6,5 μg/L. Για μακροχρόνια έκθεση, ο χαλκός επηρεάζει την συμπεριφορά, την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή υδρόβιων οργανισμών σε συγκεντρώσεις 3,9 μg/L (CCREM, 1987). Ακόμα χαμηλότερες συγκεντρώσεις (1μg/L) βρέθηκε ότι αναστέλλουν την ανάπτυξη κάποιων φυτών (USEPA, 1980;1985). Όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα 2.2., ο χαλκός είναι από τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα για τα φυτά.

**Πίνακας 2.2. Σειρά τοξικότητας βαρέων μετάλλων σε τέσσερις κατηγορίες φυτών (Langmuir,1997)**

| Οργανισμοί | Σειρά μειούμενης τοξικότητας |
|---|---|
| Άλγη | Hg > **Cu** > Cd > Fe > Cr > Zn > Co > Mn |
| Φυτά με άνθη | Hg > Pb > **Cu** > Cd > Cr > Ni > Zn |
| Μύκητες | Ag > Hg > **Cu** > Cd > Cr > Ni > Pb > Co>Zn>Fe |
| Φυτοπλαγκτόν (καθαρού νερού) | Hg > **Cu** > Cd > Zn > Pb |

Το πρώτο κρούσμα δηλητηρίασης από χαλκό, παρατηρήθηκε στην Γαλλία το 1850, όταν μετά από εντατική εφαρμογή χαλκού στα αμπέλια βρέθηκε αυξημένη συγκέντρωση χαλκού στο συκώτι των προβάτων που τρέφονταν με το φύλλωμα τους. Στα πουλιά και τα θηλαστικά, η κατανάλωση τροφής που περιέχει χαλκό, αποτελεί μία από τις πρωταρχικές διαδρομές απόρριψης του χαλκού στο περιβάλλον. Παρόλο που δεν υπάρχουν πληροφορίες για την τοξικότητα του χαλκού σε άγρια θηλαστικά, εργαστηριακές μελέτες έδειξαν ότι μειώθηκε η επιβίωση και η ανάπτυξη οικόσιτων γαλόπουλων που τράφηκαν με 50 mg Cu/kg τροφής για τρεις εβδομάδες (Eisler, 1997). Στα θηλαστικά, η μακροχρόνια έκθεση σε υψηλά επίπεδα χαλκού στην τροφή μπορεί να προκαλέσει εκφυλισμό του συκωτιού, των νεφρών, του εγκεφάλου καθώς επίσης και αναιμία και μειωμένους ρυθμούς επιβίωσης.

## 2.4. Όρια ποιότητας

**Διεθνής νομοθεσία**

Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο στοιχείο για τον μεταβολισμό του ανθρώπου και είναι γνωστό ότι η έλλειψή του μπορεί να αποτελέσει αιτία για ποικίλες κλινικές διαταραχές. Για τον άνθρωπο, ως κατώτερο όριο λήψης σύμφωνα με τον WHO (1996) τίθενται τα 20 μg/kg σωματικού βάρους (σ.β.) την ημέρα.

Παρόλο που η πρόσληψη μεγάλων δόσεων χαλκού έχει αποδειχθεί ότι έχει αρνητικό αντίκτυπο στην υγεία, τα επίπεδα των συγκεντρώσεων στα οποία αυτό συμβαίνει είναι πολύ μεγαλύτερα από το όριο για αισθητικούς λόγους (Health Canada, 2004). Στον Καναδά, το ανώτατο όριο συγκέντρωσης χαλκού στο πόσιμο νερό είναι 1ppm, έτσι ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε αρνητική επίπτωση στην γεύση του νερού, να ελαχιστοποιηθούν τα φαινόμενα χρωματισμού των ρούχων και να μην κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη μηχανισμών στο υδραυλικό σύστημα των σπιτιών για μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού.

Σύμφωνα με τις οδηγίες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO, 1993) για την ποιότητα του πόσιμου νερού, ο χαλκός δεν πρέπει να εντοπίζεται στο πόσιμο νερό σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 2 ppm, αναφέρεται δε ότι συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1 ppm μπορεί να προκαλέσουν παράπονα στους καταναλωτές. Αναφέρεται επίσης ότι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτές μπορεί να προκληθεί εκτός από κίνδυνος για την υγεία και χρωματισμός των ρούχων που πλένονται με το νερό αυτό (Οικονομόπουλος, 2001). Όσον αφορά το νερό που χρησιμοποιείται για άρδευση, συγκεντρώσεις μικρότερες των 0,2 ppm δεν υποδεικνύουν καμία ανάγκη για περιορισμό χρήσης ενώ αντιθέτως για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 5 ppm απαιτείται άμεση διακοπή της άρδευσης. Αντίστοιχα για το νερό που χρησιμοποιείται για πόση από τα οικόσιτα ζώα, το όριο είναι 0,5 ppm (WHO, 1988). Σύμφωνα με τον κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης, συγκεντρώσεις πάνω από 3 ppm μπορεί να προκαλέσουν στυπτικές γεύσεις, χρώσεις και διαβρώσεις (European Community, 1976).

Σύμφωνα με τα όρια ποιότητας νερών της EPA των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής, 1,3 ppm είναι το μέγιστο επίπεδο συγκέντρωσης που επιτρέπεται να ανιχνευθεί στο πόσιμο νερό και στο οποίο δεν αναμένονται επιπτώσεις στην υγεία των καταναλωτών καθώς παρέχει ένα αρκετά μεγάλο επίπεδο ασφάλειας. Καθορίζει επίσης ως διαδικασία ελέγχου την λήψη δειγμάτων νερού βρύσης σε δίκτυα με σωλήνες χαλκού. Μέτρα λαμβάνονται σε περίπτωση που περισσότερο από 10% των δειγμάτων παρουσιάζουν συγκέντρωση μεγαλύτερη από το όριο, δηλαδή μεγαλύτερη των 1,3 ppm (U.S.EPA, 1986).

Όσον αφορά τα όρια ποιότητας του υδατικού οικοσυστήματος (aquatic criteria), λόγω της ιδιαίτερης ευαισθησίας που παρουσιάζουν κάποια υδρόβια φυτικά και ζωικά είδη, το όριο συγκέντρωσης του χαλκού είναι πολύ μικρότερο. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την EPA, σε γλυκά νερά το όριο άμεσης τοξικότητας είναι 13 ppb και της χρόνιας τοξικότητας 9 ppb, ενώ σε θαλασσινά νερά τα όρια αυτά είναι 4,8 και 3,1 ppb αντιστοίχως. Για τον λόγο αυτό απαιτείται ειδική άδεια σε περίπτωση απόρριψης χαλκού στην περιοχή της Μεσογείου (UNEP, 1982).

## 2.5. Επιπτώσεις στην υγεία

### 2.5.1 Αναγκαιότητα

Ο χαλκός είναι ένα από τα απαραίτητα στοιχεία για τη διατροφή των θηλαστικών και συμμετέχει σε πολλές ενζυματικές αντιδράσεις. Είναι απαραίτητος για τον μεταβολισμό του σιδήρου, λόγω της απαίτησης φεροξειδάσης (ceruloplasmin) για την μεταφορά του σιδήρου. Έλλειψη χαλκού (λήψη λιγότερη από 2mg/μέρα) μπορεί να προκαλέσει αναιμία, λόγω αδυναμίας σύνθεσης αιμοσφαιρίων στον απαιτούμενο ρυθμό (Williams, 1973). Ο χαλκός είναι απαραίτητος και για άλλα ενζυμικά συστήματα τα οποία είναι υπεύθυνα για την σωστή λειτουργία του αναπνευστικού συστήματος, του καρδιοαγγειακού συστήματος, του εγκεφάλου, τη σύνθεση αιμοσφαιρίνης και φωσφολιπιδίων κ.α. (Davis et al., 1987). Άλλα συμπτώματα από την έλλειψη της απαραίτητης ποσότητας χαλκού στην διατροφή του ανθρώπου είναι η ουδετεροπενία (neutropenia) καθώς και διαταραχές στο σχηματισμό των οστών – συμπτώματα τα οποία αναστέλλονται με την χορήγηση χαλκού (Hambidge, 1978). Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO, 1973) προτείνεται ημερήσια λήψη χαλκού σε ποσότητα 0.6 mg/day για βρέφη, 0.75 mg/day για παιδιά (από 6 – 10 ετών), 1.15 mg/day για τις γυναίκες και 1.35 mg/day για τους άνδρες. Στον πίνακα 2.3. που ακολουθεί φαίνονται αναλυτικά οι συνιστώμενες ημερήσιες δόσεις για όλες τις πληθυσμιακές ομάδες.

**Πίνακας 2.3. WHO: Οδηγίες για την πρόσληψη χαλκού από ανθρώπους (WHO, 1993)**

| Έκθεση | Πληθυσμός | Κανονικές δόσεις (mg/day) | Μέγιστο επίπεδο |
|---|---|---|---|
| Σύνολο | Βρέφος(<10kg) | 0.60 | 1.5 |
| Διατροφή[1] | Παιδί (6-10 ετών) | 0.75 | 3.0 |
| | Ενήλικος άνδρας | 1.35 | 12.0 |
| | Ενήλικη γυναίκα | 1.15 | 10.0 |
| Συνολική Έκθεση[2] | | --- | 30.0 |
| Πόσιμο Νερό[3] | | --- | 2mg/L |

**1** Trace elements in human nutrition and health. WHO, Geneva pps 123-143 (1996)
**2** JECFA Report WHO Technical Report Series 683, pp31-32 (1982)
**3** WHO Guidelines for drinking -water quality, 2nd edition, Volume 1: Recommendations (1993)

### 2.5.2 Αρνητικές επιπτώσεις

Για τους ανθρώπους, ο κίνδυνος δηλητηρίασης από χαλκό είναι μικρός και η συγκέντρωση του χαλκού στη θάλασσα δεν είναι συνήθως υψηλή ώστε να θεωρείται επικίνδυνη για την υγεία. Το όριο όμως της ανθρώπινης γεύσης για τον χαλκό είναι αρκετά χαμηλό, σε σημείο που συγκεντρώσεις των 5-7,5 ppm χαλκού να προκαλούν απωθητική γεύση στο νερό (Οικονομόπουλος, 2001).

Σημαντικές περιπτώσεις δηλητηρίασης ανθρώπων που έχουν αναφερθεί, αφορούν τυχαία λήψη χαλκού μέσω τροφής και κυρίως μέσω εισπνοής από σπρέι που περιέχουν χαλκό ύστερα από εφαρμογή μυκητοκτόνων σε καλλιέργειες. Συγκεκριμένα, οι αναφορές αυτές αφορούν την αλλοίωση των πνευμόνων των εργατών που ψέκαζαν αμπέλια με βοργούνδιο πολτό και με μυκητοκτόνα υψηλής περιεκτικότητας σε θειϊκό χαλκό, περιπτώσεις οι οποίες υποδεικνύουν ότι ο χαλκός μπορεί να απορροφηθεί από τα πνευμόνια (Villar, 1974). Ο βιολογικός χρόνος ημιζωής του χαλκού στους ανθρώπους εκτιμάται στις τέσσερις εβδομάδες (Strickland et al., 1975; Dekaban et al., 1975). Μια γνωστή ασθένεια που συνδέεται με τη λήψη χαλκού είναι η ασθένεια Wilson, μία γενετική ανωμαλία που προκαλεί την συσσώρευση του χαλκού στους ιστούς λόγω της αδυναμίας μεταβολισμού του. Άλλες γενετικές ανωμαλίες που σχετίζονται με τον χαλκό είναι η ασθένεια Menkes (λόγω

έλλειψης χαλκού), η Ινδική παιδική κύρωση και η Ιδιοπαθητική δηλητηρίαση από χαλκό (που αφορούν ευαισθησία σε αυξημένη λήψη χαλκού).
Τα συμπτώματα δηλητηρίασης από λήψη χαλκού περιλαμβάνουν μεταλλική γεύση στο στόμα, ναυτία, επιγαστρικό πόνο, ίκτερο, αιμόλυση, αιμογλοβινουρία, αιματουρία και ολιγουρία. Σε σοβαρές περιπτώσεις, εμφανίζεται χρωματισμός του σάλιου και ακολουθεί ανουρία, υπόταση και κόμμα πριν από το θάνατο (USEPA, 1980; Piscator,1979).

Σύμφωνα με την EPA, υπέρβαση του ορίου συγκέντρωσης του χαλκού στο πόσιμο νερό μπορεί να προκαλέσει γαστρεντερική καταπόνηση σε περίπτωση σύντομης έκθεσης ακόμα και βλάβη στο συκώτι και τα νεφρά στην περίπτωση μακροχρόνιας έκθεσης. Ιδιαίτερο πρόβλημα έχει η κατηγορία των ανθρώπων που αντιμετωπίζει την ασθένεια Wilson. (U.S.EPA, 1986).

Για στοματική λήψη, το όριο που τίθεται συνήθως είναι τα 2-3 mg/μέρα για ενήλικες, όπως προέκυψε από γαστρεντερική επίδραση από φορτισμένο με χαλκό πόσιμο νερό (WHO, 2004). Σύμφωνα με έρευνες, ημερήσια κατανάλωση μεγαλύτερη από 15 mg χαλκού βρέθηκε να είναι τοξική στους ανθρώπους (Burch, 1975). Σε κάποιες κλινικές υποθέσεις ασθενών, παρατηρήθηκε ότι 5,3 mg/μέρα ήταν η μικρότερη στοματική δόση στην οποία παρατηρήθηκε γαστρεντερική ενόχληση (USEPA, 1985). Κατανάλωση γραμμαρίων οδήγησε στον θάνατο, ενώ λιγότερο σημαντικές επιπτώσεις είχε κατανάλωση 40-50 mg χαλκού από το στόμα. Ο κίνδυνος από μακροχρόνια έκθεση σε χαλκό μέχρι και 5 mg/μέρα είναι μικρός (N.A.S, 1977). Δύο κατηγορίες ανθρώπων αντιμετωπίζουν αυξημένο κίνδυνο από τοξικές επιδράσεις λόγω χρόνιας λήψης δόσεων χαλκού: άτομα με έλλειψη G-6P και άτομα με την ασθένεια Wilson (Davis, 1987). Δεν υπάρχουν μελέτες που να αποδεικνύουν ότι ο χαλκός προκαλεί καρκινογενέσεις ή τερατογενέσεις.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## ΜΙΚΤΑ ΘΕΙΟΥΧΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Οι μεταλλευτικές δραστηριότητες προκαλούν την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων, κάποια από τα οποία χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα. Μεταλλευτικά απόβλητα παράγονται κατά την διάρκεια όλων των σταδίων των μεταλλευτικών εργασιών, από την προσπέλαση ενός κοιτάσματος μέχρι τον εμπλουτισμό του αλλά κυρίως κατά το στάδιο του διαχωρισμού του μεταλλεύματος από το στείρο. Τα απόβλητα αυτά περιέχουν συνήθως συγκεντρώσεις επικίνδυνων συστατικών γι'αυτό το λόγο πρέπει να υποβάλλονται σε πρότυπες δοκιμές τοξικότητας ώστε να διαπιστώνεται εάν μπορούν κάτω από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες να διαλυτοποιηθούν και να ρυπάνουν το περιβάλλον, να προσδιορίζεται δηλαδή η επικινδυνότητα τους.

### 3.1. Όξινη Απορροή Μεταλλείων

Η όξινη απορροή μεταλλείων (ΟΑΜ) είναι το αποτέλεσμα της οξείδωσης των θειούχων μεταλλευμάτων και αποβλήτων, όταν αυτά εκτίθενται στη συνδυασμένη δράση του νερού και του οξυγόνου και χαρακτηρίζεται από χαμηλό pH (1.5 – 3.5) και υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών ιόντων με αποτέλεσμα να προκαλεί σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση σε περίπτωση που έλθει σε επαφή με επιφανειακά ή υπόγεια νερά και εδάφη. Η ΟΑΜ θεωρείται το χειρότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκαλείται από τις μεταλλευτικές δραστηριότητες, επιφανειακές και υπόγειες, τους σωρούς υπερκειμένων και τα τέλματα εμπλουτισμού. Οι αντιδράσεις δημιουργίας της ΟΑΜ είναι αυτοκαταλυόμενες και συνεπώς, όταν αρχίσουν είναι πολύ δύσκολο να ανασταλούν.

Από τους ανωτέρω αποδέκτες είναι δυνατόν να προκληθεί σημαντική επιβάρυνση της υγείας ανθρώπων και ζώων δια μέσου διαφόρων οδών έκθεσης στα τοξικά συστατικά, όπως αναπνοή, βρώση, πόση και δερματική επαφή.

Η εξάλειψη ή μείωση των σοβαρών περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλούνται από την ΟΑΜ μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή κατάλληλων τεχνικών, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως τεχνικές πρόληψης και ως διορθωτικές τεχνικές επέμβασης. Οι τεχνικές πρόληψης θεωρούνται προτιμότερες γιατί αποτρέπουν την εμφάνιση του φαινομένου αποκλείοντας την επαφή των θειούχων ορυκτών με το οξυγόνο και το νερό. Οι σημαντικότερες από τις τεχνικές αυτές είναι η εφαρμογή υγρών, στερεών ή οργανικών καλυμμάτων. Οι τεχνικές εγκιβωτισμού των αποβλήτων στοχεύουν στην παρεμπόδιση της μεταφοράς της ΟΑΜ στο περιβάλλον. Οι διορθωτικές τεχνικές επέμβασης περιλαμβάνουν συλλογή και επεξεργασία της

ΟΑΜ. Διακρίνονται σε ενεργητικές – οι οποίες περιλαμβάνουν κυρίως χημική εξουδετέρωση της ΟΑΜ σε κατάλληλες μονάδες, και παθητικές – οι οποίες περιλαμβάνουν τον καθαρισμό της ΟΑΜ με κατάλληλη επεξεργασία της σε τεχνητούς υγροτόπους.

## 3.2. Δημιουργία της Όξινης Απορροής Μεταλλείων

Η δημιουργία της ΟΑΜ είναι το αποτέλεσμα μιας περίπλοκης σειράς χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν :
α) Παραγωγή θεϊκού οξέος, εξαιτίας της οξείδωσης των θειούχων μεταλλευμάτων και των στερεών αποβλήτων από τη συνδυασμένη δράση οξυγόνου και νερού. Οι αντιδράσεις αυτές είναι αυτοκαταλυόμενες και η ταχύτητα τους συχνά επιταχύνεται από την βακτηριακή δραστηριότητα.
β) Εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας από ανθρακικά κυρίως ορυκτά. Οι αντιδράσεις αυτές προκαλούν την καταβύθιση γύψου, υδροξειδίων των μετάλλων, οξυ – υδροξειδίων και άλλων ενώσεων. Εάν η ικανότητα ενός υλικού να εξουδετερώνει την παραγόμενη οξύτητα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της παραγωγής της, τότε η προκαλούμενη απορροή θα είναι αλκαλική ή ουδέτερη. Πάντως είναι πιθανόν, ακόμα και σε αυτήν την περίπτωση, να παράγεται τοπικά οξύτητα από ένα απόβλητο ή «στείρο» το οποίο περιέχει θειούχες ενώσεις.

Τα διαλύματα που προκύπτουν κατά τη δημιουργία της ΟΑΜ μπορεί να έχουν χρώμα καφέ-κόκκινο που οφείλεται στην παρουσία ιόντων του τρισθενούς σιδήρου ή μπλε-πράσινο όταν υπερτερούν τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου.

### 3.2.1 Αντιδράσεις Οξείδωσης – Δημιουργία Οξύτητας

Η οξείδωση των θειούχων μεταλλευμάτων λαμβάνει χώρα δια μέσου μιας σειράς αντιδράσεων που περιλαμβάνουν άμεσους, έμμεσους και βακτηριακά ελεγχόμενους μηχανισμούς. Μερικές αντιδράσεις οξείδωσης έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή οξύτητας ενώ άλλες προκαλούν διαλυτοποίηση και κινητοποίηση των βαρέων μετάλλων. Ο σιδηροπυρίτης $FeS_2$ είναι το βασικό ορυκτό το οποίο προκαλεί την παραγωγή οξύτητας και θεωρείται ως ένα σταθερό και αδιάλυτο ορυκτό όταν δεν έρχεται σε επαφή με τον αέρα και το νερό. Εξαιτίας όμως της μεταλλευτικής δραστηριότητας εκτίθεται στους ανωτέρω παράγοντες και διαλυτοποιείται μερικώς. Η αντίδραση αυτή περιλαμβάνει ανοδική οξείδωση του ιόντος $S_2^{2-}$ το οποίο περιέχει θείο με σθένος -1 σε θειϊκό ιόν, $SO_4^{2-}$, το οποίο περιέχει θείο με σθένος +6 :

$$S_2^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 14e^- \quad (3.1)$$

Η οξείδωση συνοδεύεται από την καθοδική αναγωγή του διαλελυμένου $O_2$ :

$O_{2\,(aq)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (3.2)

Προσθέτοντας τις αντιδράσεις (3.1) και (3.2) προκύπτει η αντίδραση (3.3) της καθαρής οξειδοαναγωγής :

$2S_2^{2-} + 7O_{2\,(aq)} + 2H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + 4H^+$ (3.3)

Σύμφωνα με τα ανωτέρω η οξείδωση του σιδηροπυρίτη μπορεί να εκφραστεί συνολικά από την αντίδραση (3.4) :

$2FeS_{2\,(S)} + 7O_{2\,(aq)} + 2H_2O \rightarrow 2\,Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+$ (3.4)

Η αντίδραση αυτή παράγει οξύτητα. Εάν το δυναμικό οξείδωσης διατηρηθεί σε υψηλές τιμές, λαμβάνει χώρα οξείδωση του $Fe^{2+}$ σε $Fe^{3+}$ καταναλώνοντας μέρος των παραχθέντων υδρογονοκατιόντων από την αντίδραση (3.4), σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (3.5) :

$4Fe^{2+} + O_{2\,(aq)} + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$ (3.5)

Η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου λαμβάνει χώρα επίσης απουσία οξυγόνου σε υψηλές τιμές pH και επιβραδύνεται όταν το pH μειώνεται. Αυτό συμβαίνει διότι σε τιμές pH > 4.5 η αντίδραση είναι δευτέρας τάξεως ως προς την ενεργότητα των $OH^-$ όπως δίνεται από την εξίσωση (3.6) :

$-d(Fe^{2+})/dt = k(Fe^{2+})(OH^-)^2 Po_2$ (pH>4.5) (3.6)

όπου $k=8{,}0x10^{13}\ L^2\ mol^{-2}\ atm^{-1}\ min^{-1}$ σε $25\ ^0C$

Η παραπάνω εξίσωση αποδεικνύει ότι η χημική οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε σχεδόν ουδέτερες τιμές pH είναι πολύ ταχύτερη από ότι σε όξινο pH και σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Σε pH < 3.5 η αντίδραση (3.5) είναι ανεξάρτητη από το pH :

$-d(Fe^{2+})/dt = k'(Fe^{2+})Po_2$ ( pH < 3.5) (3.7)

όπου $k'=1{,}0x10^{-7}\ L^2\ mol^{-2}\ atm^{-1}\ min^{-1}$ σε $25\ ^0C$

Σε περιοχές χαμηλού pH η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να επιταχυνθεί κατά μερικές τάξεις μεγέθους λόγω της δράσης των βακτηρίων *Thiobacillus.*

Εάν το pH του προκύπτοντος διαλύματος είναι μεγαλύτερο από 3 (όπως στα αρχικά στάδια της αντίδρασης), τότε λαμβάνει χώρα υδρόλυση του τρισθενούς σιδήρου και καταβύθισή του ως υδροξείδιο με ταυτόχρονη παραγωγή οξύτητας.

$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_{3\,(S)} + 3H^+$ (3.8)

Επιπλέον ο $Fe^{3+}$ που παράγεται από την αντίδραση (3.5) θα οξειδώσει τον FeS σύμφωνα με την έμμεση αντίδραση:

$FeS_{2\,(S)} + 14\,Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15\,Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$ (3.9)

Ο προκύπτων δισθενής σίδηρος θα οξειδωθεί προς τρισθενή σύμφωνα με την αντίδραση (3.5), με αποτέλεσμα να συνεχίζεται η οξείδωση του σιδηροπυρίτη (αυτοκαταλυόμενη αντίδραση).

Το διαλελυμένο στο νερό οξυγόνο, $O_{2(aq)}$, δρα ως οξειδωτικό μέσο για τις αντιδράσεις (3.4) και (3.5). Με βάση αυτές τις αντιδράσεις, καθένα από τα άτομα του οξυγόνου ανάγεται από σθένος 0 σε σθένος -2, σχηματίζοντας $H_2O$ ή $OH^-$ σε όξινα ή βασικά διαλύματα αντίστοιχα. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε όξινα διαλύματα είναι η (3.2), ενώ σε βασικά διαλύματα λαμβάνει χώρα η αντίδραση (3.10) :

$O_{2\,(aq)} + 2H_2O + 4e^- \rightarrow OH^-$ (3.10)

Η συγκέντρωση του διαλελυμένου οξυγόνου στο νερό είναι μικρή κι έτσι η αντίδραση εξαρτάται από την ισορροπία $O_{2\,(g)} \leftrightarrow O_{2\,(aq)}$ (3.11)

για την οποία η σταθερά ισορροπίας δίδεται από το νόμο του Henry :

$K_{H.298} = [O_{2(aq)}] / Po_2 = 1{,}3x10^{-3}\ L^{-1}\ mol\ atm^{-1}$ (3.12)

Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι η διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό στους 25 $^0C$ είναι 8,7 $mg.L^{-1}$.

Ο σιδηροπυρίτης είναι συνήθως το κυριότερο θειούχο ορυκτό, το οποίο με την οξείδωσή του προκαλεί την παραγωγή των μεγαλύτερων ποσοτήτων όξινης απορροής. Τα άλλα θειούχα ορυκτά τα οποία συνεισφέρουν στη δημιουργία ΟΑΜ είναι τα θειούχα ορυκτά δισθενών μετάλλων (MeS, όπου Me : Fe, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni), τα οποία οξειδώνονται έμμεσα ή άμεσα με τη δράση των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου προς τα αντίστοιχα θειϊκά ιόντα :

$MeS_{\,(S)} + O_{2\,(aq)} \rightarrow Me^{2+} + SO_4^{2-}$ (3.13)

$MeS_{\,(S)} + 2Fe^{3+} + 3/2O_{2\,(aq)} + H_2O \rightarrow Me^{2+} + 2Fe^{2+} + 2H^+ + SO_4^{2-}$ (3.14)

Οι παραπάνω αντιδράσεις δεν δημιουργούν οξύτητα (τα υδρογονοκατιόντα που παράγονται από την αντίδραση (3.14) καταναλώνονται σύμφωνα με την αντίδραση (3.5) και παράγουν $Fe^{3+}$) εκτός και αν υδρολυθούν τα ιόντα $Me^{2+}$ :

$$Me^{2+} + 2H_2O \rightarrow Me(OH)_{2\,(S)} + 2H^+ \quad (3.15)$$

Η διαλυτότητα των ιόντων $Cd^{2+}$, $Zn^{2+}$ και $Ni^{2+}$ είναι υψηλή στην περιοχή pH 4.5 – 7, συνεπώς τα ιόντα αυτά δεν αναμένεται να υδρολυθούν σε μεγάλο βαθμό για να παράγουν οξύτητα. Συνεισφέρουν όμως σημαντικά στην αύξηση της συγκέντρωσης της προκύπτουσας απορροής σε βαρέα μέταλλα. Ο $Cu^{2+}$ καταβυθίζεται ως $Cu(OH)_2$ σε pH 5 – 6 παράγοντας οξύτητα, ενώ ο Pb θα σχηματίσει την αδιάλυτη ένωση $PbSO_4$.
Ο αρσενοπυρίτης οξειδώνεται άμεσα ή έμμεσα ως εξής :

$$4FeAsS_{(S)} + 13O_{2\,(aq)} + 6H_2O \rightarrow 4H_3AsO_{4\,(aq)} + 4Fe^{2+} + 4\,SO_4^{\;2-} \quad (3.16)$$

$$4FeAsS_{(S)} + 2Fe^{3+} + 4H_2O + 6O_{2\,(aq)} \rightarrow 2H_3AsO_{4\,(aq)} + 4Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (3.17)$$

Σε όλες τις παραπάνω αντιδράσεις το διαλελυμένο αρσενικό θεωρείται ως μη διασπώμενο, $H_3AsO_{4(aq)}$ όταν βρίσκεται στην πεντασθενή του κατάσταση. Μπορεί όμως να διαλυτοποιηθεί μερικώς ως $H_2AsO_4^{\,-}{}_{(aq)}$ . Η άμεση ή έμμεση οξείδωση του αρσενοπυρίτη μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό τρισθενούς αντί πεντασθενούς As στο διάλυμα, $HAsO_2(aq)$ ή $AsO_2^-(aq)$. Η καταβύθιση του αρσενικικού σιδήρου λαμβάνει χώρα σε pH >3 υπό μορφή $FeAsO_4{\cdot}2H_2O$ ή βασικού αρσενικού σιδήρου, $FeAsO_4\,{\cdot}xFe(OH)_3$ :

$$2H_3AsO_{4\,(aq)} + 2Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow FeAsO_4{\cdot}2H_2O_{\,(S)} + 6H^+ \quad (3.18)$$

Καταβύθιση αρσενικικών ενώσεων μπορεί να γίνει και με προσθήκη ιόντων ασβεστίου :

$$2H_3AsO_{4\,(aq)} + 3Ca^{2+} \rightarrow Ca_3(AsO_4)_{\,(S)} + 6H^+ \quad (3.19)$$

Τέλος, τα ιόντα του αντιμονίου καταβυθίζονται με όμοιες αντιδράσεις :

$$2H_3SbO_{4\,(aq)} + 2Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow 2FeSbO_4{\cdot}2H_2O_{\,(S)} + 6H^+ \quad (3.20)$$

### 3.2.2 Αντιδράσεις Εξουδετέρωσης

Τα κυριότερα ορυκτά, τα οποία μπορούν να καταναλώσουν την παραγόμενη οξύτητα, είναι τα ανθρακικά (ασβεστίτης, αραγωνίτης, δολομίτης, μαγνησίτης) και τα αλουμινοπυριτικά (ολιβίνης, πυρόξενος, μαρμαρυγίας, μίκα κ.λπ.). Όταν τα ορυκτά αυτά συνυπάρχουν με θειούχα ορυκτά, είναι δυνατόν να αντιδράσουν με τα παραγόμενα όξινα διαλύματα και να προκαλέσουν την εξουδετέρωσή τους. Για παράδειγμα, ο ασβεστίτης αντιδρά σύμφωνα με την παρακάτω τυπική αντίδραση :

$CaCO_{3\,(S)} + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2CO_{3\,(aq)}$ (3.21)

Το ασθενές και ασταθές ανθρακικό οξύ, που παράγεται από την αντίδραση (3.21), διασπάται σε $CO_2(aq)$ και ιόντα $HCO_3^-$ και $CO_3^{2-}$. Η κατανομή των ιόντων αυτών είναι συνάρτηση του pH. Σε τιμές pH 7-10 συνήθως παράγεται $HCO_3^-$, ενώ σε pH μικρότερο του 6 παράγεται $CO_2$. Συνεπώς, οι αντιδράσεις διάσπασης μπορούν να διατυπωθούν όπως στη συνέχεια :

$H_2CO_{3\,(aq)} \rightarrow H^+ + HCO_3^-$ ( pH >6.4) (3.22)

$H_2CO_{3\,(aq)} \rightarrow H_2O + CO_2$ **(** pH< 6.4) (3.23)

Εάν συνδυασθούν οι αντιδράσεις (3.21), (3.22) και (3.23), τότε θα προκύψουν οι καθαρές αντιδράσεις εξουδετέρωσης παρουσία του $CaCO_3$ :

$CaCO_{3\,(S)} + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2$ **(**pH< 6.4) (3.24)

$CaCO_{3\,(S)} + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$ (pH >6.4) (3.25)

Από τις αντιδράσεις αυτές αποδεικνύεται ότι απαιτείται διπλάσια ποσότητα ασβεστίτη για να εξουδετερωθεί ένα όξινο διάλυμα μέχρι τελικό pH >6.4, σε σχέση με την εξουδετέρωσή του έως την ελαφρώς αλκαλική περιοχή **(**pH < 6.4). Κατά τον ίδιο τρόπο, τα αλουμινοπυριτικά ορυκτά, όπως για παράδειγμα οι καλιούχοι μαρμαρυγίες, υπόκεινται στις παρακάτω αντιδράσεις :

$KAlSi_3O_{8\,(S)} + 4H_2O + 4H^+ \rightarrow K^+ + Al^{3+} + 3H_4SiO_4$ (pH< 4.5) (3.26)

$KAlSi_3O_{8\,(S)} + 7H_2O + H^+ \rightarrow K^+ + Al(OH)_3 + 3H_4SiO_4$ (pH>6)) (3.27)

Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων αυτών και με την αύξηση του pH, τα βαρέα μέταλλα καταβυθίζονται ως υδροξείδια παράγοντας οξύτητα (αντιδράσεις 3.8 και 3.15). Γύψος καταβυθίζεται σύμφωνα με την αντίδραση :

$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O_{\,(S)}$ $K_{sp} = 10^{4,6}$ (3.28)

Σε χαμηλό pH λαμβάνουν χώρα και άλλες αντιδράσεις καταβύθισης, οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία βασικών θεϊκών ενώσεων ή ζαροσιτών :

$Fe^{3+} + SO_4^{2-} + H_2O \rightarrow Fe(OH)SO_{4\,(S)} + H^+$ (3.29)

$Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 7H_2O \rightarrow (H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_{6\,(S)} + 5H^+$ (3.30)

## 3.3. Ο ρόλος των βακτηρίων

Οι μηχανισμοί οξείδωσης του σιδηροπυρίτη και των άλλων θειούχων ενώσεων παρουσία βακτηρίων θεωρούνται εξαιρετικά σημαντικοί σε περιοχές $pH<4$. Τα βακτήρια που συμμετέχουν στην οξείδωση των ενώσεων αυτών ανήκουν στο γένος *Thiobacillus* και L*eptospirilium*.

Το γένος *Thiobacillus* περιλαμβάνει το είδος *Thiobacillus ferrooxidans* (Th.f) το οποίο συμμετέχει ενεργά στην οξείδωση των θειούχων ενώσεων. Το βακτήριο αυτό χαρακτηρίζεται ως αυτότροφο οξεόφιλο και είναι ικανό να οξειδώσει $Fe^{2+}$, $S^0$, σουλφίδια μετάλλων όπως και άλλες ανόργανες ενώσεις του θείου. Το είδος *Thiobacillus thiooxidans* (Th.th.) μπορεί να οξειδώσει στοιχειακό $S^0$ και θειούχο S προς θειϊκά ιόντα αλλά δεν μπορεί να οξειδώσει ιόντα $Fe^{2+}$.

Το είδος *Leptospirilium ferrooxidans* συνυπάρχει με το είδος Th.f. Τα παραπάνω βακτήρια είναι ενεργά σε περιοχές pH 1.4 – 4 και θερμοκρασίες 5 – 35 $^0$C ενώ ως βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξής τους θεωρούνται περιοχές pH πλησίον του 2 και θερμοκρασίας 30 - 35 $^0$C.

Οι βακτηριακοί μηχανισμοί οξείδωσης των θειούχων ενώσεων περιλαμβάνουν άμεσες και έμμεσες αντιδράσεις. Οι άμεσες αντιδράσεις προϋποθέτουν φυσική επαφή μεταξύ των βακτηρίων και των θειούχων ενώσεων. Οι έμμεσες αντιδράσεις δεν απαιτούν φυσική επαφή αλλά συμβάλλουν στην οξείδωση του $Fe^{2+}$ προς $Fe^{3+}$ στην υδατική φάση. Ο παραγόμενος $Fe^{3+}$ συμμετέχει στη συνέχεια σε αντιδράσεις έμμεσης οξείδωσης των θειούχων ενώσεων και στην παραγωγή επιπλέον ιόντων $Fe^{2+}$ και οξύτητας μέσω μιας επαναλαμβανόμενης κυκλικής διεργασίας.

## 3.4. Στάδια Δημιουργίας και Μετανάστευσης της ΟΑΜ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ΟΑΜ δημιουργείται από μια σειρά πολύπλοκων και αλληλοεξαρτώμενων αντιδράσεων οι οποίες λαμβάνουν χώρα με μηχανισμούς χημικής και βακτηριακής οξείδωσης και εξαρτώνται από το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να περιλαμβάνουν τα παρακάτω τρία στάδια :

Κατά το πρώτο στάδιο, που αρχίζει σε περίπου ουδέτερο pH και τελειώνει σε pH περίπου 4.5, λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις (3.4) και (3.9) που αφορούν στην οξείδωση του σιδηροπυρίτη και η αντίδραση (3.5) που αφορά στην οξείδωση του δισθενούς σιδήρου. Στην περιοχή αυτή του pH η διαλυτότητα του $Fe^{3+}$ είναι περιορισμένη, με αποτέλεσμα να προκαλείται καταβύθιση υδροξειδίων του σιδήρου (αντίδραση 3.8). Συνεπώς, η συνολική αντίδραση οξείδωσης του σιδηροπυρίτη και δημιουργίας οξύτητας μπορεί να περιγραφεί ως εξής :

$$2FeS_2(s) + 15/2O_2\,(aq) + 7H_2O \rightarrow 2\,Fe(OH)_3(s) + 4SO_4^{2-} + 8H^+ \qquad (3.31)$$

Εξαιτίας της περιορισμένης ύπαρξης ιόντων $Fe^{3+}$, οι έμμεσοι μηχανισμοί οξείδωσης στο στάδιο αυτό (π.χ. αντιδράσεις 3.9, 3.14 & 3.17) δεν θεωρούνται σημαντικοί. Εάν το ορυκτό περιέχει ανθρακικά ορυκτά, το παραγόμενο οξύ θα καταναλωθεί εν μέρει από τις αντιδράσεις εξουδετέρωσης που θα λάβουν χώρα. Όταν ελαττωθεί η περιεχόμενη αλκαλικότητα, το pH αναμένεται να μειωθεί. Ο ρυθμός μείωσης του pH επιβραδύνεται από τη μεγάλη μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης (3.5).

Το δεύτερο στάδιο της δημιουργίας οξύτητας αρχίζει από pH περίπου 4.5 και τελειώνει σε pH 2.5. Ενώ η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου επιβραδύνεται κατά το τέλος του πρώτου σταδίου, η βακτηριακή οξείδωση επιταχύνεται εξαιτίας της συμμετοχής των βακτηρίων του είδους *Thiobacillus ferrooxidans* και συνεπώς οι αντιδράσεις (3.5) και (3.8) επιταχύνονται σημαντικά. Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη σύμφωνα με την αντίδραση (3.4) λαμβάνει χώρα με άμεσους και έμμεσους μηχανισμούς. Σε pH μικρότερο του 3, η αυξημένη διαλυτότητα του $Fe^{3+}$ μειώνει τον ρυθμό καταβύθισης υδροξειδίων με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ενεργότητα του $Fe^{3+}$ στο διάλυμα και να επιταχύνεται η ταχύτητα των αντιδράσεων έμμεσης οξείδωσης (αντίδραση 3.9).

Το τρίτο στάδιο αρχίζει σε pH περίπου 2.5, στο οποίο ουσιαστικά τερματίζονται οι αντιδράσεις καταβύθισης όταν η ενεργότητα των ιόντων $Fe^{3+}$ γίνεται σημαντική. Στην περίπτωση αυτή το κυριότερο οξειδωτικό μέσο, σύμφωνα με την αντίδραση οξείδωσης του σιδηροπυρίτη (3.9), είναι ο $Fe^{3+}$. Η αντίδραση (3.5) λαμβάνει χώρα με ταχύτητα που καθορίζεται από την ενεργότητα των βακτηρίων του είδους και αποτελεί το βραδύτερο στάδιο της αντίδρασης οξείδωσης του σιδηροπυρίτη. Επιπλέον, ο $Fe^{3+}$ συμμετέχει στην οξείδωση των άλλων θειούχων ορυκτών (γαληνίτης, χαλκοσίτης, χαλκοπυρίτης, σφαλερίτης). Αν και αυτά τα ορυκτά δεν παράγουν οξύτητα με την οξείδωσή τους, προκαλούν την απελευθέρωση ιόντων βαρέων μετάλλων και συνεπώς επιδεινώνουν τις οδυνηρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ΟΑΜ. Το συνολικό λοιπόν αποτέλεσμα του τρίτου σταδίου είναι η δημιουργία εξαιρετικά όξινων διαλυμάτων με pH <2.5, τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και θειϊκών ιόντων, ενώ επίσης χαρακτηρίζονται από μεγάλη οξύτητα και υψηλό λόγο συγκεντρώσεων $(Fe^{3+}) / (Fe^{2+})$.

Όπως εύκολα γίνεται αντιληπτό η βακτηριακή οξείδωση, η οποία λαμβάνει χώρα κατά το δεύτερο και τρίτο στάδιο, θεωρείται εξαιρετικά σημαντική. Τα βακτήρια του είδους μπορούν θεωρητικά να επιταχύνουν την ταχύτητα της αντίδρασης (3.5) κατά ένα συντελεστή $10^6$, αν και σε πραγματικά συστήματα η επιτάχυνση της ταχύτητας γίνεται μέχρι 5 φορές. Οι βακτηριακές αντιδράσεις της ΟΑΜ καθιστούν τη συνολική δυναμική του συστήματος εξαιρετικά πολύπλοκη, ενώ πρέπει να σημειωθεί ότι στο εργαστήριο αναπαράγονται εξαιρετικά δύσκολα.

Κατά τη διάρκεια του τρίτου σταδίου, τόσο οι χημικοί όσο και οι βακτηριακοί μηχανισμοί που προκαλούν την οξείδωση των θειούχων ορυκτών και την παραγωγή οξύτητας καθίστανται αυτοκαταλυόμενοι. Συνεπώς, όταν το φαινόμενο της δημιουργίας ΟΑΜ ξεκινήσει είναι πολύ δύσκολο να ανασταλεί.

Τα όξινα διαλύματα τα οποία παράγονται στο μικροπεριβάλλον των κόκκων των θειούχων ορυκτών, σύντομα αρχίζουν να μεταναστεύουν. Βασικά η έννοια της ΟΑΜ αναφέρεται σε διαλύματα τα οποία μεταναστεύουν από την πηγή παραγωγής τους και στην πορεία συμμετέχουν σε ένα σημαντικό αριθμό αντιδράσεων με το περιβάλλον οικοσύστημα. Ένα από τα αποτελέσματα που προκαλούνται κατά τη διαδρομή των διαλυμάτων αυτών είναι η αύξηση του pH εξαιτίας της αραίωσής τους η οποία οφείλεται στην ανάμιξη με επιφανειακά και υπόγεια νερά ή σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης που λαμβάνουν χώρα όταν η όξινη απορροή έλθει σε επαφή με αλκαλικά πετρώματα. Οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης οδηγούν στην καταβύθιση μιας σειράς ενώσεων όπως γύψου (αντίδραση 3.28), υδροξειδίων των μετάλλων όπως $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ και $Cd(OH)_2$ καθώς και οξυυδροξειδίων, FeOOH, βασικών θεϊκών ενώσεων όπως ζαροσίτες (αντίδραση 3.29) και αρσενικικών αλάτων. Εάν η αλκαλικότητα του συστήματος είναι σημαντική (αντίδραση 3.23), τότε λαμβάνει χώρα καταβύθιση βαρέων μετάλλων υπό μορφή ανθρακικών ενώσεων. Τα προϊόντα καταβύθισης αποτίθενται εν μέρει κατά μήκος της διαδρομής των διαλυμάτων ενώ εν μέρει μεταφέρονται ως εν διαλύσει στερεά προσδίδοντας χρωματισμό τόσο στα διαλύματα όσο και στα τοιχώματα των οδών μεταφοράς.

Άλλα φαινόμενα τα οποία παρατηρούνται κατά μήκος των οδών μεταφοράς των διαλυμάτων της ΟΑΜ, είναι :

- Προσρόφηση ιόντων βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια των κόκκων διαφόρων αργιλικών ορυκτών των εδαφών και υδροξειδίων του σιδήρου ή ζαροσιτών που παράγονται επί τόπου κατά την εξουδετέρωση των διαλυμάτων της ΟΑΜ.
- Αντιδράσεις ιονεναλλαγής.
- Συμπλοκοποίηση των μετάλλων με οργανικές ενώσεις των εδαφών.
- Καταβύθιση αδιάλυτων θειούχων ενώσεων όταν τα ελεύθερα ιόντα των διαλυμάτων έλθουν σε επαφή με ιόντα $S^{2-}$, τα οποία παράγονται από τη δράση θειοαναγωγικών βακτηρίων σε αναγωγικές συνθήκες.

Τέλος, τα όξινα διαλύματα τα οποία παράγονται στους πόρους των αποβλήτων μπορούν να μεταναστεύουν προς την επιφάνεια εξαιτίας της ύπαρξης τριχοειδών φαινομένων. Στην περίπτωση εξάτμισης του νερού λαμβάνει χώρα καταβύθιση των περιεχομένων αλάτων στην επιφάνεια των αποβλήτων (υδροξείδια σιδήρου, ζαροσίτης, αλουνίτης, γύψος κ.λπ.).

## 3.5. Πρόβλεψη Γένεσης Όξινης Απορροής Μεταλλείων

Κατά τη διάρκεια της ζωής ενός μεταλλείου πρέπει να χρησιμοποιούνται όλα τα διαθέσιμα επιστημονικά μέσα για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς όλων των υλικών, τα οποία εξορύσσονται, εκτίθενται στην ατμόσφαιρα και γενικά διαταράσσονται με κάθε τρόπο εξαιτίας της επίδρασης διαφόρων φυσικοχημικών παραγόντων τόσο κατά το παρόν όσο και στο μέλλον. Αυτά τα χαρακτηριστικά της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς των μεταλλευμάτων μπορούν να συμβάλλουν στην πρόβλεψη του βαθμού εκχύλισης διαφόρων βαρέων μετάλλων και της πιθανότητας δημιουργίας ΟΑΜ. Ένα ολοκληρωμένο πρόγραμμα μελέτης κατά την διάρκεια των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων πρέπει να περιλαμβάνει :

- Προσδιορισμό όλων των τύπων των μεταλλευτικών υλικών που περιλαμβάνονται στις δραστηριότητες.
- Πρόβλεψη του βαθμού εκχύλισης των μετάλλων και του δυναμικού παραγωγής οξύτητας για κάθε υλικό, με βάση τις υφιστάμενες περιβαλλοντικές συνθήκες.
- Σχεδιασμό της στρατηγικής διαχείρισης, ο οποίος περιλαμβάνει τις διαδικασίες παρακολούθησης και μείωσης της παραγόμενης οξύτητας, με βάση τις αρχές της περιβαλλοντικής προστασίας.

Για την πρόβλεψη του βαθμού εκχύλισης των βαρέων μετάλλων και του δυναμικού παραγωγής οξύτητας χρησιμοποιείται ένα αναλυτικό πειραματικό πρόγραμμα δοκιμών και αναλύσεων. Αν και υπάρχουν γενικές προδιαγραφές για την υλοποίηση των θεμάτων αυτών, κάθε μεταλλείο πρέπει να θεωρείται ως μια ξεχωριστή περίπτωση, ανάλογα με την τοποθεσία του, τα γεωλογικά και τα κλιματολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής και τα χαρακτηριστικά του εξορυσσόμενου μεταλλεύματος.

Η μεθοδολογία που θα πρέπει να εφαρμοσθεί, περιλαμβάνει επιθεώρηση της περιοχής, προσδιορισμό και δειγματοληψία των κυριοτέρων πηγών ρύπανσης. Τα δείγματα, τα οποία συλλέγονται, υπόκεινται σε έναν αριθμό προτύπων στατικών και κινητικών δοκιμών. Οι στατικές δοκιμές προσδιορίζουν το ισοζύγιο μεταξύ των υλικών, τα οποία παράγουν, και των υλικών, τα οποία καταναλώνουν οξύτητα. Τα υλικά, τα οποία χαρακτηρίζονται από μια σημαντική τάση παραγωγής οξύτητας, υπόκεινται στη συνέχεια σε κινητικές δοκιμές, οι οποίες προσδιορίζουν τον χρόνο εμφάνισης, τον πραγματικό ρυθμό παραγωγής/εξουδετέρωσης οξύτητας και την ποιότητα της παραγόμενης απορροής. Τέλος, αφού ληφθούν υπόψη τα πειραματικά αποτελέσματα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαθηματικά μοντέλα τα οποία προσδιορίζουν την ποιότητα της παραγόμενης απορροής για μεγάλα χρονικά διαστήματα, μετά το πέρας των εργασιών. Τα μαθηματικά μοντέλα, τα οποία χρησιμοποιούνται συνηθέστερα για τον προσδιορισμό της ποιότητας της παραγόμενης απορροής, βασίζονται σε:

Θερμοδυναμικά δεδομένα για τον υπολογισμό ισοζυγίων μάζας και ενέργειας των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, τον προσδιορισμό της ισορροπίας μεταξύ των στερεών και υγρών φάσεων και τη δημιουργία διαγραμμάτων σταθερότητας φάσεων pH-Eh.

Προσδιορισμό της κινητικής των αντιδράσεων οξείδωσης-εξουδετέρωσης. Τα συνηθεστέρα χρησιμοποιούμενα μοντέλα αντίδρασης είναι αυτά της ομογενούς αντίδρασης, της επιφανειακής αντίδρασης και του συρρικνούμενου πυρήνα. Οι κυριότεροι παράγοντες, οι οποίοι θα πρέπει πάντα να λαμβάνονται υπόψη, είναι η θερμοκρασία, το pH, η βακτηριακή δράση και η κατανομή του μεγέθους των κόκκων, ενώ ανάλογα με την πολυπλοκότητα των συστημάτων, μπορούν να ληφθούν υπόψη και διάφοροι άλλοι παράγοντες.

Υπολογισμούς μεταφοράς μάζας, με βάση την ποσότητα του νερού και του οξυγόνου, που διεισδύει εντός της μάζας των αποβλήτων, και την ποιότητα της παραγομένης όξινης απορροής.

Λόγω της πολυπλοκότητας των συστημάτων και της συχνής ανυπαρξίας δεδομένων για μεγάλες χρονικές περιόδους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν εμπειρικά ή απλά μαθηματικά μοντέλα, τα οποία παρέχουν σε σύντομο χρονικό διάστημα χρήσιμες πληροφορίες αναφορικά με την ποιότητα της όξινης απορροής που αναμένεται να παραχθεί.

## 3.6. Μέθοδοι Ελέγχου της Όξινης Απορροής

Όπως προαναφέρθηκε, το βασικό χαρακτηριστικό της ΟΑΜ είναι το γεγονός ότι τόσο οι χημικοί όσο και οι βακτηριακοί μηχανισμοί που προκαλούν τη δημιουργία της είναι αυτοκαταλυόμενοι, με αποτέλεσμα να μην αναστέλλεται από τη στιγμή που θα εμφανισθεί. Αυτή η συμπεριφορά προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό τη στρατηγική που πρέπει να σχεδιαστεί και να εφαρμοσθεί για την καταπολέμησή της. Εάν για παράδειγμα, ένας σωρός αποβλήτων σιδηροπυρίτη αρχίζει να παράγει όξινη απορροή σε μεγάλες ποσότητες, η μόνη λύση είναι η συλλογή και επεξεργασία της με σκοπό την απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων και την εξουδετέρωση της περιεχόμενης οξύτητας. Εναλλακτικά, τα απόβλητα μπορεί να απομονωθούν από το περιβάλλον, ώστε είτε να μην παράγεται απορροή είτε, εάν παράγεται, να μπορεί να ελέγχεται. Λαμβάνοντας δε υπόψη τις μεγάλες ποσότητες όξινης απορροής που μπορεί να παράγονται συνεχώς για πολλές δεκαετίες, εύκολα γίνεται αντιληπτό ότι η συλλογή και επεξεργασία της είναι μια διαδικασία που χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά υψηλό κόστος. Αντίθετα σε περιπτώσεις προγραμματισμού νέων εγκαταστάσεων διαχείρισης αποβλήτων προτιμάται η εφαρμογή τεχνικών πρόληψης της δημιουργίας ΟΑΜ.

Οι μέθοδοι ελέγχου της ΟΑΜ μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες:

α) Πρωτογενείς ή προληπτικές μέθοδοι, που στοχεύουν στην πρόληψη της δημιουργίας ΟΑΜ.
β) Δευτερογενείς ή μέθοδοι απομόνωσης ή περιορισμού, που στοχεύουν στον περιορισμό της μετανάστευσης της ΟΑΜ προς το περιβάλλον.
γ) Τριτογενείς ή κατασταλτικές ή διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης, που στοχεύουν στην συλλογή και επεξεργασία της ΟΑΜ.

### 3.6.1. Προληπτικές Μέθοδοι

Σκοπός των μεθόδων πρόληψης είναι η εξάλειψη ή η δραστική μείωση του ρυθμού δημιουργίας όξινων εκχυλισμάτων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την κατ’ αρχή ελεγχόμενη διάθεση των αποβλήτων σε κατάλληλες περιοχές και στη συνέχεια με την απομόνωσή τους, ώστε να αποκλεισθεί η επαφή τους με το οξυγόνο ή και το νερό, παράγοντες οι οποίοι συντελούν στην διαλυτοποίηση των τοξικών συστατικών και τη μεταφορά τους στο περιβάλλον.

<u>Διάθεση υγρών αποβλήτων σε ελεγχόμενες περιοχές</u>: Η διάθεση των υγρών αποβλήτων υπό μορφή πολφού χαμηλής πυκνότητας σε ελεγχόμενες περιοχές, οι οποίες περιλαμβάνουν αδιαπέραστα πλευρικά τοιχώματα και πυθμένα, όπως είναι τα φράγματα απόθεσης, θεωρείται ως μια από τις καταλληλότερες μεθόδους περιορισμού της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι ελεγχόμενες αυτές περιοχές, εκτός του ότι ελαχιστοποιούν την πιθανότητα δημιουργίας όξινης απορροής, εγκλωβίζουν και το νερό των πόρων, το οποίο συνήθως περιέχει υψηλά φορτία βαρέων μετάλλων.

Για τον περιορισμό της διαφυγής των παραγομένων εκχυλισμάτων, τα δάπεδα των ελεγχόμενων περιοχών πρέπει να κατασκευάζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να επιτυγχάνονται βέλτιστες συνθήκες υγρασίας, συμπίεσης και ισοκατανομής των πιθανών διαρροών. Τα δάπεδα αυτά αποτελούνται συνήθως από εδαφικά ή συνθετικά υλικά, των οποίων η διαπερατότητα μειώνεται με την αύξηση του επιβαλλομένου φορτίου. Έτσι, επιτυγχάνεται αφενός μεν μείωση της ποσότητας των παραγόμενων εκχυλισμάτων, αφ’ ετέρου δε μείωση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών στα εκχυλίσματα λόγω αραίωσης.

Τα συνθετικά δάπεδα, τα οποία κατασκευάζονται από πολυαιθυλένιο χαμηλής ή υψηλής πυκνότητας, χρησιμοποιούνται ευρύτερα, κυρίως επειδή χαρακτηρίζονται από χαμηλή διαπερατότητα. Θεωρείται πάντως ότι και αυτά τα δάπεδα έχουν πεπερασμένη διαπερατότητα, η οποία οφείλεται κυρίως σε δημιουργούμενες μικροσκοπικές οπές και σε ατέλειες εξαιτίας της συρραφής των επιμέρους τμημάτων τους κατά τη διάρκεια της τοποθέτησης. Βέλτιστη συμπεριφορά επιτυγχάνεται, όταν ένα συνθετικό δάπεδο τοποθετηθεί επί ενός αργιλικού στρώματος. Στην περίπτωση αυτή, οι συνέπειες πιθανών διαρροών ελαχιστοποιούνται σε μεγάλο βαθμό.

Η διάθεση των υγρών αποβλήτων σε ελεγχόμενες περιοχές πραγματοποιείται με τις παρακάτω τεχνικές :

- Τεχνική ταχείας ξήρανσης
- Τεχνική διατήρησης υπερκειμένου υδατίνου καλύμματος

### 3.6.1.1. Τεχνική ταχείας ξήρανσης – υπαέρια απόθεση (sub-aerial disposal)

Η τεχνική της ταχείας ξήρανσης των αποβλήτων περιλαμβάνει συστηματική περιμετρική διάθεσή τους, υπό μορφή πολφού χαμηλής πυκνότητας σε στερεά, σε λεπτά στρώματα εντός μιας περιοχής διάθεσης, η οποία παρουσιάζει κλίση προς το κέντρο της. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνεται γρήγορη απομάκρυνση του επιφανειακού νερού, λόγω αποστράγγισης και εξάτμισης και συνεπώς *ταχεία ξήρανση* των προκυπτόντων στρωμάτων των στερεών αποβλήτων.

Η τεχνική αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός φράγματος ξηρών και συμπυκνωμένων αποβλήτων, τα οποία με την πάροδο του χρόνου πακτώνονται με συνέπεια να μειώνεται σημαντικά η διαπερατότητά τους. Συνεπώς, μειώνεται δραστικά η πιθανότητα παραγωγής εκχυλισμάτων και ρύπανσης του περιβάλλοντος.

### 3.6.1.2 Τεχνική διατήρησης υπερκείμενου υδατικού καλύμματος (sub-aqueous disposal)

Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει διάθεση των υγρών αποβλήτων υπό μορφή πολφού χαμηλής πυκνότητας σε κατάλληλες περιοχές, οι οποίες ονομάζονται λίμνες τελμάτων (tailing ponds). Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνεται η καθίζηση των στερεών με τη βαρύτητα, ενώ παράλληλα διατηρείται πάντοτε ένα στρώμα νερού υπεράνω του στρώματος των στερεών αποβλήτων.

Αυτός ο τρόπος διάθεσης εμποδίζει την μεταφορά οξυγόνου στα στερεά απόβλητα, υπό την προϋπόθεση ότι το στρώμα του νερού έχει επαρκές πάχος και συνεπώς επιβραδύνει σημαντικά τις διαδικασίες οξείδωσής τους.

### 3.6.2. Μέθοδοι Περιορισμού

Η εφαρμογή μεθόδων περιορισμού έχει ως πρωταρχικό στόχο τον περιορισμό της μετανάστευσης της ΟΑΜ προς το περιβάλλον. Εάν αυτός δεν είναι πλήρως εφικτός, τότε επικεντρώνεται στην απομάκρυνση μέρους του φορτίου των βαρέων μετάλλων και των υπολοίπων τοξικών συστατικών από τα όξινα διαλύματα. Με βάση αυτή τη λογική, ο «περιορισμός» αναφέρεται κυρίως στη μείωση του τοξικού φορτιού των βαρέων μετάλλων των υγρών αποβλήτων και όχι στη μείωση του όγκου τους. Η δημιουργία στερεών καλυμμάτων εμποδίζει σε σημαντικό βαθμό τη διείσδυση νερού προς τα απόβλητα και, συνεπώς οδηγεί σε μείωση της ποσότητας της όξινης απορροής που μπορεί να δημιουργηθεί και τελικά να μεταναστεύσει προς το περιβάλλον. Άρα η μέθοδος αυτή περιορίζει αποτελεσματικά τη μετανάστευση των παραγομένων υγρών αποβλήτων.
Άλλες σημαντικές μέθοδοι περιορισμού είναι :
α) η ανάσχεση της ροής επιφανειακού και υπογείου νερού προς τις περιοχές διάθεσης ενεργών στερεών αποβλήτων, με στόχο την ελαχιστοποίηση της πιθανότητας οξείδωσής τους και δημιουργίας ΟΑΜ και
β) η ανάσχεση της ροής υπόγειων ρυπασμένων υδάτων προς τον υδροφόρο ορίζοντα, με στόχο την αποφυγή της ρύπανσης.

#### 3.6.2.1. Ανάσχεση της ροής επιφανειακών και υπόγειων νερών

Η ανάσχεση της ροής επιφανειακών νερών προς τις περιοχές που έχουν διατεθεί ενεργά απόβλητα, συνήθως πραγματοποιούνται με τεχνικές εκτροπής οι οποίες περιλαμβάνουν κατασκευή τάφρων ή αναχωμάτων.

Η ανάσχεση της ροής επιφανειακών και υπόγειων νερών προς τα υπόγεια μεταλλευτικά έργα, τα οποία είτε είναι εγκαταλελειμμένα είτε περιλαμβάνουν δραστηριότητες εξόρυξης μικτών θειούχων μεταλλευμάτων, πραγματοποιείται με κλείσιμο όλων των πιθανών διόδων (π.χ. στοές και πηγάδια αερισμού και μεταφοράς μεταλλευμάτων, το δάπεδο των υπόγειων μεταλλευτικών έργων κ.τ.λ.)

Ανάσχεση της ροής των υπογείων υδάτων προς τα ενεργά στερεά απόβλητα, τα οποία έχουν αποτεθεί σε υπόγεια μεταλλευτικά έργα, μπορεί να πραγματοποιηθεί με την συνολική κάλυψη των αποβλήτων με άλλα αδρανή υλικά ή εδάφη μεγαλύτερης διαπερατότητας. Στην περίπτωση αυτή έχει αποδειχθεί ότι τα υπόγεια νερά θα κινηθούν επιλεκτικά περιμετρικά των αποβλήτων και δεν θα διεισδύσουν στη μάζα τους με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα δημιουργίας ΟΑΜ.

#### 3.6.2.2. Ανάσχεση ροής ρυπασμένων υπόγειων υδάτων προς τον υδροφόρο ορίζοντα

Στην περίπτωση που η δημιουργία ΟΑΜ είναι αναπόφευκτη, η κίνηση των όξινων διαλυμάτων με υψηλά φορτία βαρέων μετάλλων προς τον υδροφόρο ορίζοντα είναι δυνατόν να αναχαιτισθεί με την εκσκαφή υλικού υπερκείμενου του υδροφόρου ορίζοντα και την αντικατάστασή του με πορώδες υλικό. Το υλικό αυτό δρα ως στρώμα φραγμού και εμποδίζει τη μεταφορά τοξικών συστατικών προς τα υπόγεια νερά. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται αφενός μείωση της στάθμης των υπογείων νερών εντός της μάζας των αποβλήτων και αφετέρου βελτίωση της προκύπτουσας όξινης απορροής.

### 3.6.3. Διορθωτικές Μέθοδοι Επέμβασης

Η εφαρμογή διορθωτικών ή κατασταλτικών μεθόδων επέμβασης αποτελεί το τελευταίο στάδιο της αντιμετώπισης των επιπτώσεων της ΟΑΜ και στοχεύει στη συλλογή και επεξεργασία των παραγόμενων υγρών αποβλήτων. Η επεξεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με χρήση ενεργητικών συστημάτων, τα οποία περιλαμβάνουν συνεχή χημική επεξεργασία, είτε με χρήση παθητικών συστημάτων (π.χ. τεχνικοί υγρότοποι) τα οποία, εάν σχεδιαστούν σωστά, λειτουργούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς να απαιτείται ουσιαστικός έλεγχος.

Η χημική επεξεργασία θεωρείται μια ασφαλής βραχυπρόθεσμη, αλλά όχι μακροπρόθεσμη μέθοδος περιβαλλοντικής προστασίας, ειδικά όταν εφαρμόζεται σε εγκαταλελειμμένα μεταλλεία, τα οποία εξακολουθούν να παράγουν όξινη απορροή, για μεγάλες χρονικές περιόδους μετά το πέρας των εργασιών. Σε τέτοιες περιπτώσεις εκτιμάται ότι η εφαρμογή παθητικών συστημάτων αποδίδει ικανοποιητικότερα αποτελέσματα.

Στην περίπτωση κατά την οποία η απορροή είναι επιφανειακή, η συλλογή της γίνεται συνήθως με κατασκευή αναχωμάτων και τάφρων. Η συλλογή των ρυπασμένων υπόγειων νερών απαιτεί την εγκατάσταση ενός προσεκτικά σχεδιασμένου συστήματος, το οποίο θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη την κατεύθυνση ροής των υπόγειων νερών, την τοπογραφία και υδρογεωλογία της περιοχής και τα χαρακτηριστικά των περιβαλλόντων πετρωμάτων. Ένα τέτοιο σύστημα συνήθως προϋποθέτει την εγκατάσταση αντλιών για την άντληση των ρυπασμένων υδάτων με παράλληλη εφαρμογή μέτρων προστασίας του υδροφόρου ορίζοντα (π.χ. με απομόνωσή του, η οποία επιτυγχάνεται με διοχέτευση στα υπερκείμενα υδατοπερατά στρώματα πολφού τσιμέντου, ιπταμένης τέφρας ή άλλων υλικών με ποζολανικές ιδιότητες).

#### 3.6.3.1. Ενεργητικές μέθοδοι

Η εφαρμογή ενεργητικών διορθωτικών μεθόδων επέμβασης αποσκοπεί στην παραγωγή απορροής που πληρεί τις περιβαλλοντικές προδιαγραφές για ασφαλή διάθεση υγρών απόβλητων και ιλύος (από την καταβύθιση των βαρέων μέταλλων), η οποία μπορεί να διατεθεί με κατάλληλες τεχνικές. Η μέθοδος, που χρησιμοποιείται συχνότερα, στοχεύει στην εξουδετέρωση της ΟΑΜ με προσθήκη βάσεων, προκαλώντας έτσι αύξηση του pH και καταβύθιση των βαρέων μέταλλων υπό μορφή υδροξειδίων. Το As και το Sb μπορούν επίσης να απομακρυνθούν από τα όξινα διαλύματα υπό μορφή σταθερών αλάτων του σιδήρου και του ασβεστίου. Εάν η ποιότητα του τελικού διαλύματος δεν πληρεί τα κριτήρια ασφαλούς περιβαλλοντικής διάθεσης, τότε μπορούν να εφαρμοσθούν και συμπληρωματικές μέθοδοι, όπως καταβύθιση των ρύπων υπό μορφή θειούχων ενώσεων, προσρόφηση και ιονεναλλαγή.

#### 3.6.3.2. Παθητικά συστήματα – Τεχνητοί υγρότοποι (constructed wetlands)

Ως τεχνητοί υγρότοποι θεωρούνται κατάλληλα διαμορφωμένες περιοχές, οι οποίες είναι πλημμυρισμένες ή κορεσμένες σε νερό (επιφανειακό ή υπόγειο) και περιέχουν κατάλληλο υπόστρωμα και φυτά, τα οποία προκαλούν την απομάκρυνση ρυπαντικών συστατικών από υγρά απόβλητα.
Οι τεχνητοί υγρότοποι αποτελούν εναλλακτικές μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και κυρίως όξινης απορροής μεταλλείων με ήπια χαρακτηριστικά. Χρησιμοποιούνται τόσο για κατά τη διάρκεια όσο και μετά το πέρας της λειτουργίας ενός μεταλλείου, εφόσον η παραγωγή όξινης απορροής είναι συνεχής. Θεωρούνται ως παθητικά συστήματα επεξεργασίας, επειδή μετά το πέρας της κατασκευής τους συνήθως δεν απαιτείται υποστήριξη της λειτουργίας τους. Η κατασκευή των τεχνητών υγροτόπων συνήθως απαιτεί σχετικά μεγάλες εκτάσεις αλλά η λειτουργία τους χαρακτηρίζεται από μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και αντιδραστηρίων και από εξαιρετικά χαμηλό κόστος συντήρησης.

Η επεξεργασία της ΟΑΜ στους τεχνητούς υγροτόπους, με την απομάκρυνση των ιόντων των βαρέων μετάλλων, επιτυγχάνεται κυρίως διά μέσου των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα με το περιεχόμενο οργανικό υλικό, το οποίο είτε προστίθεται από την αρχή είτα προέρχεται από την αποσύνθεση των φυτών. Ένα μέρος των ιόντων μπορεί να απομακρυνθεί με προσρόφησή τους από τα φυτά τα οποία αναπτύσσονται σε αυτά τα υδατικά συστήματα. Τα φυτά αυτά, τα οποία πρέπει να παρουσιάζουν αντοχή κατά τη μεταφύτευση, χαρακτηρίζονται από υψηλή ανεκτικότητα σε συνθήκες χαμηλού pH, περίσσειας ή έλλειψης νερού και υψηλών συγκεντρώσεων σιδήρου και τοξικών ιόντων.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

## ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ

Η ένταση των βιομηχανικών δραστηριοτήτων έχει προκαλέσει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα. Τέτοια προβλήματα είναι η δημιουργία όξινης απορροής μεταλλείων (ΟΑΜ) η οποία προκύπτει από την έκθεση των παραγόμενων στερεών θειούχων αποβλήτων στις καιρικές συνθήκες και ιδιαιτέρως στη δράση της βροχής και του οξυγόνου.

Η δράση των παραπάνω παραγόντων έχει ως αποτέλεσμα την διαλυτοποίηση πολλών επικίνδυνων συστατικών των αποβλήτων, την παραγωγή εκχυλισμάτων χαμηλού pH και κατά συνέπεια την ρύπανση των εδαφών, των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων και γενικότερα του οικοσυστήματος της ευρύτερης περιοχής.

Η δυνατότητα να προσδιοριστούν εκ των προτέρων τα μεταλλευτικά απόβλητα που ενδεχομένως θα μπορούσαν να προκαλέσουν την παραγωγή ΟΑΜ είναι καθοριστική για την έγκαιρη εφαρμογή στρατηγικών διαχείρισής τους.

Έτσι για τον προσδιορισμό της τάσης ενός στερεού αποβλήτου να οξειδωθεί παράγοντας εκχυλίσματα χαμηλού pH και της ποιότητας της παραγόμενης απορροής έχουν αναπτυχθεί εξειδικευμένες πρότυπες τεχνικές – οι στατικές και οι κινητικές δοκιμές. Οι στατικές δοκιμές εκτιμούν την ικανότητα ενός αποβλήτου να παράγει οξύτητα δηλαδή το δυναμικό παραγωγής οξύτητας και οι κινητικές δοκιμές προσδιορίζουν τον ρυθμό της παραγωγής οξύτητας. Για την ορθότερη εκτίμηση της τάσης ενός αποβλήτου να παράγει ή όχι οξύτητα επιλέγεται ο συνδυασμός περισσοτέρων των δύο δοκιμών.

### 4.1. Στατικές δοκιμές

Όπως προαναφέρθηκε, με τις στατικές δοκιμές μπορεί εύκολα να εκτιμηθεί εάν ένα απόβλητο μπορεί να παράγει οξύτητα. Η εκτίμηση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με ένα μεγάλο αριθμό στατικών δοκιμών. Οι πιο συνηθισμένες είναι:

- Υπολογιστική μέθοδος οξέων – βάσεων (Acid-Base Accounting Technique)
- Μέθοδος μέτρησης pH πολφού (Paste pH test) και
- Μέθοδος προσομοίωσης βιολογικής οξειδωτικής δράσης (B.C. Research Initial Test)

### 4.1.1. Υπολογιστική Μέθοδος Οξέων - Βάσεων (Acid-Base Accounting Technique)

Η υπολογιστική μέθοδος οξέων – βάσεων αναπτύχθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1970 με σκοπό τον προσδιορισμό της καταλληλότητας διαφόρων γεωλογικών υλικών ως υποκατάστατα εδαφών κατά τις εργασίες αποκατάστασης σε ανθρακωρυχεία. Η μέθοδος αυτή έγινε ευρέως αποδεκτή κατά τη διάρκεια των τριών τελευταίων δεκαετιών, για την πρόβλεψη του δυναμικού παραγωγής οξύτητας ως μια απλή, φθηνή και αξιόπιστη μέθοδος.
Η μέθοδος βασίζεται στον προσδιορισμό του καθαρού δυναμικού εξουδετέρωσης ενός αποβλήτου. Το καθαρό δυναμικό εξουδετέρωσης όπως υπολογίζεται στη συνέχεια, προκύπτει αν από το δυναμικό εξουδετέρωσης αφαιρεθεί το μέγιστο δυναμικό παραγωγής οξύτητας.

#### 4.1.1.1. Προσδιορισμός Μέγιστου Δυναμικού Παραγωγής Οξύτητας (Maximum Acid Potential, MAP)

Ο προσδιορισμός του μέγιστου δυναμικού παραγωγής οξύτητας πραγματοποιείται με πολλαπλασιασμό της ολικής περιεκτικότητας του αποβλήτου σε S (ως S % κ.β.) με το συντελεστή 31.25. Με αυτή τη διαδικασία υπολογίζεται η ποσότητα του $CaCO_3$ που απαιτείται για την εξουδετέρωση της μέγιστης ποσότητας οξέος που θα παραχθεί από την οξείδωση του ολικού θείου που περιέχεται στο δείγμα.

Ο συντελεστής 31.25 προκύπτει ως ακολούθως:
Αρχικά θεωρείται ότι το θείο προέρχεται από θειούχες ενώσεις κυρίως σιδηροπυρίτη και ότι ο σιδηροπυρίτης οξειδώνεται πλήρως παρουσία οξυγόνου και νερού προς θειϊκά ιόντα και στερεό $Fe(OH)_3$ σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση (4.1):

$$2FeS_2 + 7H_2O + 15/2O_2 \rightarrow 8H^+ + 2Fe(OH)_3 + 4(SO_4{}^{2-}) \qquad (4.1)$$

Η οξύτητα που παράγεται από την αντίδραση αυτή, μπορεί να εξουδετερωθεί από τις ανθρακικές ενώσεις που περιέχονται στο απόβλητο (κυρίως υπό μορφή $CaCO_3$), σύμφωνα με την αντίδραση (4.2):

$$8H^+ + 4CaCO_3 \rightarrow 4Ca^{2+} + 4H_2CO_3 \qquad (4.2)$$

Από αυτές τις δύο αντιδράσεις εύκολα προκύπτει ότι η οξύτητα που παράγεται από 1 mole θείου εξουδετερώνεται 1 mole $CaCO_3$. Σε 1 t (1000 kg) αποβλήτου, με περιεκτικότητα 1% σε θείο, περιέχονται 10 kg θείου, που είναι ισοδύναμα με 10.000 / 32 =312,5 mol θείου και συνεπώς η εξουδετέρωση της οξύτητας μπορεί να πραγματοποιηθεί από ίσο αριθμό mol $CaCO_3$. Αυτή η ποσότητα είναι ισοδύναμη με 312,5 x 100 / 1000 = 31,25 kg $CaCO_3$ ανά τόνο υλικού.

Πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι ο συντελεστής μετατροπής είναι καθαρά θεωρητικός και βασίζεται σε γεωχημικές υποθέσεις που αφορούν τις συνθήκες παραγωγής οξύτητας. Στην πραγματικότητα όμως, δηλαδή σε μια περιοχή διάθεσης αποβλήτων, αυτός ο συντελεστής μπορεί να είναι σημαντικά διαφορετικός σε σχέση με τον υπολογιζόμενο.

#### 4.1.1.2. Προσδιορισμός Δυναμικού Εξουδετέρωσης (Neutralization Potential, NP)

Το Δυναμικό Εξουδετέρωσης (NP) εξαρτάται από την ποσότητα των αλκαλικών ορυκτών που περιέχονται σε ένα απόβλητο. Τα συνηθέστερα περιεχόμενα αλκαλικά ορυκτά είναι συνήθως τα ανθρακικά και τα υδροξείδια.

Ο προσδιορισμός του δυναμικού εξουδετέρωσης πραγματοποιείται με την παρακάτω διαδικασία:

1. 2g δείγματος προσβάλλονται με ποσότητα 20-80 mL πρότυπου διαλύματος HCl, 1M.
2. Ο πολφός θερμαίνεται σχεδόν μέχρι βρασμού και αναδεύεται περιοδικά μέχρις ότου δεν παρατηρείται παραγωγή φυσαλίδων, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η αντίδραση μεταξύ οξέος και αλκαλικών ορυκτών έχει ολοκληρωθεί.
3. Το δείγμα κατόπιν συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 125 mL, βράζεται για 1 λεπτό και αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
4. Στη συνέχεια τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα NaOH (0,1 ή 0,5 M) έως pH 7 και προσδιορίζεται η ποσότητα του HCl που δεν αντέδρασε.

Το Δυναμικό Εξουδετέρωσης υπολογίζεται με βάση την ποσότητα του HCl που καταναλώθηκε από το δείγμα και στη συνέχεια μετατρέπεται σε μονάδες kg $CaCO_3$ / t αποβλήτου. Η σχέση που υπολογίζει το Δυναμικό Εξουδετέρωσης (NP) είναι η ακόλουθη:

$$\text{NP, kg } CaCO_3 \text{ / t υλικού} = (\text{g HCl καταν. / g δείγμ.}) \text{x} (50 / 36{,}5) \text{x} 1000$$

και προκύπτει από την αντίδραση (4.3):

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad (4.3)$$

Πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι η αντίδραση (4.3) που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του Δυναμικού Εξουδετέρωσης μπορεί να είναι παραπλανητική γιατί σε πολλές περιπτώσεις τα περισσότερα από τα αλκαλικά ορυκτά δεν εξουδετερώνουν την παραχθείσα οξύτητα έως τιμές pH μεγαλύτερες του 6. Επιπλέον μπορεί να παρουσιασθεί σφάλμα κατά τη διάρκεια της τιτλοδότησης λόγω καταβυθίσεως διαφόρων ενώσεων.

#### 4.1.1.3. Προσδιορισμός Καθαρού Δυναμικού Εξουδετέρωσης ( Net Neutralization Potential, NNP)

Ο προσδιορισμός του Καθαρού Δυναμικού Εξουδετέρωσης προκύπτει από την αφαίρεση του Μέγιστου Δυναμικού Παραγωγής Οξύτητας από το Δυναμικό Εξουδετέρωσης

$$NNP = NP - MAP$$

Εάν το καθαρό δυναμικό εξουδετέρωσης είναι αρνητικό τότε θεωρείται ότι το απόβλητο σε κάποια μελλοντική στιγμή, θα παράγει οξύτητα. Όσα αναφέρθηκαν παραπάνω και αφορούν την τάση ενός αποβλήτου ως προς την παραγωγή οξύτητας συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα 4.1. συμπεριλαμβανομένης μιας ακόμη παραμέτρου, του λόγου NP/MAP.

**Πίνακας 4.1. Συμπεριφορά αποβλήτων ως προς την τάση παραγωγής οξύτητας, με βάση τις τιμές NNP και το λόγο NP/MAP (Κομνίτσας, 2005)**

| Παράμετρος | Συμπεριφορά |
|---|---|
| -5 < NNP < +5 kg $CaCO_3$ / t υλικού | Πιθανότητα παραγωγής οξύτητας σε κάποια μελλοντική χρονική στιγμή |
| NNP < -5 kg $CaCO_3$ / t υλικού | Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής οξύτητας |
| NNP > 5 kg $CaCO_3$ / t υλικού | Πιθανότητα παραγωγής αλκαλικότητας |
| NNP > 80 kg $CaCO_3$ / t υλικού | Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής αλκαλικότητας |
| NP/MAP < 1 | Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής οξύτητας |
| 1 < NP/MAP < 2,1 | Μεσαία πιθανότητα παραγωγής οξύτητας |
| 2,1 <NP/MAP <4,1 | Χαμηλή πιθανότητα παραγωγής οξύτητας |
| NP/MAP >4,1 | Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής αλκαλικότητας |

Συμπερασματικά αναφέρεται ότι η σχετική ασάφεια που χαρακτηρίζει την τάση ενός αποβλήτου, ως προς την παραγωγή ή όχι οξύτητας, με βάση τα αποτελέσματα της υπολογιστικής μεθόδου οξέων και βάσεων προέρχεται:

- Από την πιθανότητα σφάλματος που προκύπτει όταν το ολικό περιεχόμενο στα απόβλητα S μετατρέπεται σε οξύτητα με ένα δεδομένο συντελεστή μετατροπής και
- Από τον μη προσδιορισμό της ακριβούς ποσότητας των ανθρακικών ενώσεων οι οποίες μπορούν να καταναλώσουν ένα μέρος της παραγόμενης οξύτητας.

### 4.1.2. Μέθοδος μέτρησης pH πολφού (Paste pH test)

Η ταξινόμηση των αποβλήτων, ως προς την τάση παραγωγής οξύτητας, γίνεται ακριβέστερη όταν οι τιμές NNP, όπως προσδιορίσθηκαν από την εφαρμογή της υπολογιστικής μεθόδου οξέων – βάσεων, συσχετισθούν με τις τιμές του pH του πολφού.

Ο πολφός δημιουργείται με ανάμιξη μικρής ποσότητας λειοτριβημένου στερεού δείγματος του αποβλήτου είτε με απιονισμένο νερό, είτε με διάλυμα άλατος σε ποτήρι χωρητικότητας 200 mL. Όταν ο πολφός ηρεμήσει ακολουθεί μέτρηση του pH με το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο. Οι τιμές αυτές παρέχουν μια αρκετά σαφή ένδειξη τόσο για την παρουσία ευδιάλυτων αλκαλικών ορυκτών στο απόβλητο όσο και για την ενδεχόμενη παραγωγή οξύτητας.

Όπως προκύπτει, η παρουσία ευδιάλυτων ανθρακικών ενώσεων στη μάζα ενός αποβλήτου αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την εκτίμηση του δυναμικού παραγωγής οξύτητας. Σε αρκετές περιπτώσεις παρατηρείται η ύπαρξη σημαντικών ποσοτήτων αλκαλικών ενώσεων εντός της μάζας των αποβλήτων. Οι ενώσεις αυτές δεν είναι εύκολο να διαλυτοποιηθούν επειδή βρίσκονται εγκλωβισμένες σε κάποια δυσδιάλυτη μήτρα (π.χ. εντός πυριτικών ορυκτών). Έτσι εάν το τελικό συμπέρασμα προκύψει με βάση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων ή τα αποτελέσματα της υπολογιστικής μεθόδου οξέων – βάσεων ίσως θεωρηθεί λανθασμένο. Για να αποφευχθούν λοιπόν τέτοια σφάλματα θα πρέπει πάντα να πραγματοποιείται η δοκιμή της μέτρησης του pH του πολφού και να συσχετίζονται οι μετρήσεις με τα αποτελέσματα της υπολογιστικής μεθόδου οξέων – βάσεων.

Με βάση όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, η συμπεριφορά ενός αποβλήτου ως προς την τάση παραγωγής οξύτητας και αλκαλικότητας συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα 4.2. συμπεριλαμβάνοντας την σχέση μεταξύ των τιμών pH και NNP.

**Πίνακας 4.2. Συμπεριφορά αποβλήτων ως προς την τάση παραγωγής οξύτητας και αλκαλικότητας, με βάση τις τιμές pH και NNP (Κομνίτσας, 2005)**

| Παράμετρος | Συμπεριφορά |
|---|---|
| pH <4 και NNP < 5 kg $CaCO_3$ / t υλικού | Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής οξύτητας |
| pH >4 και NNP < 5 kg $CaCO_3$ / t υλικού | Μεσαία πιθανότητα παραγωγής οξύτητας |
| pH >4 και NNP > 5 kg $CaCO_3$ / t υλικού | Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής αλκ/τητας |

## 4.2. Κινητικές δοκιμές

Σκοπός των κινητικών δοκιμών είναι ο ακριβέστερος προσδιορισμός του δυναμικού παραγωγής οξύτητας ενός αποβλήτου. Οι κινητικές δοκιμές μπορούν επιπλέον να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της ταχύτητας παραγωγής οξύτητας, του ρυθμού οξείδωσης των θειούχων ενώσεων και του ρυθμού εκχύλισης των διαφόρων τοξικών συστατικών. Οι γνώσεις που αποκτώνται από την εκτέλεση των δοκιμών αυτών θεωρούνται εξαιρετικά σημαντικές διότι, με βάση τα αποτελέσματα των κινητικών δοκιμών, μπορούν να επιλεγούν οι τεχνικές ελέγχου και εξυγίανσης που θα πρέπει να εφαρμοσθούν ώστε να ελαχιστοποιηθεί η περιβαλλοντική επιβάρυνση, εξαιτίας της παραγωγής εκχυλισμάτων σε περιοχές διάθεσης αποβλήτων.

Όσον αφορά τις εργαστηριακές κινητικές δοκιμές που εκτελούνται σε σύντομο χρονικό διάστημα, αυτές παρέχουν μόνο ημι-ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα της παραγόμενης απορροής. Αυτό συμβαίνει διότι οι δοκιμές αυτές δεν προσομοιώνουν με μεγάλη ακρίβεια τις πραγματικές συνθήκες που επικρατούν στη συγκεκριμένη περιοχή διάθεσης του αποβλήτου. Για να υπάρξουν ποσοτικά δεδομένα σε σχέση με την ποιότητα της παραγόμενης απορροής στην περιοχή διάθεσης, το απόβλητο θα πρέπει να υποβληθεί σε δοκιμές μεγάλης διάρκειας ή σε επιταχυνόμενες δοκιμές. Ακριβέστερη εκτίμηση της ποιότητας της παραγόμενης απορροής, για μεγάλο χρονικό διάστημα, μπορεί να προκύψει με χρήση μαθηματικών μοντέλων.

Οι πιο συνηθισμένες χρησιμοποιούμενες κινητικές δοκιμές είναι:

- Δοκιμή δυναμικών διαδοχικών εκχυλίσεων.
- Δοκιμή πολλαπλών εκχυλίσεων
- Εκχύλιση σε στήλες
- Εκχύλιση σε δονούμενες κωνικές φιάλες
- Εκχύλιση σε κελιά υγρασίας

### 4.2.1. Εκχύλιση σε στήλες

Η εκχύλιση σε στήλες είναι μία αξιόπιστη κινητική δοκιμή η οποία μπορεί να εφαρμοσθεί για τον προσδιορισμό της ποιότητας της απορροής που προκύπτει από ένα επικίνδυνο απόβλητο. Στόχος της δοκιμής αυτής είναι ο προσδιορισμός του ρυθμού και των διακυμάνσεων της ποιότητας της απορροής σε συνεχή βάση, ο προσδιορισμός της συνολικής ποσότητας της παραγόμενης απορροής και η επιβεβαίωση ή όχι των αποτελεσμάτων των στατικών δοκιμών.

Η δοκιμή αυτή περιλαμβάνει εκχύλιση του αποβλήτου σε πλαστικές στήλες που πληρώνονται με το προς εξέταση υλικό. Στο άνω μέρος των στηλών διοχετεύεται νερό ή άλλο διάλυμα που προσομοιώνει εκχυλίσματα παραγόμενα στην περιοχή διάθεσης των αποβλήτων. Τα εκχυλίσματα αυτά, αφού διέλθουν από τη μάζα των αποβλήτων και προκαλέσουν διαλυτοποίηση διαφόρων συστατικών, συλλέγονται και αναλύονται.

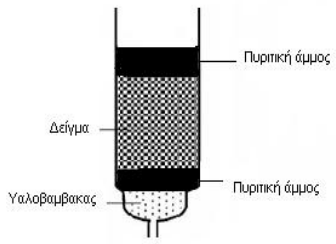
Σημειώνεται ότι μπορούν να γίνουν τροποποιήσεις όσον αφορά τον τρόπο εκτέλεσης αυτής της δοκιμής όταν επιβάλλεται να προσομοιωθούν οι περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν στο συγκεκριμένο χώρο διάθεσης του αποβλήτου.

Οι μεταβλητές της δοκιμής εκχύλισης σε στήλες συνήθως περιλαμβάνουν:

- τους κύκλους υγρασίας/ξηρασίας
- την αρχική υγρασία του αποβλήτου και το βαθμό πάκτωσης
- την κοκκομετρία του αποβλήτου
- το ύψος της στάθμης του νερού εντός της μάζας του αποβλήτου
- το ρυθμό έκπλυσης
- την ανοδική κίνηση του νερού δια μέσου της μάζας του αποβλήτου και
- την παρουσία βακτηρίων.

Όπως εύκολα προκύπτει, όσο πιο κοντά στην πραγματικότητα βρίσκονται οι παραπάνω μεταβλητές, τόσο πιο αξιόπιστα αποτελέσματα μπορούν να εξαχθούν σχετικά με την περιβαλλοντική συμπεριφορά των προς εξέταση αποβλήτων.

Πιο συγκεκριμένα, η δοκιμή εκχύλισης σε στήλες χρησιμοποιεί στήλες από Plexiglas και περιλαμβάνει δεκαπενθήμερους κύκλους υγρασίας. Το δείγμα διαβρέχεται επιφανειακά με το χρησιμοποιούμενο διάλυμα - στην παρούσα διπλωματική εργασία μας χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό - και το εκχύλισμα συλλέγεται σε δοχείο στη βάση της στήλης.




**Σχήμα 4.1. Τομή εργαστηριακής στήλης**

## 4.3. Πρότυπες δοκιμές προσδιορισμού τοξικότητας

Ένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά των επικίνδυνων αποβλήτων είναι η τοξικότητα.

Ως τοξικότητα ορίζεται ο βαθμός στον οποίο ένα απόβλητο ή ένα μίγμα αποβλήτων μπορεί να προκαλέσει βλάβες στην υγεία ανθρώπων και ζώων.

Οι πρότυπες δοκιμές τοξικότητας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων είναι οι EP, TCLP και SPLP.

### 4.3.1. Δοκιμή TCLP

Η δοκιμή TCLP αποτελεί εξέλιξη της δοκιμής EP και αναπτύχθηκε για να προσδιορίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια εάν τα απόβλητα παρουσιάζουν τοξικά χαρακτηριστικά.

Η δοκιμή TCLP βασίζεται στο «χείριστο» σενάριο της συναπόθεσης στερεών βιομηχανικών αποβλήτων με αποσυντιθέμενα οικιακά απόβλητα. Το σενάριο αυτό θεωρείται ως χείριστο για το λόγο ότι η συναπόθεση επικίνδυνων αποβλήτων με οικιακά στερεά απόβλητα μπορεί να προκαλέσει σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, λόγω της επιπρόσθετης ρύπανσης του πόσιμου νερού, που προκαλείται από τα παραγόμενα εκχυλίσματα. Έτσι και η δοκιμή αυτή προσδιορίζει την τοξικότητα των αποβλήτων με βάση την εκχυλισιμότητα των τοξικών συστατικών τους.

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, το χείριστο αυτό σενάριο αναπαράγεται στο εργαστήριο με εκχύλιση των αποβλήτων με οργανικά οξέα – τα οποία προσομοιάζουν τα οξέα που παράγονται από την αποσύνθεση των οικιακών αποβλήτων και θεωρούνται ισχυρότατα εκχυλιστικά μέσα - χρησιμοποιώντας δύο διαλύματα εκχύλισης. Τα διαλύματα αυτά επιλέγονται ανάλογα με τη βασικότητα των στερεών αποβλήτων. Μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής, το παραγόμενο εκχύλισμα αναλύεται με σκοπό να προσδιορισθεί εάν η συγκέντρωση κάποιου από τα επικίνδυνα συστατικά υπερβαίνει τα επίπεδα συναγερμού. Έτσι η δοκιμή TCLP μπορεί να προσδιορίσει την τοξικότητα πολλών ρυπαντών, περισσότερων από την EP, και να υπολογίσει με μεγαλύτερη ακρίβεια την εκχυλισιμότητα των οργανικών ρυπαντών.

Η κύρια πειραματική διαδικασία έχει ως εξής:

1. Ζυγίζονται 100 g υλικού (ξηρό δείγμα) και τοποθετούνται σε φιάλη εξαγωγής.
2. Προστίθεται το διάλυμα εκχύλισης που επιλέχθηκε σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος.
3. Το πλαστικό δοχείο τοποθετείται σε συσκευή ανάμιξης και περιστρέφεται με 30+2 rpm για 18+2 ώρες.
4. Μετά από το διάστημα αυτό λαμβάνεται με απόχυση το υπερκείμενο υγρό, διηθείται με μικροδιήθηση και ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών.
5. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας του αποβλήτου.

Όσον αφορά τα διαλύματα εκχύλισης που χρησιμοποιούνται

- το 1ο διάλυμα παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL $CH_3COOH$ σε 500 mL απιονισμένου νερού, προσθήκη 64,3 mL 1N NaOH και αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι 1L και pH διαλύματος 4,93+0,05.
- το 2ο διάλυμα παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL $CH_3COOH$ σε 500 mL απιονισμένου νερού και αραίωση μέχρι 1L και pH διαλύματος 2,88+0,05.

Η διαδικασία επιλογής του κατάλληλου εκχυλιστικού μέσου αποτελείται από τα παρακάτω βήματα:

1. Ζυγίζονται 5 g δείγματος (με μέγεθος κόκκου < 1 mm).
2. Το υλικό μεταφέρεται σε κωνική φιάλη 500 mL και ακολουθεί μέτρηση του pH.
3. Προστίθενται 96,5 g απιονισμένου νερού και η κωνική φιάλη τοποθετείται για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση.
4. Καταγράφεται η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή είναι *μικρότερη* από 5 χρησιμοποιείται το 1ο διάλυμα εκχύλισης.

5. Εάν το pH είναι μεγαλύτερο από 5 προστίθενται στην κωνική φιάλη 3,5mL 1N HCl, ακολουθεί πολφοποίηση και θέρμανση του διαλύματος σε 50$^{o}$C για 10 min.
6. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν το pH<5, τότε χρησιμοποιείται το 1ο διάλυμα εκχύλισης διαφορετικά εάν το pH>5 χρησιμοποιείται το 2ο διάλυμα εκχύλισης.

## 4.4. Δοκιμές προσδιορισμού βιο(φυτο)διαθέσιμου κλάσματος τοξικών συστατικών

Το βιο(φυτο)διαθέσιμο κλάσμα αποτελεί μια σημαντική ένδειξη για τις επιπτώσεις της τοξικότητας διαφόρων συστατικών που περιέχονται σε επικίνδυνα απόβλητα ή ρυπασμένα εδάφη, σε έμβια όντα ή φυτά.

Ως βιοδιαθέσιμο κλάσμα ενός τοξικού συστατικού ορίζεται το κλάσμα (ποσοστό) του τοξικού συστατικού το οποίο μπορεί να μεταφερθεί από ένα επικίνδυνο απόβλητο ή ρυπασμένο έδαφος, άμεσα ή έμμεσα, σε ένα έμβιο οργανισμό.

Οι κυριότερες πρότυπες δοκιμές, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του βιο(φυτο)διαθέσιμου κλάσματος είναι η δοκιμή εκχύλισης με EDTA, η δοκιμή εκχύλισης με DTPA και οι δοκιμές διαδοχικών εκχυλίσεων.

### 4.4.1. Διαδοχικές εκχυλίσεις

Στόχος των διαδοχικών εκχυλίσεων των εδαφών, δηλαδή της εκχύλισης των εδαφών με διάφορους διαλύτες, αποτελεί ο διαχωρισμός των ευδιάλυτων / υδατοδιαλυτών ενώσεων των μεταλλικών ρύπων από τις σταθερές / αδρανείς ενώσεις.

Οι μέθοδοι εκχύλισης σε πολλαπλά στάδια μπορούν να προσδιορίσουν την κατανομή των ρυπαντών σε πολλαπλά κλάσματα διαφορετικής διαθεσιμότητας. Οι δοκιμές αυτές περιλαμβάνουν διαδοχικές εκχυλίσεις του ρυπασμένου εδάφους με κατάλληλα επιλεγμένους διαλύτες και παρέχουν πληροφορίες για την προέλευση, τη βιολογική και φυσικοχημική διαθεσιμότητα και τις πιθανότητες διασποράς των ρυπαντών.

Χαρακτηριστικά πεδία εφαρμογής της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι :

*Εδάφη,* για τον προσδιορισμό του κλάσματος των μετάλλων που θεωρείται ευδιάλυτο ή υδατοδιαλυτό και διαθέσιμο στα φυτά.

*Ιλύες από αερόβια ή αναερόβια επεξεργασία αστικών λυμάτων,* για να προσδιοριστεί η κινητικότητα των μετάλλων και να αποφασιστεί η καταλληλότερη μέθοδος τελικής διάθεσης, π.χ. διάθεση στο έδαφος (αερόβιες / οξειδωτικές συνθήκες) ή διάθεση στη θάλασσα (αναερόβιες / μη οξειδωτικές συνθήκες).

*Ιζήματα ποταμών, λιμνών και θαλασσών,* ώστε να αποτιμηθούν οι κίνδυνοι για το περιβάλλον. Έχει αποδειχθεί πειραματικά, ότι σε πολλές περιπτώσεις, αυτά τα ιζήματα προκαλούν σημαντική περιβαλλοντική ρύπανση και πρέπει άμεσα να απομακρυνθούν από τον πυθμένα. Τα ιζήματα αυτά θεωρούνται ιδιαίτερα επικίνδυνα, κυρίως λόγω συσσώρευσης βαρέων μετάλλων και για το λόγο αυτό πραγματοποιείται λεπτομερής εξέταση της επικινδυνότητας τους, πριν αποφασιστεί η τελική διάθεσή τους.

*Μεταλλευτικά απόβλητα,* για τον χαρακτηρισμό των μεταλλευτικών αποβλήτων αν και η μέθοδος δεν είναι απολύτως προσαρμοσμένη για αυτό τον σκοπό.

Η αντιπροσωπευτικότερη δοκιμή της κατηγορίας αυτής, είναι η μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους Tessier et al.(1979) και περιλαμβάνει πέντε στάδια εκχύλισης, με τα οποία μπορούν να προσδιορισθούν τα ακόλουθα κλάσματα των τοξικών συστατικών : υδατοδιαλυτό, ανθρακικό, αναγώγιμο, οξειδώσιμο και υπόλειμμα.

<u>Υδατοδιαλυτό κλάσμα</u>

Στο κλάσμα αυτό περιέχονται τα μεταλλοκατιόντα που συγκρατούνται με απλούς μηχανισμούς ιοντο-ανταλλαγής στην επιφάνεια των συστατικών του εδάφους. Η εκρόφηση αυτών των ιόντων από την επιφάνεια των εδαφών επιτυγχάνεται με ανάμιξη του εδάφους με κατάλληλα διαλύματα αλάτων, π.χ. $MgCl_2$. Ως σημαντικότεροι μηχανισμοί εκρόφησης θεωρούνται: α) η αντικατάσταση των προσροφημένων μετάλλων από το κατιόν του άλατος σε διάλυση π.χ. η αντικατάσταση προσροφημένου $Pb^{2+}$ από το $Mg^{2+}$ και β) η δημιουργία ισχυρών υδατοδιαλυτών συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των ανιόντων του άλατος, π.χ. $PbCl_4^{2-}$.

<u>Ανθρακικό κλάσμα</u>

Στο κλάσμα αυτό περιέχονται οι ανθρακικές ενώσεις των μεταλλικών ρυπαντών, όπως επίσης και τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται εγκλωβισμένα στα ανθρακικά συστατικά του εδάφους. Για την εκλεκτική διαλυτοποίηση του ανθρακικού κλάσματος χρησιμοποιείται ως εκχυλιστικό μέσο οξικό νάτριο ($CH_3COONa$) και οξικό οξύ ($CH_3COOH$) με pH =5. Δεν γίνεται χρήση καθαρού οξικού οξέος (pH~2) για να αποφευχθεί η ταυτόχρονη διαλυτοποίηση των περιεχόμενων οξειδίων.

Τα δύο προηγούμενα κλάσματα, το υδατοδιαλυτό και το ανθρακικό, είναι τα βιο(φυτο)διαθέσιμα, δηλαδή αυτά τα οποία είναι άμεσα ή έμμεσα προσλήψιμα από ανθρώπους, ζώα και φυτά.

Αναγώγιμο κλάσμα

Το αναγώγιμο κλάσμα περιλαμβάνει τα μέταλλα που βρίσκονται είτε υπό μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων, είτε είναι εγκλωβισμένα σε οξείδια Fe-Mn. Πρέπει να σημειωθεί ότι ως δυσδιάλυτα συστατικά θεωρούνται τα οξείδια των κατιόντων που βρίσκονται σε υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα, π.χ. τα οξείδια / υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου είναι περισσότερο δυσδιάλυτα από τα αντίστοιχα του δισθενούς σιδήρου. Τα κλάσματα αυτά χαρακτηρίζονται ως αναγώγιμα, διότι αποδεσμεύονται με την αναγωγή των μεταλλοκατιόντων σε χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα. Για την παραλαβή του κλάσματος αυτού χρησιμοποιείται ως αναγωγικό αντιδραστήριο το άλας $NH_4OCl$. Το εκχυλιστικό μέσο είναι οξικό οξύ ($CH_3COOH$ 25%κ.ο) για την δημιουργία όξινου περιβάλλοντος.

Οξειδώσιμο κλάσμα

Το οξειδώσιμο κλάσμα περιλαμβάνει τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται στη μορφή οξειδώσιμων χημικών ενώσεων, π.χ. θειούχα ορυκτά ή συστατικά που προσροφώνται στις οργανικές ενώσεις λόγω δημιουργίας ισχυρών χηλικών συμπλόκων. Το οξειδώσιμο κλάσμα προκύπτει με προσβολή του υπολείμματος του προηγούμενου σταδίου σε έντονες οξειδωτικές συνθήκες ($H_2O_2$ 30%, pH =2 και 85 $^oC$) με σκοπό την ταυτόχρονη προσβολή των οργανικών και θειούχων ενώσεων. Παρόλα αυτά, είναι πιθανόν τα δυσκατέργαστα θειούχα ορυκτά να παραμείνουν στην υπολειμματική φάση.

Υπόλειμμα

Στο τελευταίο κλάσμα παραμένουν οι σταθερές μορφές των μετάλλων. Πρόκειται κυρίως για τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται στο πλέγμα δυσδιάλυτων πυριτικών ορυκτών. Είναι όμως πιθανό να παραμείνουν στο κλάσμα αυτό και άλλα δυσδιάλυτα συστατικά, τα οποία δεν έχουν παραληφθεί ποσοτικά στα προηγούμενα στάδια προσβολής. Η ποσοτική παραλαβή των δυσδιάλυτων ενώσεων γίνεται με θέρμανση του πολφού που προκύπτει από την ανάμιξη του υλικού με ισχυρά οξέα. Ο πολφός θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία, μέχρις ότου διαλυτοποιηθεί όλη η ποσότητα των δυσδιάλυτων ενώσεων. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι πυριτικές ενώσεις διαλυτοποιούνται μόνο με υδροφθορικό οξύ (Κομνίτσας, 2005).

Η πειραματική διαδικασία, η σύσταση των εκχυλιστικών μέσων καθώς και οι συνθήκες εκχύλισης που ακολουθούνται για την εκτέλεση της δοκιμής αυτής περιγράφονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα 4.3 ενώ οι διαδοχικές εκχυλίσεις γίνονται σε ποσότητα 2g λειοτριβημένου υλικού.

**Πίνακας 4.3. Περιγραφή της δοκιμής διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier et al. (1979)**

| Κλάσμα | Συνοπτική πειραματική διαδικασία |
|---|---|
| Υδατοδιαλυτό (adsorbed and exchanged) | 1 M NaOAc (pH = 8)<br>Θερμοκρασία δωματίου<br>Συνεχής ανάδευση για 1 ώρα |
| Ανθρακικό (bound to carbonates) | 1 M NaOAc + HOAc (pH = 5)<br>Θερμοκρασία δωματίου<br>Συνεχής ανάδευση για 3 ώρες |
| Αναγώγιμο (bound to iron and manganese oxides) | 0.04 M $NH_2OH$ + 25 % HOAc (pH = 2)<br>Υδατόλουτρο με περιστασιακή ανάδευση για 3 ώρες στους 90 $^oC$ |
| Οξειδώσιμο (bound to organic matter) | 30 % $H_2O_2$ + 0.02 M $HNO_3$ (pH=2)<br>Υδατόλουτρο με περιστασιακή ανάδευση για 5ώρες στους 80 $^oC$ |
| Υπόλειμμα (residual) | Προσβολή με 3:1 μίγμα HF και $HClO_4$<br>Υδατόλουτρο-Εξάτμιση μέχρι ξηρού για 5 ώρες |

Οι εκχυλίσεις λαμβάνουν χώρα σε σωλήνες πολυπροπυλενίου 50 mL, ώστε να περιοριστούν οι απώλειες στερεού υλικού. Ο διαχωρισμός του εκχυλιστικού μέσου μεταξύ των διαφόρων σταδίων των διαδοχικών εκχυλίσεων γίνεται με φυγοκέντρηση και παραλαμβάνεται η ποσότητα του υπερκείμενου διαλύματος για την πραγματοποίηση αναλύσεων. Οι ποσότητες αυτές αραιώνονται σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων. Μετά το διαχωρισμό του εκχυλιστικού διαλύματος, το στερεό υπόλειμμα ξεπλένεται με 8 mL απιονισμένου νερού, ακολουθεί φυγοκέντρηση και απόχυση του νερού. Στη συνέχεια προστίθενται τα αντιδραστήρια του επόμενου σταδίου.

Στο τελευταίο στάδιο χρησιμοποιούνται νέα λειοτριβημένα εδαφικά δείγματα, κι όχι τα στερεά υπολείμματα των προηγουμένων σταδίων, τα οποία μεταφέρονται σε ποτήρια από Teflon που αντέχουν τόσο την παρουσία του HF όσο και τις υψηλές θερμοκρασίες.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

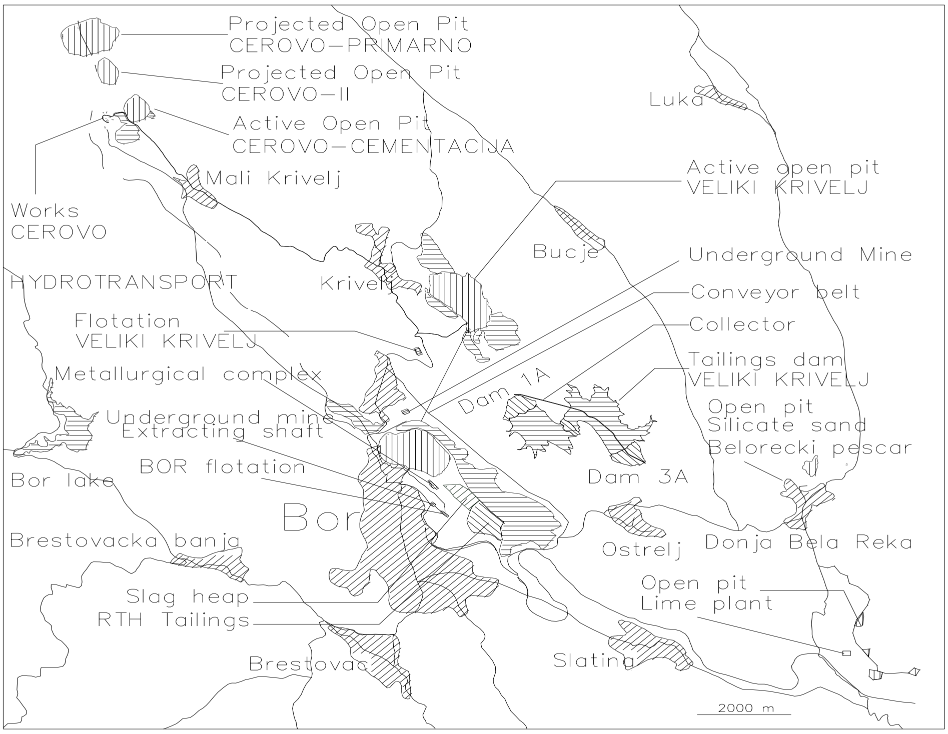
## ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

### 5.1. Περιοχή μελέτης – Γενικά

Στο Bor βρίσκεται ένα από τα μεγαλύτερα μεταλλεία χαλκού της Ευρώπης, το οποίο ξεκίνησε τη λειτουργία του το 1903 αποτελώντας σημαντικό παράγοντα ανάπτυξης της ευρύτερης περιοχής.

Ευρύτερα, στην περιοχή απαντώνται διάφορες εμφανίσεις χαλκού, όπως παρατηρείται στο σχήμα 5.1, οι οποίες αποτελούν τμήμα επίσης Καρπάθιας και κατ'επέκταση επίσης Ευρασιατικής μεταλλογενούς ζώνης, το μήκος επίσης οποίας κυμαίνεται στα 80 km και το πλάτος επίσης περίπου στα 20 km.

Η ευρύτερη μεταλλογενής περιοχή του Bor, που απεικονίζεται στο σχήμα 5.2, περιλαμβάνει τρεις από επίσης μεγαλύτερους παραγωγούς χαλκού (περισσότερο από 90.000 t/έτος) και κατ'επέκταση χρυσού (4 t/έτος) ως κύριο παραπροϊόν · το Majdanpek, το Bor και το Veliki Krivelji. Συνολικά, το μεταλλικό περιεχόμενο των αποθεμάτων που ανακαλύφθηκαν στην περιοχή υπερβαίνει επίσης 20.000 εκ. t χαλκού.




**Σχήμα 5.1. Ευρύτερη περιοχή Bor**

Τα κυριότερα είδη χαλκούχων αποθέσεων στην ευρύτερη περιοχή είναι:

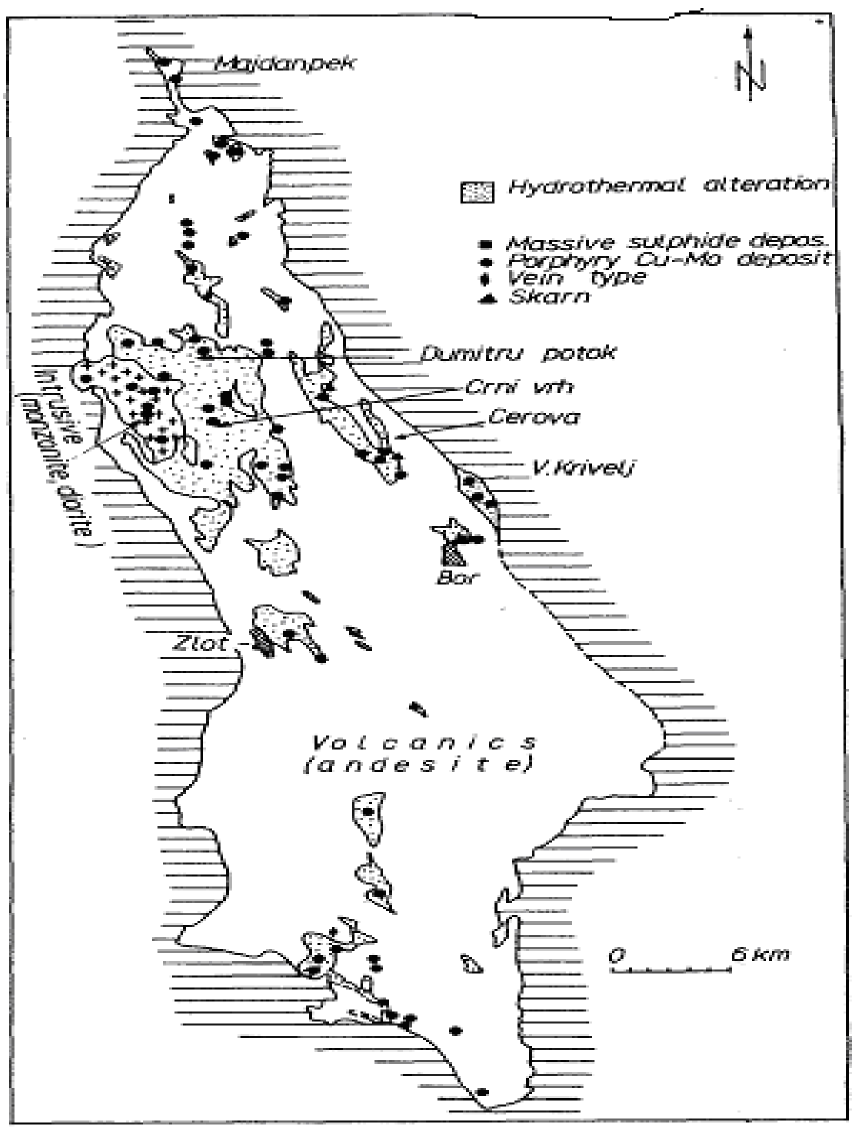
- Ηφαιστειογενείς αποθέσεις (αποτελούμενες κατά κύριο λόγο από χαλκοπυρίτη και σιδηροπυρίτη). Η μεταλλοφορία αυτού του είδους φιλοξενείται μέσα σε ανδεσιτικά ηφαιστειακά πετρώματα (χαρακτηριστική απόθεση το Bor) με μήκος 5 km περίπου και πλάτος 1 km, απαντά με την μορφή διασπορών και μπορεί το περιεχόμενό επίσης να φτάσει από 3 – 6% Cu.

- Ηφαιστειογενείς πολυμεταλλικές αποθέσεις. Η μεταλλοφορία αυτού του είδους φιλοξενείται σε ανδεσιτικά και δακιτικά ηφαιστειακά πετρώματα (χαρακτηριστική απόθεση αυτή επίσης Choka Marin, προερχόμενη από δευτερεύοντα υδροθερμικά ρευστά πλούσια σε σουλφίδια). Εκτός από τον σιδηροπυρίτη ο οποίος κυριαρχεί, απαντάται 1-3% Cu, 5-8% Zn, 1% Pb ενώ ο χρυσός κυμαίνεται μεταξύ 5 και 10 g/t και τοπικά μπορεί να ξεπερνάει τα 20 g/t.

- Αποθέσεις πορφυρικού χαλκού στο Majdanpek και Veliki Krivelji. Το Majdanpek είναι ένα κοίτασμα με περίπου 1 δις. Τόνους με περιεκτικότητα 0.6% Cu και 0.3 g/t Au που φιλοξενείται σε μία τεκτονισμένη βάση γνεύσιου στην οποία εισδύουν στενές ανδεσιτικές φλέβες. Η κύρια απόθεση σχηματίζει μία επιμήκη ζώνη ( 4 km x 300 m) και εκμεταλλεύεται από ένα ανοικτό μεταλλείο. Το Veliki Krivelji απέχει μόλις 5 km από το Bor κι εκεί η μεταλλοφορία του πορφυρικού χαλκού σχετίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό με skarns.

- Αποθέσεις σφαιρικού τύπου.

Τα κοιτάσματα αυτά συνδέονται με όξινα-ενδιάμεσα πλουτώνια πετρώματα. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι πετρωμάτων που φιλοξενούν κοιτάσματα πορφυρικού χαλκού είναι γρανιτοειδή (γρανίτες, γρανοδιορίτες, τοναλίτες, μονζοδιορίτες και διορίτες) καθώς επίσης και συηνιτικά πετρώματα με πορφυριτικό ιστό που φιλοξενούν τη μεταλλοφορία και χαρακτηρίζονται από έντονη εξαλλοίωση. Η διάσπαρτη μεταλλοφορία απαντά κυρίως με τη μορφή διασπορών.




**Σχήμα 5.2. Κύριες αποθέσεις χαλκούχου μεταλλοφορίας στην ευρύτερη περιοχή του Bor**

Στο παραπάνω σχήμα 5.2 παρουσιάζονται τα κυριότερα είδη των χαλκούχων αποθέσεων της περιοχής, τα οποία είναι :

- Αποθέσεις σουλφιδίων
- Αποθέσεις πορφυρικού χαλκού – μολύβδου
- Φλεβικές αποθέσεις
- Skarns

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

### 6.1. Υλικά

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετήθηκαν 28 δείγματα, δηλαδή:

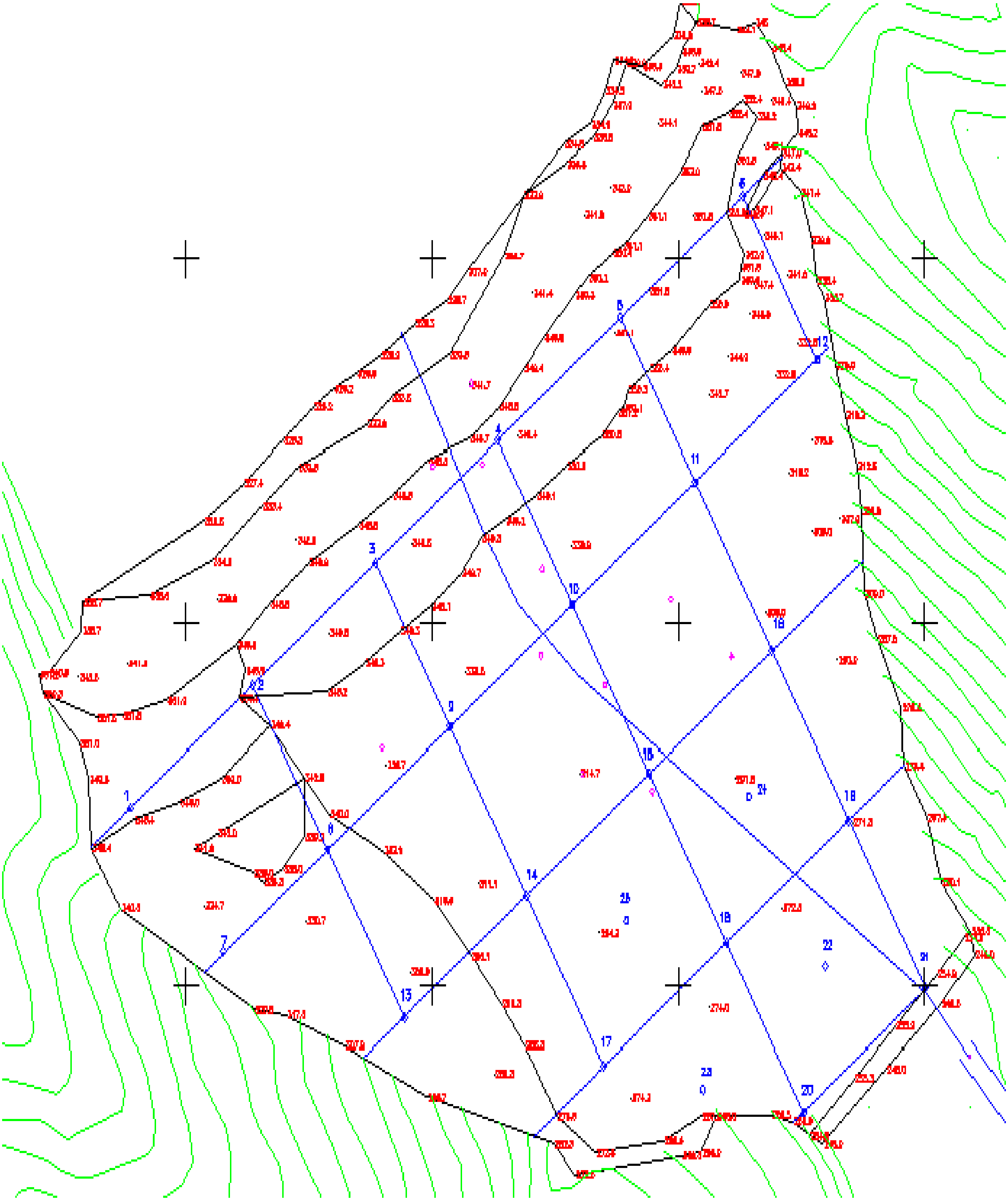
- 25 δείγματα μικτών θειούχων αποβλήτων από το φράγμα απόθεσης αποβλήτων εμπλουτισμού της περιοχής Bor της Σερβίας και
- 3 δείγματα ιλύων από τα υδατικά ρεύματα, τα οποία συλλέγουν τα εκχυλίσματα που παράγονται από το παραπάνω φράγμα απόθεσης.

### 6.2. Δειγματοληψία

Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε από το φράγμα απόθεσης των αποβλήτων (δείγματα 1-25) καθώς και από το υδατικό ρεύμα (δείγματα 26-28) που συλλέγει τα παραγόμενα όξινα εκχυλίσματα από το φράγμα απόθεσης. (Σχήματα 6.1., 6.2., 6.3., 6.4. & 6.5.)

Λαμβάνοντας υπόψη την έκταση και τη διασπορά των αποβλήτων, ο τρόπος της δειγματοληψίας ήταν συστηματικός δηλαδή οι θέσεις δειγματοληψίας επιλέχθηκαν βάσει συγκεκριμένου καννάβου καλύπτοντας ολόκληρη την περιοχή μελέτης.

Η δειγματοληψία στην περιοχή μελέτης έγινε με κάνναβο 50 m και το βάθος της ήταν 20 cm έχοντας ως στόχο τον προσδιορισμό του βαθμού συσσώρευσης βαρέων μετάλλων και τοξικών συστατικών στο έδαφος.



**Σχήμα 6.1. Χάρτης δειγματοληψίας**

**Σχήμα 6.2. Ενεργό φράγμα απόθεσης**

**Σχήμα 6.3. Διάβρωση και επιφανειακή οξείδωση αποβλήτων στο φράγμα απόθεσης**

**Σχήμα 6.4. Όψη πλευρικού τοιχώματος του φράγματος**

**Σχήμα 6.5. Υδατικό ρεύμα συλλογής όξινων εκχυλισμάτων από το φράγμα απόθεσης**

## 6.3 Μεθοδολογία

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή σκοπός της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι η μελέτη των αποβλήτων εμπλουτισμού έχοντας ως στόχο τον προσδιορισμό της επικινδυνότητας τους και κατ'επέκταση την εκτίμηση του μεγέθους της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης της περιοχής.

Η εκτίμηση της επικινδυνότητας των αποβλήτων πραγματοποιήθηκε με διάφορες πρότυπες δοκιμές με τις οποίες επιχειρήθηκε η μελέτη της συμπεριφοράς των τοξικών συστατικών των στερεών αποβλήτων όπως επίσης και των πιθανών αλληλεπιδράσεων τους με το ευρύτερο οικοσύστημα. Η μεθοδολογία χαρακτηρισμού των επικίνδυνων αποβλήτων, που ακολουθήθηκε στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, περιλαμβάνει τα επόμενα στάδια:

- Προσδιορισμό των ολικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα δείγματα στερεών αποβλήτων και ιλύων χρησιμοποιώντας βασιλικό νερό. Τα μέταλλα που αναλύθηκαν και παρουσιάζουν μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον και είναι Cu, Zn, Pb, As και Cd.
- Μέτρηση του pH πολφού για τον προσδιορισμό ενδεχόμενης παραγωγής οξύτητας.
- Προσδιορισμό του δυναμικού παραγωγής οξύτητας των δειγμάτων με την εφαρμογή της υπολογιστικής μεθόδου οξέων-βάσεων.
- Προσδιορισμό της τοξικότητας με την εφαρμογή της μεθόδου TCLP.
- Προσδιορισμό της ποιότητας της παραγόμενης απορροής με την εφαρμογή της δοκιμής εκχύλισης σε στήλες.
- Προσδιορισμό του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των βαρέων μετάλλων και συνεπώς της κατανομής τους με εφαρμογή της τροποποιημένης μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier et. als.

Αρχικά όλα τα δείγματα υπεβλήθησαν σε ξήρανση (περίπου στους $80^0$C, για μια ολόκληρη μέρα) για την απώλεια της υγρασίας. Στην συνέχεια τα αποξηραμένα δείγματα πέρασαν από κόσκινο 2 mm. Το χονδρόκοκκο υλικό διαμέτρου μεγαλύτερης των 2 mm αφαιρέθηκε και το εναπομείναν υλικό με διάμετρο μικρότερη των 2 mm χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των απαιτούμενων δοκιμών για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους και κατ'επέκτασην της επικινδυνότητας τους.

### 6.3.1. Περιεκτικότητες βαρέων μετάλλων στα απόβλητα

Προκειμένου να προσδιορισθούν οι ολικές περιεκτικότητες των στοιχείων Cu, Zn, Pb, As και Cd, ποσότητα 250 mg λειοτριβημένου δείγματος μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσεως και προστέθηκαν 5 mL βασιλικού νερού (διάλυμα το οποίο περιέχει $HNO_3$ : HCl = 1:3). Το ποτήρι μεταφέρθηκε σε θερμαντική πλάκα και το περιεχόμενο εξατμίστηκε μέχρι ξηρού. Η διαδικασία επαναλήφθηκε και στη συνέχεια στο ξηρό υπόλειμμα προστέθηκαν αλλά 5 mL βασιλικού νερού και ακολούθησε αραίωση μέχρι τα 50 mL. Το διάλυμα επανατοποθετήθηκε στην θερμαντική πλάκα και αφέθηκε να εξατμιστεί έως ότου φτάσει τα 30 mL. Κατόπιν ακολούθησε διήθηση μέσω ηθμού σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL αραιώθηκε μέχρι τη χαραγή και μεταφέρθηκε σε πλαστική φιάλη όπου και φυλάχθηκε για να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων.

Ο προσδιορισμός των ολικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα απόβλητα πραγματοποιήθηκε με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης και με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν, επιλέχθηκαν πέντε δείγματα – τα 1, 11, 26, 27 & 28 – τα οποία είχαν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Cu, Zn και Pb και υπεβλήθησαν στις προβλεπόμενες δοκιμές.

Οι συγκεντρώσεις των αποβλήτων σε Cd και As δεν αναφέρονται διότι ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της ατομικής απορρόφησης.

### 6.3.2. Μέτρηση pH πολφού

Η διαδικασία που ακολουθείται για την μέτρηση του pH πολφού των δειγμάτων είναι η εξής:

10 g δείγματος τοποθετήθηκε σε ποτήρι χωρητικότητας 200 mL και προστέθηκαν 20 mL νερού. Το διάλυμα αναδεύθηκε για πέντε λεπτά και στη συνέχεια μετρήθηκε το pH, βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο μέσα στο αιώρημα και πάνω από το ίζημα.

### 6.3.3. Προσδιορισμός μετάλλων ύστερα από δοκιμή έκπλυσης ενός σταδίου

Σκοπός της δοκιμής αυτής είναι ο προσδιορισμός του ποσοστού των μετάλλων σε Cu, Zn και Pb που εκπλένονται σε νερό ύστερα από εκχύλιση ενός σταδίου (τύπου batch). Έτσι 10 g δείγματος (πολφός από τον οποίο μετρήθηκε το pH) αναμίχθηκαν με απιονισμένο νερό τελικού όγκου 50 mL, αναδεύθηκαν για μία ώρα και διηθήθηκαν για να προσδιοριστούν οι περιεκτικότητες των μετάλλων.

### 6.3.4. Προσδιορισμός Καθαρού Δυναμικού Εξουδετέρωσης με την υπολογιστική μέθοδο οξέων – βάσεων

Για τον προσδιορισμό του Καθαρού Δυναμικού Εξουδετέρωσης, απαιτείται πρωτίστως ο προσδιορισμός του μέγιστου δυναμικού παραγωγής οξύτητας καθώς και του Δυναμικού Εξουδετέρωσης.

#### 6.3.4.1. Προσδιορισμός Μέγιστου Δυναμικού Παραγωγής Οξύτητας (Maximum Acid Potential, MAP)

Ο προσδιορισμός του Μέγιστου Δυναμικού Παραγωγής Οξύτητας πραγματοποιείται με πολλαπλασιασμό της ολικής περιεκτικότητας του αποβλήτου σε S (ως S % κ.β.) με το συντελεστή 31.25. Με αυτή τη διαδικασία υπολογίζεται η ποσότητα του $CaCO_3$ που απαιτείται για την εξουδετέρωση της μέγιστης ποσότητας οξέος που θα παραχθεί από την οξείδωση του ολικού θείου που περιέχεται στο δείγμα.

Έτσι έχοντας ως δεδομένο την περιεκτικότητα κάθε δείγματος σε θείο, πολλαπλασιάζεται με τον συντελεστή 31.25 και υπολογίζεται το Μέγιστο Δυναμικό Παραγωγής Οξύτητας.

Για παράδειγμα, σε 1 t (1000 kg) αποβλήτου με περιεκτικότητα 1% σε θείο περιέχονται 10 kg θείου, που είναι ισοδύναμα με 10.000 / 32 =312,5 mol θείου και συνεπώς η εξουδετέρωση της οξύτητας μπορεί να πραγματοποιηθεί από ίσο αριθμό mol $CaCO_3$. Αυτή η ποσότητα είναι ισοδύναμη με 312,5 x 100 / 1000 = 31,25 kg $CaCO_3$ ανά τόνο υλικού.

#### 6.3.4.2. Προσδιορισμός Δυναμικού Εξουδετέρωσης (Neutralization Potential, NP)

Επειδή το Δυναμικό Εξουδετέρωσης (NP) εξαρτάται από την ποσότητα των αλκαλικών ορυκτών που περιέχονται σε ένα απόβλητο, υπολογίζεται με βάση την ποσότητα του HCl που καταναλώνεται από το δείγμα και στη συνέχεια μετατρέπεται σε μονάδες kg $CaCO_3$ / t αποβλήτου.

Για την εκτίμησή του Δυναμικού Εξουδετέρωσης χρησιμοποιήθηκαν 5 όμοια διαλύματα μα τα εξής συστατικά:

- 2 g αποβλήτου
- 7.5 mL HCl 0.1M

Ο προσδιορισμός του δυναμικού εξουδετέρωσης πραγματοποιείται με την παρακάτω διαδικασία:

1. 2g δείγματος προσβάλλονται με ποσότητα 7.5 mL πρότυπου διαλύματος HCl, 0.1M.

2. Ο πολφός θερμαίνεται μέχρι βρασμού και διατηρείται σε βρασμό για 1 λεπτό.
3. Το δείγμα κατόπιν συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 125 mL, βράζεται για 1 λεπτό και αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
4. Στη συνέχεια τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα NaOH (0,1 ή 0,5 M) έως pH 7 και προσδιορίζεται η ποσότητα του HCl που δεν αντέδρασε.

#### 6.3.4.3. Προσδιορισμός Καθαρού Δυναμικού Εξουδετέρωσης ( Net Neutralization Potential, NNP)

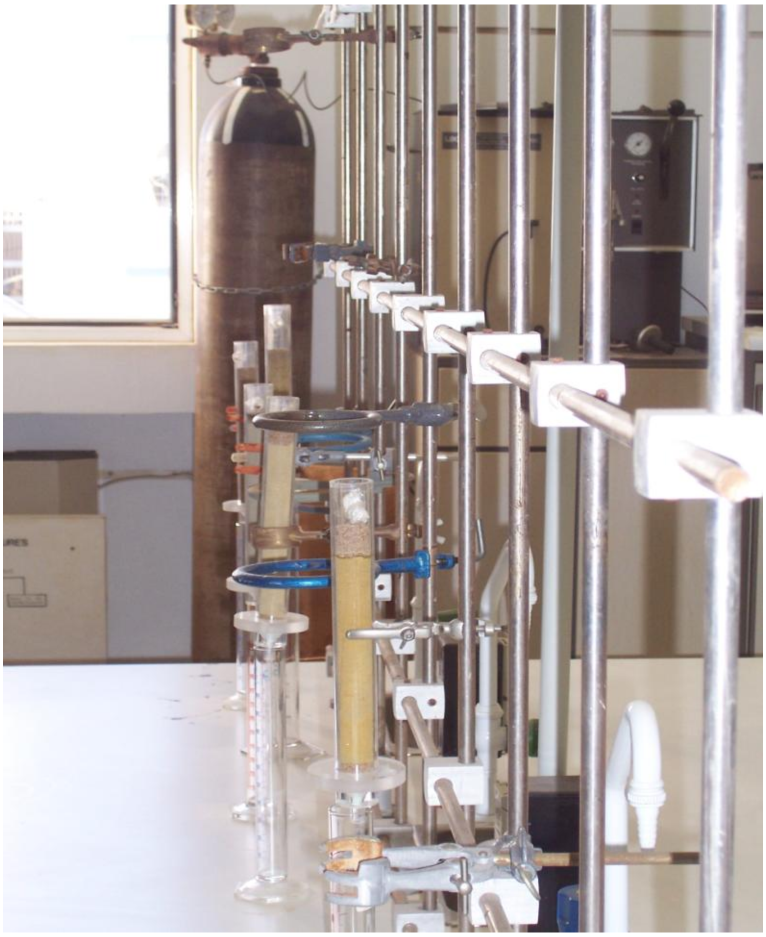
Η μέθοδος βασίζεται στον προσδιορισμό του καθαρού δυναμικού εξουδετέρωσης ενός αποβλήτου. Το Καθαρό Δυναμικό Εξουδετέρωσης όπως υπολογίζεται στη συνέχεια, προκύπτει αν από το Δυναμικό Εξουδετέρωσης (NP) αφαιρεθεί το Μέγιστο Δυναμικό Παραγωγής Οξύτητας (MAP).

$$NNP = NP – MAP$$

### 6.3.5. Εκχύλιση σε στήλες

Για την μελέτη προσδιορισμού της εκχυλισιμότητας και κατ’ επέκταση της επικινδυνότητας των αποβλήτων χρησιμοποιήθηκαν μικτά θειούχα απόβλητα και ιλύες τα οποία υποβλήθηκαν σε κύκλους υγρασίας – ξηρασίας χρησιμοποιώντας ως εκχυλιστικό μέσο απεσταγμένο νερό. Το εκχύλισμα συλλέγονταν την επόμενη μέρα σε ογκομετρικούς κυλίνδρους, καταγραφόταν ο εξερχόμενος όγκος και γίνονταν μετρήσεις pH, ηλεκτρικής αγωγιμότητας και συγκεντρώσεων των στοιχείων Zn, Pb και Cu. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων των εκχυλισμάτων μετρήθηκαν σε φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης. Στις περιπτώσεις που η μέτρηση των συγκεντρώσεων δεν ήταν άμεση τα δείγματα φυλάσσονταν στο ψυγείο αφού είχαν προστεθεί μερικές σταγόνες πυκνού $HNO_3$ ώστε να αποφευχθεί πιθανή καταβύθιση διαφόρων φάσεων.

Συγκεκριμένα για τα απόβλητα της περιοχής Bor της Σερβίας χρησιμοποιήθηκε μια διάταξη (Σχήμα 6.2) από πέντε εργαστηριακές στήλες από Plexiglas, διαμέτρου 5 cm και ύψους 40 cm. Σε κάθε στήλη τοποθετήθηκε ένα στρώμα υαλοβάμβακα στη βάση κι ένα στρώμα χαλαζιακής άμμου για να αποφευχθεί πιθανή διαφυγή λεπτομερών σωματιδίων στην απορροή. Στη συνέχεια οι στήλες πληρώθηκαν από τα απόβλητα, πακτώθηκαν και τέλος καλύφθηκαν από ένα ακόμα στρώμα χαλαζιακής άμμου το οποίο λειτουργούσε ως φίλτρο ώστε να αποτρέπει πιθανή εξάτμιση του εκχυλιστικού μέσου.



**Σχήμα 6.2. Πειραματική διάταξη της δοκιμής εκχύλισης σε στήλες**

Οι κύκλοι υγρασίας – ξηρασίας ήταν δεκαπενθήμεροι και η προσθήκη απιονισμένου νερού ήταν 50 mL σε κάθε στήλη με εξαίρεση την πρώτη προσθήκη που ήταν 80 mL σε κάθε στήλη.

Η απορροή της κάθε στήλης συγκεντρωνόταν σε ογκομετρικό κύλινδρο που ήταν τοποθετημένος στη βάση της, ώστε να καταγράφεται ο εξερχόμενος όγκος και να γίνονται οι μετρήσεις του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και των συγκεντρώσεων των στοιχείων Zn, Pb και Cu.

Στον παρακάτω πίνακα 6.1 συνοψίζονται οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η δοκιμή της εκχύλισης σε στήλες.

**Πίνακας 6.1. :Συνθήκες δοκιμών εκχύλισης σε εργαστηριακές στήλες**

| Δοκιμή | Κωδικός | Βάρος Αποβλήτου ( g ) | Δεκαπενθήμερο | Προσθήκη νερού (mL) |
|---|---|---|---|---|
| Εκχύλιση μικτών θειούχων αποβλήτων | 1 | 105 | 1ο | 80 |
| | 11 | 105 | 2ο | 50 |
| | 26 | 105 | 3ο | 50 |
| | 27 | 105 | 4ο | 50 |
| | 28 | 80 | 5ο | 50 |

### 6.3.6. Δοκιμή TCLP

Η δοκιμή TCLP προσδιορίζει την τοξικότητα των αποβλήτων με βάση την εκχυλισιμότητα των τοξικών συστατικών τους.

Έτσι στο εργαστήριο αναπαράγεται με εκχύλιση των αποβλήτων με οργανικά οξέα - τα οποία προσομοιάζουν τα οξέα που παράγονται από την αποσύνθεση των οικιακών αποβλήτων σε χωματερές και θεωρούνται ισχυρότατα εκχυλιστικά μέσα - χρησιμοποιώντας δύο διαλύματα εκχύλισης.

Όσον αφορά τα διαλύματα εκχύλισης που χρησιμοποιούνται:

- το 1ο διάλυμα παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL $CH_3COOH$ σε 500 mL απιονισμένου νερού, προσθήκη 64,3 mL 1N NaOH και αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι 1L και pH διαλύματος 4,93+0,05.
- το 2ο διάλυμα παρασκευάζεται με προσθήκη 5,7 mL $CH_3COOH$ σε 500 mL απιονισμένου νερού και αραίωση μέχρι 1L και pH διαλύματος 2,88+0,05.

Αρχικά απαιτείται ο προσδιορισμός του κατάλληλου εκχυλιστικού μέσου που θα χρησιμοποιηθεί για κάθε δείγμα, κι έτσι:

1. Ζυγίζονται 5 g από κάθε δείγμα (με μέγεθος κόκκου < 1 mm).

2. Προστίθενται 96,5 g απιονισμένου νερού και η κωνική φιάλη τοποθετείται για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση.
3. Καταγράφεται η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή είναι *μικρότερη* από 5 χρησιμοποιείται το 1ο διάλυμα εκχύλισης, όπως φαίνεται στον πίνακα 6.2.

**Πίνακας 6.2. : Επιλογή κατάλληλου εκχυλιστικού μέσου**

| Δείγμα | pH | Διάλυμα εκχύλισης |
|---|---|---|
| 1 | 3.97 < 5 | $1^o$ |
| 11 | 6.78 | --- |
| 26 | 4.96 < 5 | $1^o$ |
| 27 | 6.17 | --- |
| 28 | 4.44 < 5 | $1^o$ |

Όπως συμβαίνει για τα δείγματα 1, 26 και 27.

4. Εάν το pH είναι μεγαλύτερο από 5 προστίθενται στην κωνική φιάλη 3,5mL 1M HCl, ακολουθεί πολφοποίηση και θέρμανση του διαλύματος σε $50^oC$ για 10 min.
5. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί μέτρηση του pH. Εάν το pH<5, τότε χρησιμοποιείται το 1ο διάλυμα εκχύλισης διαφορετικά εάν το pH>5 χρησιμοποιείται το 2ο διάλυμα εκχύλισης.

Στα δείγματα 11 και 27 των οποίων το pH είναι μεγαλύτερο από 5, προστίθενται 3,5mL 1M HCl, πολφοποιούνται και στην συνέχεια θερμαίνονται τα διαλύματα στους $50^oC$ για 10 min. Κατόπιν, μετράται εκ νέου το pH και προκύπτει ο πίνακας 6.3:

**Πίνακας 6.3. : Τελική επιλογή κατάλληλου εκχυλιστικού μέσου**

| Δείγμα | pH | Διάλυμα εκχύλισης |
|---|---|---|
| 1 | 3.97 < 5 | $1^o$ |
| 11 | 1.93 < 5 | $1^o$ |
| 26 | 4.96 < 5 | $1^o$ |
| 27 | 1.89 < 5 | $1^o$ |
| 28 | 4.44 < 5 | $1^o$ |

Εφόσον το pH όλων των δειγμάτων είναι μικρότερο του 5 κι έχει επιλεγεί το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, δηλαδή το $1^o$, ξεκινάει η εκτέλεση της κύριας πειραματικής διαδικασίας, που έχει ως στόχο τον προσδιορισμό της τοξικότητας των αποβλήτων, μετρώντας τις συγκεντρώσεις των επικίνδυνων μετάλλων.

Η κύρια πειραματική διαδικασία έχει ως εξής:

1. Ζυγίζονται 10 g υλικού (ξηρό δείγμα) και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως.
2. Προστίθενται 200 mL από το $1^o$ διάλυμα εκχύλισης (όγκος 20 φορές μεγαλύτερος από το βάρος του στερεού δείγματος).
3. Το πλαστικό δοχείο τοποθετείται σε συσκευή ανάμιξης και περιστρέφεται με 30+2 rpm για 18-20 ώρες.
4. Μετά από το διάστημα αυτό λαμβάνεται με απόχυση το υπερκείμενο υγρό, διηθείται με μικροδιήθηση και ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών.
5. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας του αποβλήτου.

### 6.3.7. Δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων

Στόχος των διαδοχικών εκχυλίσεων των αποβλήτων είναι ο προσδιορισμός των ευδιάλυτων / υδατοδιαλυτών ενώσεων των μεταλλικών ρυπαντών από τις σταθερές / αδρανείς ενώσεις.

Η αντιπροσωπευτικότερη δοκιμή της κατηγορίας αυτής, είναι η μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους Tessier et al. (1979) και περιλαμβάνει πέντε στάδια εκχύλισης, με τα οποία μπορούν να προσδιορισθούν τα ακόλουθα κλάσματα των τοξικών συστατικών : υδατοδιαλυτό, ανθρακικό, αναγώγιμο, οξειδώσιμο και υπόλειμμα.

Υδατοδιαλυτό κλάσμα

Στο κλάσμα αυτό περιέχονται τα μεταλλοκατιόντα που συγκρατούνται με απλούς μηχανισμούς ιοντο-ανταλλαγής στην επιφάνεια των συστατικών του εδάφους.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε συνοψίζεται στα παρακάτω βήματα:

1. Ζυγίζονται 2 g από κάθε δείγμα.
2. Προστίθενται 16 mL $CH_3COONH_4$ σε κάθε δείγμα και ακολουθεί μηχανική ανάδευση για 1 ώρα στις 175 στροφές.
3. Κατόπιν, ακολουθεί φυγοκέντρηση των διαλυμάτων για 10 λεπτά στις 10.000 στροφές.

4. Μετά το τέλος της φυγοκέντρησης, το υπερκείμενο υγρό φυλάσσεται για τον προσδιορισμό των περιεκτικοτήτων των μετάλλων στο υδατοδιαλυτό κλάσμα, ενώ το στερεό ίζημα φυλάσσεται για την πραγματοποίηση των επόμενων σταδίων των διαδοχικών εκχυλίσεων.

Ανθρακικό κλάσμα

Στο κλάσμα αυτό περιέχονται οι ανθρακικές ενώσεις των μεταλλικών ρυπαντών, όπως επίσης και τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται εγκλωβισμένα στα ανθρακικά συστατικά των δειγμάτων.

Για την εκτέλεση του $2^{ου}$ σταδίου των διαδοχικών εκχυλίσεων ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

1. Προστίθενται 16 mL μίγματος (το οποίο αποτελείται από 27.216 g NaOAc 1M (με αρχικό pH = 8.70) και ποσότητα $CH_3COOH$ (ώστε το pH = 5) αραιωμένο με απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 200 mL) σε κάθε ένα από τα ιζήματα που προέκυψαν από το $1^{ο}$ στάδιο των εκχυλίσεων.
2. Ακολουθεί η μηχανική ανάδευση των διαλυμάτων για 5 ώρες στις 180 στροφές.
3. Μετά το τέλος της ανάδευσης, ακολουθεί φυγοκέντρηση των διαλυμάτων για 10 λεπτά στις 10.000 στροφές, φύλαξη των υπερκειμένων για τον προσδιορισμό των περιεκτικοτήτων των μετάλλων του ανθρακικού κλάσματος και φύλαξη των ιζημάτων για τα επόμενα στάδια των εκχυλίσεων.

Αναγώγιμο κλάσμα

Το αναγώγιμο κλάσμα περιλαμβάνει τα μέταλλα που βρίσκονται είτε υπό μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων, είτε είναι εγκλωβισμένα σε οξείδια Fe-Mn.

Για την πραγματοποίηση του $3^{ου}$ σταδίου των διαδοχικών εκχυλίσεων ακολουθήθηκαν τα εξής βήματα:

1. Προστίθενται 40 mL NH2·OH·HCl με 25% κ.ο $CH_3COOH$ σε κάθε ίζημα και τα διαλύματα παραμένουν για 6 ώρες σε υδατόλουτρο.
2. Στη συνέχεια, προστίθενται 40 mL απιονισμένου νερού σε κάθε διάλυμα και ακολουθεί μηχανική ανάδευση για 10 λεπτά.
3. Το $3^{ο}$ στάδιο τελειώνει, όπως και τα προηγούμενα στάδια, με την φυγοκέντρηση των διαλυμάτων για 15 λεπτά στις 10.000 στροφές, την φύλαξη των υπερκείμενων υγρών για τον προσδιορισμό των περιεκτικοτήτων των μετάλλων του αναγώγιμου κλάσματος και τη φύλαξη των ιζημάτων για τα επόμενα στάδια των εκχυλίσεων.

Οξειδώσιμο κλάσμα

Το οξειδώσιμο κλάσμα περιλαμβάνει τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται στη μορφή οξειδώσιμων χημικών ενώσεων.

Η πειραματική διαδικασία του 4$^{ου}$ σταδίου των διαδοχικών εκχυλίσεων περιελάμβανε τα παρακάτω στάδια:

1. Προστίθενται 6 mL $HNO_3$ (O.O2M) και 10 mL $H_2O_2$ σε κάθε ίζημα ώστε το pH να είναι ίσο με 2 και τα διαλύματα αφήνονται για 2 ώρες σε υδατόλουτρο (στους 85$^o$ C).
2. Στη συνέχεια, προστίθενται από άλλα 6 mL $H_2O_2$ σε κάθε διάλυμα και τα διαλύματα παραμένουν για ακόμη 3 ώρες στο υδατόλουτρο.
3. Κατόπιν ακολουθεί η προσθήκη 10 mL $NH_4OAc$ (3.2 M) με $HNO_3$ 20% κ.ο και αραίωση με απιονισμένο νερό με τελικό όγκο 40 mL κι έπεται η μηχανική ανάδευση των διαλυμάτων για 30 λεπτά.
4. Στο τέλος, τα διαλύματα φυγοκεντρούνται για 15 λεπτά στις 10.000 στροφές, τα υπερκείμενα υγρά φυλάσσονται για τον προσδιορισμό των περιεκτικοτήτων των μετάλλων του οξειδώσιμου κλάσματος και τα ιζήματα για τα τελευταίο στάδιο των εκχυλίσεων.

Υπόλειμμα

Στο τελευταίο κλάσμα παραμένουν οι σταθερές μορφές των μετάλλων. Πρόκειται κυρίως για τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται στο πλέγμα δυσδιάλυτων πυριτικών ορυκτών**.**

Για την πραγματοποίηση του 5$^{ου}$ σταδίου των διαδοχικών εκχυλίσεων, και προκειμένου να αποφευχθεί η χρήση του $HClO_4$ οξέος για λόγους επικινδυνότητας, χρησιμοποιήθηκε μια παραλλαγή της μεθόδου Tessier η οποία περιγράφεται παρακάτω:

1. Ζυγίζονται 0. 25 g από κάθε ίζημα.
2. Προστίθενται 20 mL πυκνού $HNO_3$ οξέος και 60 mL πυκνού HF οξέος και τα διαλύματα παραμένουν για περίπου 9 ώρες σε υδατόλουτρο (στους 95$^o$ C) έως ότου εξατμιστούν μέχρι ξηρού.
3. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και στο υπόλειμμα προστίθενται 5 mL πυκνού $HNO_3$ οξέος και 5 mL πυκνού HCl οξέος και το περιεχόμενο εξατμίζεται μέχρι ξηρού.
4. Στη συνέχεια προστίθενται άλλα 5 mL πυκνού $HNO_3$ οξέος και 5 mL πυκνού HCl οξέος, ακολουθεί αραίωση μέχρι 50 mL και το περιεχόμενο αφήνεται να εξατμιστεί μέχρι να φτάσει τα 35 mL περίπου.

5. Κατόπιν τα διαλύματα μεταφέρονται σε ογκομετρικές φιάλες όπου αραιώνονται μέχρι 50 mL και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των μετάλλων του 5$^{ου}$ σταδίου των διαδοχικών εκχυλίσεων.

**Πίνακας 6.4. Περιγραφή της τροποποιημένης δοκιμής διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier et al.**

| Κλάσμα | Συνοπτική πειραματική διαδικασία |
|---|---|
| Υδατοδιαλυτό | 16 mL $CH_3COONH_4$ (pH = 7)<br>Θερμοκρασία δωματίου<br>Συνεχής ανάδευση για 1 ώρα |
| Ανθρακικό | 27.216 g NaOAc (pH = 5)<br>Θερμοκρασία δωματίου<br>Συνεχής ανάδευση για 5 ώρες |
| Αναγώγιμο | 40 mL $NH_2 \cdot OH \cdot HCl$ (0.04M) σε 25%(κ.ο)$CH_3COOH$<br>Υδατόλουτρο με περιστασιακή ανάδευση για 6 ώρες στους 95 $^oC$ |
| Οξειδώσιμο | 1. (6) mL $HNO_3$ (O.O2M) &10 mL $H_2O_2$ (pH=2)<br>2. Υδατόλουτρο με περιστασιακή ανάδευση για 2 ώρες στους 85 $^oC$<br>3. Προσθήκη 6 mL $H_2O_2$<br>4. Υδατόλουτρο με περιστασιακή ανάδευση για 3 ώρες στους 85 $^oC$<br>5. Ψύξη<br>6. Προσθήκη 10 mL $NH_4OAc$ (3.2M) με 20% κ.ο $HNO_3$<br>7. Αραίωση σε 40 mL<br>Συνεχής ανάδευση για 30 min |
| Υπόλειμμα | 1. Προσβολή με 3:1 μίγμα HF και $HNO_3$<br>Διάλυμα πυκνού HF (60 mL) και $HNO_3$ (20 mL)<br>2. Υδατόλουτρο-Εξάτμιση μέχρι ξηρού<br>3. Προσθήκη HCl (5 mL) και $HNO_3$ (5 mL)<br>4. Υδατόλουτρο-Εξάτμιση μέχρι ξηρού<br>5. Προσθήκη HCl (5 mL) και $HNO_3$ (5 mL), αραίωση σε 50 mL & εξάτμιση σε 35 mL<br>6. Αραίωση σε 50 mL |

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 7.1. Χημικές αναλύσεις στερεών αποβλήτων και ιλύων

Τα μέταλλα που αναλύθηκαν παρουσιάζουν μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον και είναι Cu, Zn, Pb, As και Cd. Οι ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων παρουσιάζονται αναλυτικά στο παρακάτω πίνακα 7.1:

**Πίνακας 7.1. Ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων στα απόβλητα και στις ιλύες**

| **α/α δείγματος** | **Zn (ppm)** | **Pb (ppm)** | **Cu (ppm)** |
|---|---|---|---|
| 1 | 59 | 28 | 1142 |
| 2 | 38 | 23 | 907 |
| 3 | 38 | 36 | 976 |
| 4 | 32 | 31 | 788 |
| 5 | 45 | 37 | 896 |
| 6 | 40 | 23 | 933 |
| 7 | 32 | 22 | 664 |
| 8 | 30 | 23 | 1094 |
| 9 | 32 | 19 | 571 |
| 10 | 25 | 21 | 991 |
| 11 | 67 | 27 | 1247 |
| 12 | 36 | 24 | 477 |
| 13 | 24 | 23 | 911 |
| 14 | 27 | 23 | 582 |
| 15 | 60 | 31 | 641 |
| 16 | 143 | 24 | 572 |
| 17 | 43 | 29 | 620 |
| 18 | 74 | 26 | 710 |
| 19 | 40 | 25 | 643 |
| 20 | 62 | 23 | 761 |
| 21 | 51 | 22 | 839 |
| 22 | 46 | 29 | 598 |
| 23 | 65 | 23 | 600 |
| 24 | 64 | 26 | 909 |
| 25 | 41 | 25 | 744 |
| 26 (ιλύες) | 102 | 38 | 1729 |
| 27 (ιλύες) | 103 | 46 | 2704 |
| 28 (ιλύες) | 63 | 32 | 1801 |

Οι συγκεντρώσεις των αποβλήτων σε Cd και As δεν παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα διότι οι συγκεντρώσεις τους ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της ατομικής απορρόφησης

Όπως παρατηρείται τα στερεά απόβλητα και κυρίως οι ιλύες των υδατικών ρευμάτων χαρακτηρίζονται από σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Cu, Zn και Pb) και ιδιαιτέρως από χαλκό, γεγονός αναμενόμενο αφού τα απόβλητα προέρχονται από εμπλουτισμό χαλκοπυρίτη.

Μετά τον προσδιορισμό των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων στα απόβλητα και τις ιλύες, υπολογίστηκε ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων για κάθε μέταλλο τόσο στα απόβλητα όσο και τις ιλύες. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων, προκύπτει ότι οι περιεκτικότητες των μετάλλων στις ιλύες είναι σχεδόν διπλάσιες από τις περιεκτικότητες των μετάλλων στα απόβλητα.

Με βάση τα αποτελέσματα του πίνακα 7.1 επελέγησαν τα δείγματα 1, 11, 26, 27 και 28 για την πραγματοποίηση των δοκιμών τοξικότητας των αποβλήτων λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων στα μέταλλα που εξετάζονται, και κυρίως σε χαλκό.

## 7.2. Χημική σύσταση

Η χημική σύσταση των μικτών θειούχων αποβλήτων εμπλουτισμού χαλκοπυρίτη της περιοχής (όπως παραλήφθηκε από την Σερβία) παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα 7.2:

**Πίνακας 7.2. Χημική σύσταση μικτών θειούχων αποβλήτων περιοχής Bor**

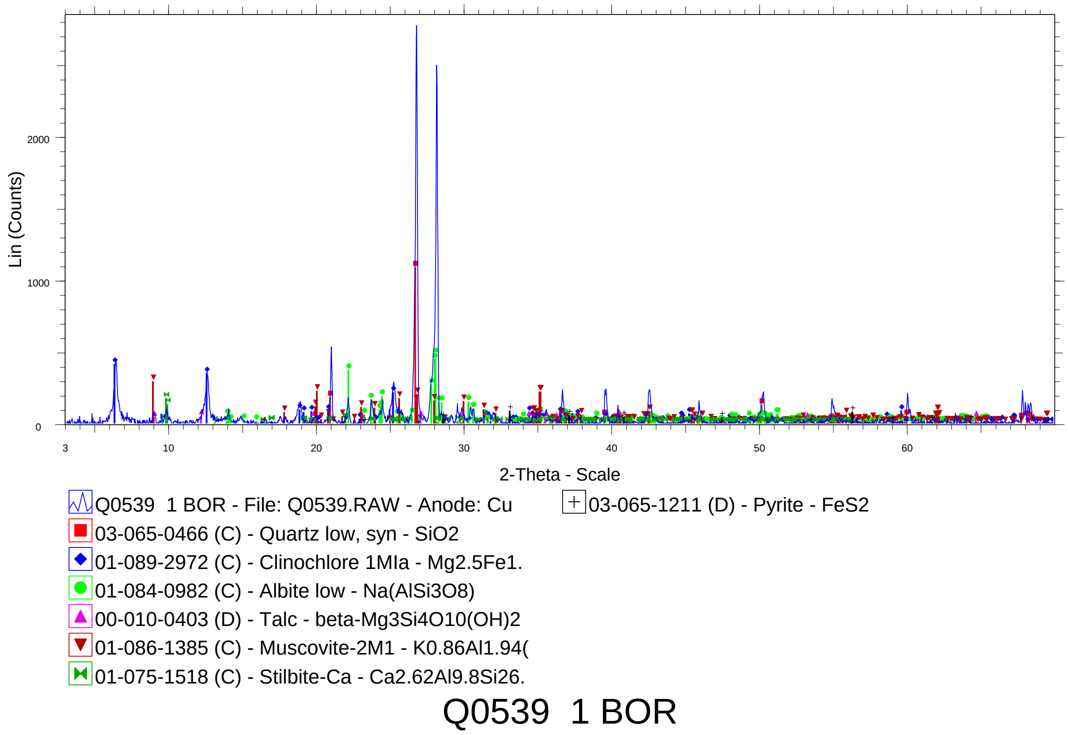
| **Συστατικό** | **% κ.β** | **Συστατικό** | **% κ.β** |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 58.64 | $K_2O$ | 2.39 |
| $Fe_2O_3$ | 8.22 | $TiO_2$ | 0.025 |
| $Al_2O_3$ | 17.01 | $V_2O_5$ | 0.023 |
| Cu | 0.03 | Pb | 0.0017 |
| S | 0.3 | Zn | 0.009 |
| Cu ox | 0.016 | Se | < 0.004 |
| Cu sulf | 0.014 | Mo | 0.001 |
| CaO | 4.84 | Te | 1.4 |
| MgO | 2.49 | As | < 0.003 |
| $Na_2O$ | 2.96 | $Fe_3O_4$ | 1.62 |

### 7.3. Ορυκτολογική σύσταση

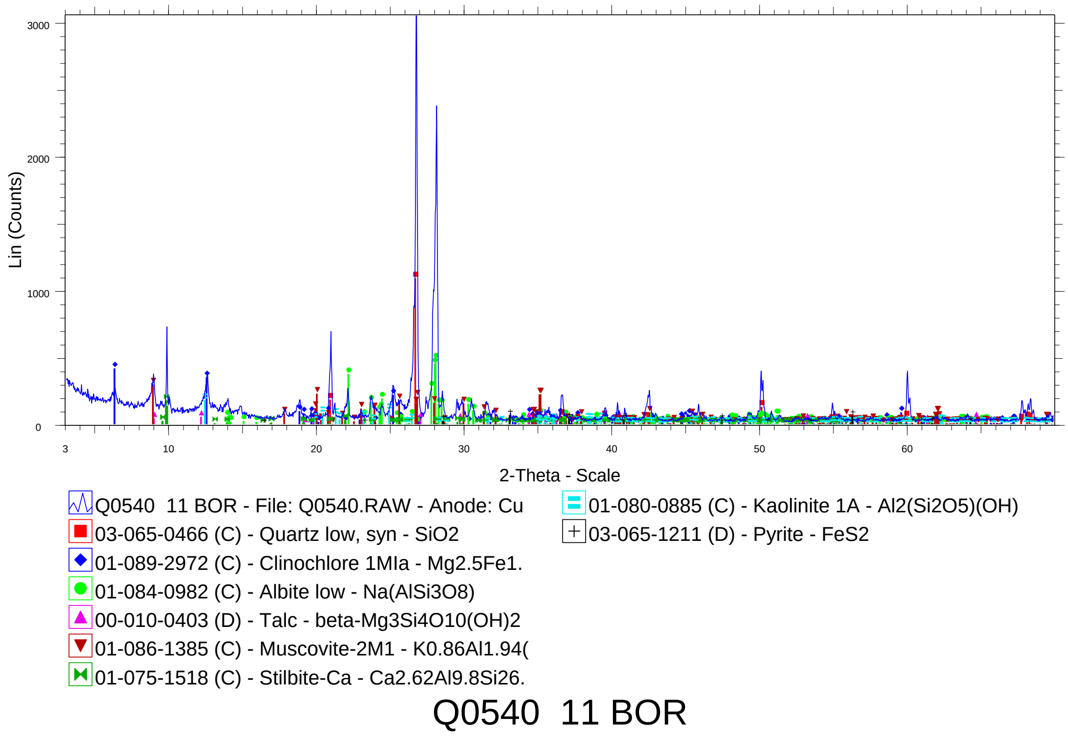
Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των τεσσάρων δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα έγινε με την μέθοδο περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων X (XRD).

Το ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ κάθε κρυσταλλικής ένωσης, είναι χαρακτηριστικό και συνεπώς αποτελεί ένα είδος ταυτότητας βάση της οποίας μπορούν να προσδιοριστούν οι κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος. Για κάθε μια από τις κρυσταλλικές ουσίες, υπάρχουν μετρήσεις σε βάσεις δεδομένων που περιέχουν τις τιμές $d_{hkl}$, τις εντάσεις των αντίστοιχων ανακλάσεων, λεπτομέρειες της μεθόδου καταγραφής τους καθώς και διάφορα στοιχεία που αφορούν σε φυσικές ιδιότητες κάθε ένωση.

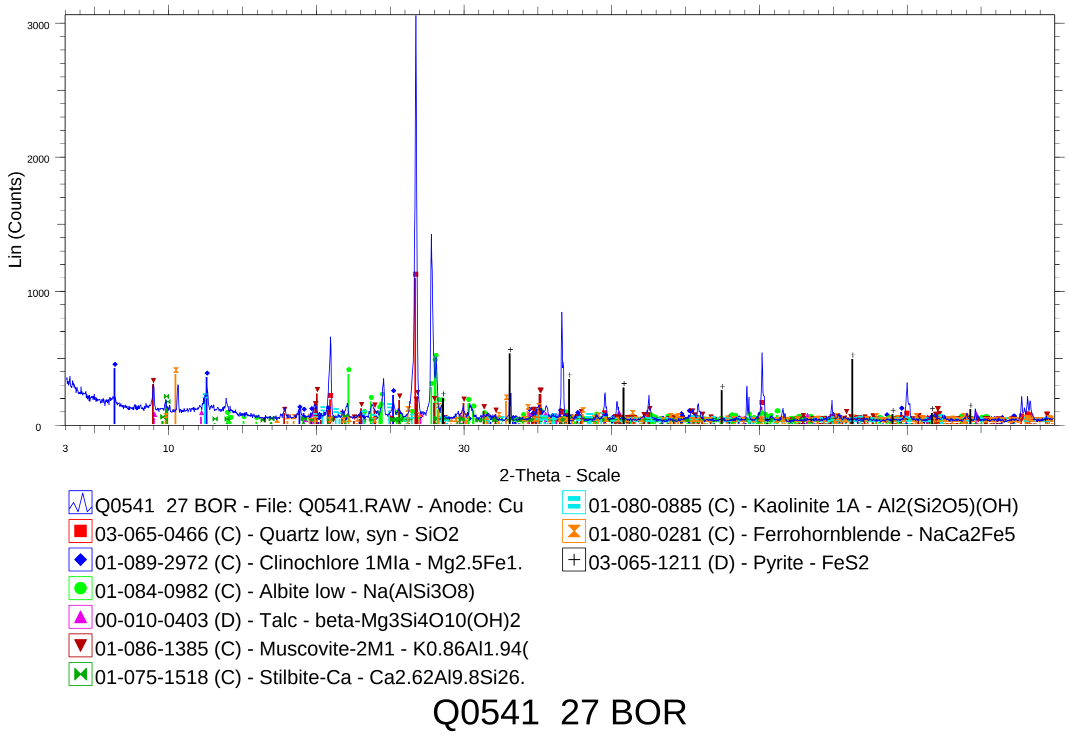
Οι μετρήσεις έγιναν με περιθλασίμετρο τύπου Siemens D500 με λυχνία χαλκού. Η αξιολόγηση έγινε με ειδικό λογισμικό το Diffrac Plus που επιτρέπει τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων του δείγματος. Τα δείγματα που μετρήθηκαν είναι τα 1, 11, 27 και 28 και παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματά τους (Σχήματα 7.1 – 7.4):



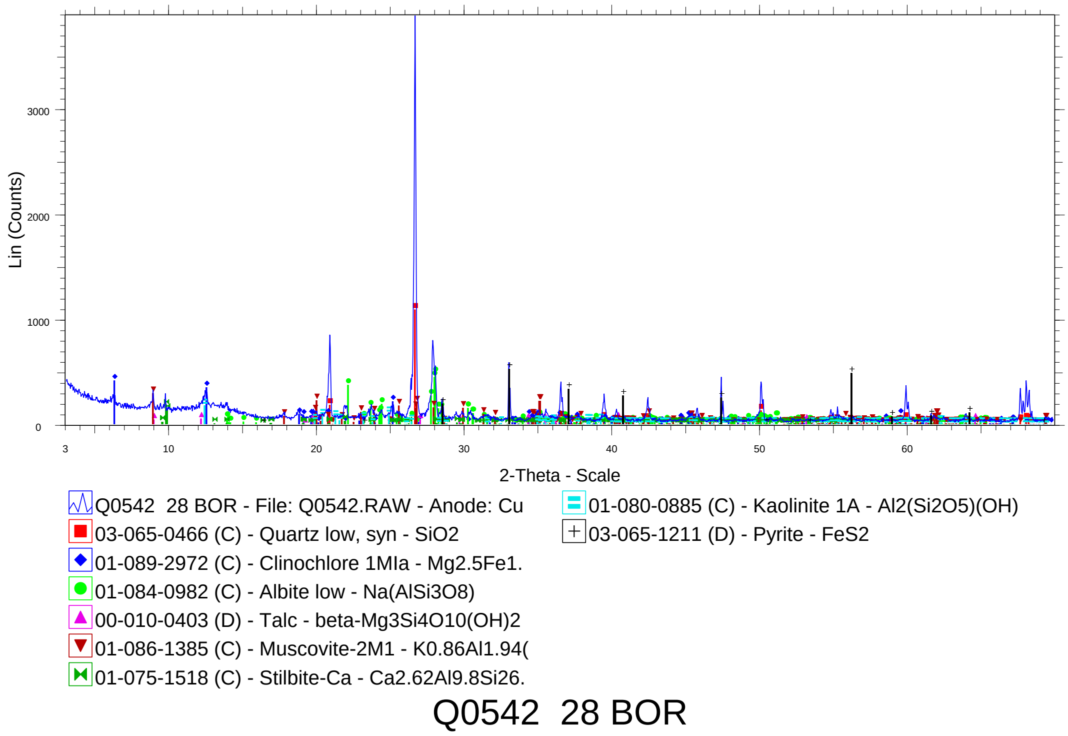

Σχήμα 7.1. Διάγραμμα ακτίνων Χ αποβλήτων (Δείγμα Νο 1)




Σχήμα 7.2. Διάγραμμα ακτίνων Χ αποβλήτων (Δείγμα Νο 11)




Σχήμα 7.3. Διάγραμμα ακτίνων Χ ιλύος (Δείγμα Νο 27)



Σχήμα 7.4. Διάγραμμα ακτίνων Χ ιλύος (Δείγμα Νο 28)

Στον πίνακα 7.3 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων 1, 11, 27 και 28 που προσδιορίστηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ.

**Πίνακας 7.3. Ορυκτολογική σύσταση (%) των δειγμάτων 1, 11, 27 & 28.**

| Δείγμα | Χλωρίτης (%) | Καολινίτης (%) | Μοσχοβίτης (%) | Αλβίτης (%) | Πυρίτης (%) | Χαλαζίας (%) | Στιλβίτης (%) | Τάλκης (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 7.8 | 3.4 | 15.0 | 28.0 | 0.1 | 34.7 | 8.1 | 2.9 |
| 11 | 9.9 | 1.4 | 12.2 | 28.2 | 0.4 | 36.7 | 9.9 | 1.3 |
| 27 | 7.7 | 4.9 | 19.8 | 19.3 | 1.0 | 38.4 | 7.2 | 1.8 |
| 28 | 5.9 | 9.0 | 13.7 | 19.20 | 2.9 | 36.7 | 7.1 | 2.6 |

Με βάση την ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων του πίνακα 7.3 προκύπτει ότι : η συνολική περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά, ιδιαίτερα του καολινίτη αυξάνει από το πλατώ του φράγματος απόθεσης των αποβλήτων (δείγματα 1 και 11) προς το υδατικό ρεύμα (δείγματα 27-28) που συλλέγει τα παραγόμενα όξινα από το φράγμα απόθεσης. Χαρακτηριστική επίσης είναι η αύξηση της περιεκτικότητας του σιδηροπυρίτη στα ιζήματα του ρέματος, γεγονός που συνηγορεί για δευτερογενή σχηματισμό του.

## 7.4. Στατικές δοκιμές

### 7.4.1. Υπολογιστική Μέθοδος Οξέων - Βάσεων (Acid-Base Accounting Technique)

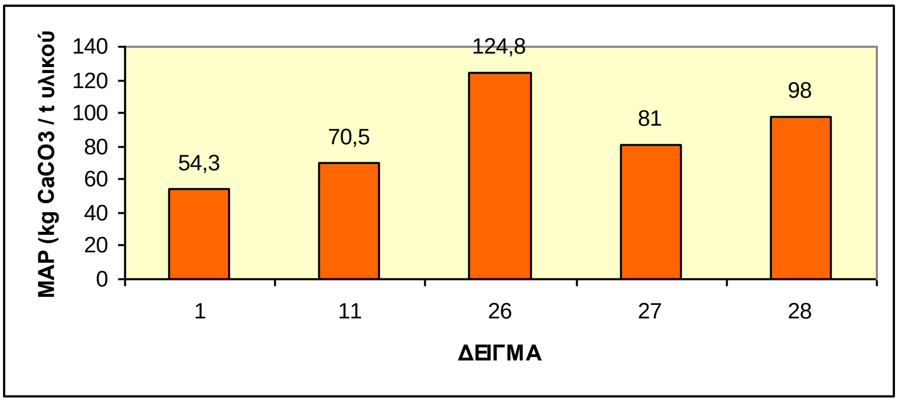
#### 7.4.1.1.Προσδιορισμός Μέγιστου Δυναμικού Παραγωγής Οξύτητας (Maximum Acid Potential, MAP)

Το Μέγιστο Δυναμικό Παραγωγής Οξύτητας όπως υπολογίσθηκε για τα συγκεκριμένα δείγματα και με δεδομένο ότι οι περιεκτικότητες των δειγμάτων σε S προέρχονται από αναλύσεις της εταιρίας, δίνονται στον παρακάτω πίνακα 7.4:

**Πίνακας 7.4. Προσδιορισμός μέγιστου δυναμικού παραγωγής οξύτητας (MAP)**

| Δείγμα | S% | MAP kg $CaCO_3$/t υλικού |
|---|---|---|
| 1 | 1.74 | 54.4 |
| 11 | 2.26 | 70.6 |
| 26 | 3.99 | 124.8 |
| 27 | 2.59 | 81.0 |
| 28 | 3.14 | 98.0 |

και στο Σχήμα 7.5:




**Σχήμα 7.5. Μέγιστο Δυναμικό Παραγωγής Οξύτητας (MAP)**

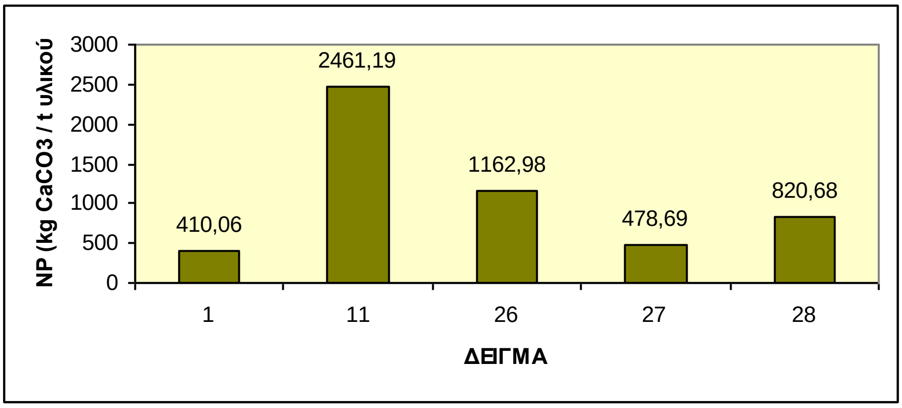
Όπως προκύπτει με βάση την προηγούμενη ανάλυση, κατά τον προσδιορισμό του μέγιστου δυναμικού παραγωγής οξύτητας, δεν λαμβάνεται υπόψη η ικανότητα του αποβλήτου να εξουδετερώνει την παραγόμενη οξύτητα. Για το λόγο αυτό κρίνεται αναγκαίο να προσδιορισθεί το Δυναμικό Εξουδετέρωσης (NP) του αποβλήτου. Πρέπει όμως να ληφθεί υπόψη ότι η τιμή του Δυναμικού Εξουδετέρωσης ενός αποβλήτου, όπως υπολογίζεται με την τεχνική που περιγράφεται στη συνέχεια, μπορεί να είναι διαφορετική από την πραγματική. Αυτό συμβαίνει γιατί στις περισσότερες περιπτώσεις οι πραγματικές συνθήκες που επικρατούν στο χώρο διάθεσης των αποβλήτων είναι πιο ήπιες από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η δοκιμή στο εργαστήριο.

#### 7.4.1.2 Προσδιορισμός Δυναμικού Εξουδετέρωσης (Neutralization Potential, NP)

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του Δυναμικού Εξουδετέρωσης παρατίθενται στον πίνακα 7.5 και απεικονίζονται στο Σχήμα 7.6 :

**Πίνακας 7.5. Προσδιορισμός δυναμικού εξουδετέρωσης (NP)**

| Δείγμα | pH | NP kg $CaCO_3$ / t υλικού |
|---|---|---|
| 1 | 7.7 | 410 |
| 11 | 6.5 | 2461 |
| 26 | 6.8 | 1163 |
| 27 | 6.4 | 479 |
| 28 | 6.1 | 821 |




**Σχήμα 7.6. Δυναμικό Εξουδετέρωσης (NP)**

#### 7.4.1.3 Προσδιορισμός Καθαρού Δυναμικού Εξουδετέρωσης ( Net Neutralization Potential, NNP)

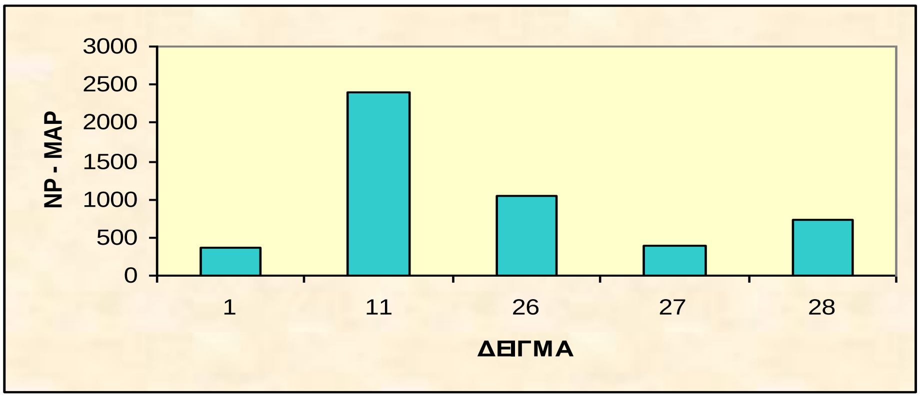
Το Καθαρό Δυναμικό Εξουδετέρωσης υπολογίζεται από την αφαίρεση του Μέγιστου Δυναμικού Παραγωγής Οξύτητας από το Δυναμικό Εξουδετέρωσης και παρουσιάζεται στο πίνακα 7.6:

**Πίνακας 7.6. Προσδιορισμός Καθαρού Δυναμικού Εξουδετέρωσης (NNP)**

| Δείγμα | NNP | NP/MAP |
|---|---|---|
| 1 | 356 | 7.5 |
| 11 | 2391 | 34.9 |
| 26 | 1038 | 9.3 |
| 27 | 398 | 5.9 |
| 28 | 723 | 8.4 |

Στον πίνακα συμπεριλαμβάνεται εκτός του NNP και μία επιπλέον παράμετρος , ο λόγος NP/MAP ο οποίος χρησιμοποιείται επιπρόσθετα για τον προσδιορισμό της τάσης των αποβλήτων ως προς την παραγωγή ή όχι οξύτητας.

Τα παραπάνω αποτελέσματα παρουσιάζονται και στο Σχήμα 7.7:




**Σχήμα 7.7. Καθαρό Δυναμικό Εξουδετέρωσης (NNP)**

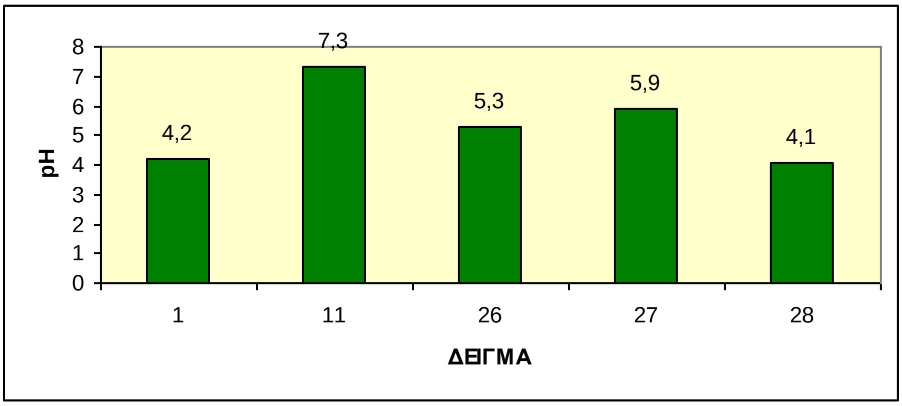
### 7.4.2. Προσδιορισμός pH πολφού (Paste pH test)

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μέτρηση του pH απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα 7.6.

**Πίνακας 7.6. pH πολφού**

| Δείγμα | pH |
|---|---|
| 1 | 4.2 |
| 11 | 7.3 |
| 26 | 5.3 |
| 27 | 5.9 |
| 28 | 4.1 |

και στο Σχήμα 7.8:




**Σχήμα 7.8. Προσδιορισμός pH πολφού**

Για να προσδιοριστεί ακριβέστερα η τάση παραγωγής οξύτητας, μπορούν να συσχετισθούν οι τιμές NNP με τις τιμές του pH πολφού.

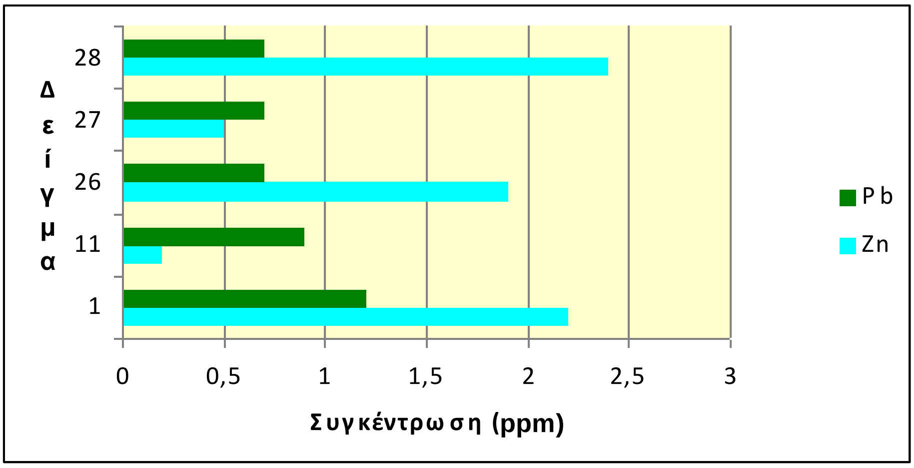
Επειδή το pH πολφού όλων των δειγμάτων είναι μεγαλύτερο από 4 και το NNP είναι μεγαλύτερο από 5 kg $CaCO_3$ / t υλικού προκύπτει ότι τα απόβλητα δεν παρουσιάζουν σημαντική τάση παραγωγής οξύτητας για τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο που έγιναν οι εργαστηριακές δοκιμές. Παρολ’αυτά, η περιοχή δεν κρίνεται κατάλληλη για αγροτική ή άλλου είδους εκμετάλλευση.

### 7.4.3. Συγκέντρωση μετάλλων στα εκχυλίσματα ύστερα από δοκιμή έκπλυσης (τύπου batch)

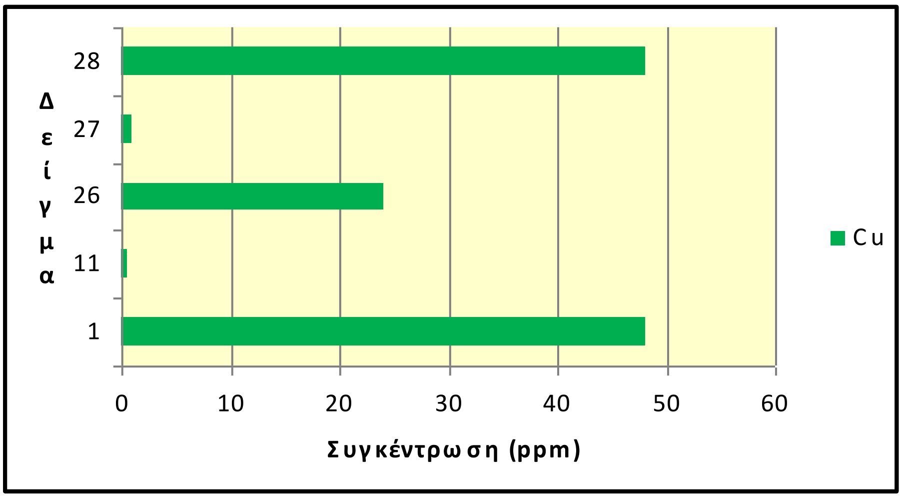
Οι περιεκτικότητες των αποβλήτων σε Zn, Pb και Cu φαίνονται στον πίνακα 7.8 και στα διαγράμματα 7.11 & 7.12 που ακολουθούν:

**Πίνακας 7.8. Συγκέντρωση Cu, Zn &Pb σε εκχύλισμα**

| Δείγμα | Zn (ppm) | Pb (ppm) | Cu (ppm) |
|---|---|---|---|
| 1 | 2.2 | 1.2 | 48.0 |
| 11 | 0.2 | 0.9 | 0.5 |
| 26 | 1.9 | 0.7 | 24.0 |
| 27 | 0.5 | 0.7 | 1.0 |
| 28 | 2.4 | 0.7 | 48.0 |




**Σχήμα 7.11. Προσδιορισμός περιεκτικοτήτων Pb & Zn.**




**Σχήμα 7.12. Προσδιορισμός περιεκτικότητας Cu.**

## 7.5. Κινητικές δοκιμές

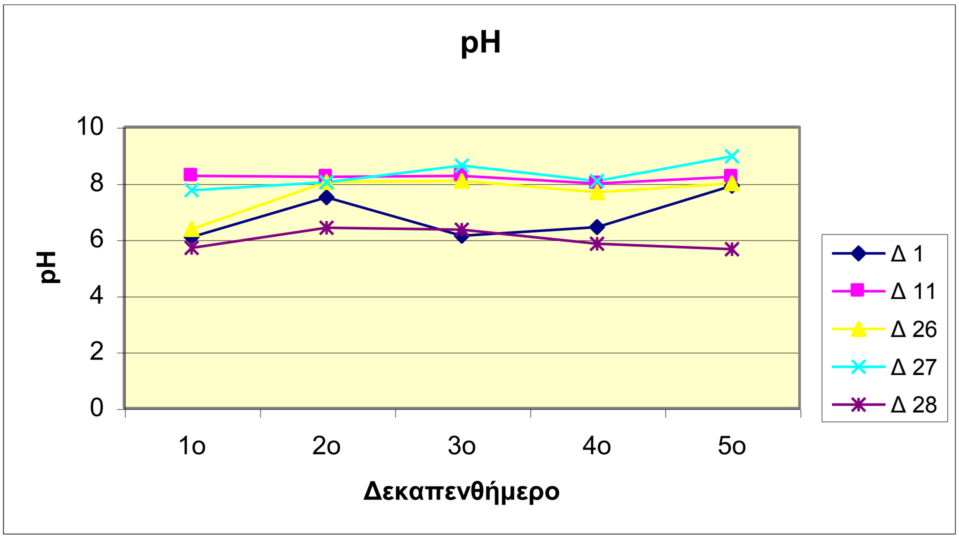
### Αποτελέσματα εκχύλισης βαρέων μετάλλων σε στήλες

Τα αποτελέσματα της διαλυτοποίησης των βαρέων μετάλλων μετά από δοκιμές εκχύλισης σε στήλες παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα 7.9:

**Πίνακας 7.9. Αποτελέσματα εκχύλισης σε στήλες.**

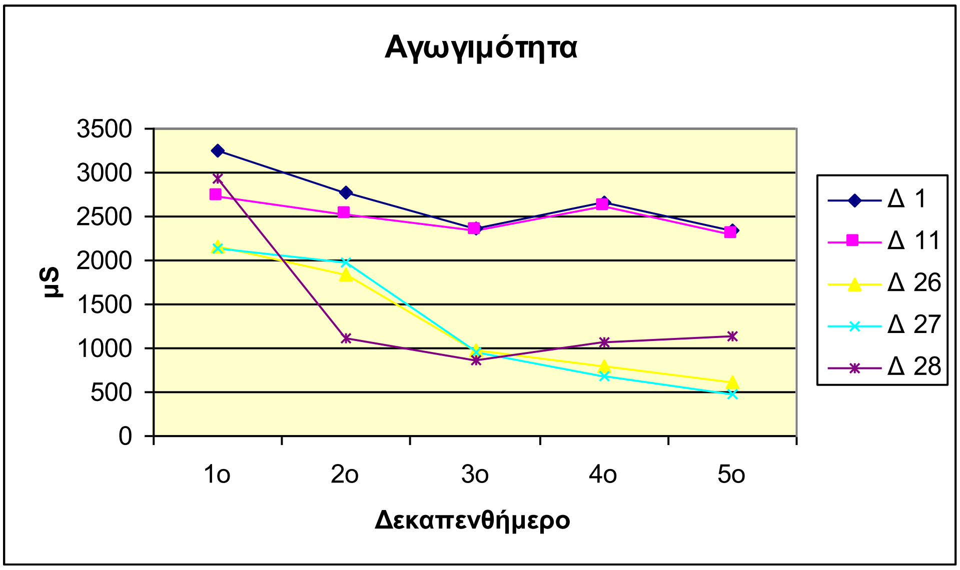
| Δείγμα | 15μερο | pH | Αγωγιμότητα (μS) | Cu (ppm) | Zn (ppm) | Pb (ppm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1ο | 6.1 | 3260 | 17.1 | 0.3 | 0.3 |
| | 2ο | 7.5 | 2770 | 7.3 | 0.5 | 0.3 |
| | 3ο | 6.1 | 2370 | 9.6 | 0.5 | 0.3 |
| | 4ο | 6.4 | 2660 | 9.1 | 0.4 | 0.3 |
| | 5ο | 5.9 | 2340 | 10.2 | 0.3 | 0.2 |
| 11 | 1ο | 8.3 | 2720 | 0.1 | < 0.02 | 0.3 |
| | 2ο | 8.2 | 2520 | 0.1 | < 0.02 | 0.2 |
| | 3ο | 8.3 | 2340 | 0.1 | 0.02 | 0.2 |
| | 4ο | 8.0 | 2620 | 0.1 | < 0.02 | 0.2 |
| | 5ο | 8.2 | 2300 | 0.1 | < 0.02 | 0.2 |
| 26 | 1ο | 6.4 | 2170 | 9.2 | 0.6 | 0.2 |
| | 2ο | 8.0 | 1843 | 3.5 | 0.3 | 0.2 |
| | 3ο | 8.1 | 986 | 1.4 | 0.1 | 0.2 |
| | 4ο | 7.7 | 795 | 0.3 | 0.1 | 0.1 |
| | 5ο | 8.0 | 623 | 1.5 | 0.1 | 0.1 |
| 27 | 1ο | 7.7 | 2130 | 0.2 | 0.1 | 0.2 |
| | 2ο | 8.0 | 1981 | 0.1 | < 0.02 | 0.2 |
| | 3ο | 8.6 | 960 | < 0.06 | < 0.02 | 0.2 |
| | 4ο | 8.1 | 680 | < 0.06 | < 0.02 | 0.1 |
| | 5ο | 9.0 | 474 | < 0.06 | <0.02 | 0.1 |
| 28 | 1ο | 5.7 | 2930 | 26.0 | 0.6 | 0.3 |
| | 2ο | 6.4 | 1104 | 13.0 | 0.8 | 0.2 |
| | 3ο | 6.3 | 857 | 12.5 | 0.6 | 0.2 |
| | 4ο | 5.8 | 1076 | 19.9 | 0.8 | 0.1 |
| | 5ο | 5.7 | 1135 | 22.2 | 0.9 | 0.2 |

Παρατηρείται ότι ο χαλκός παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα άλλα δυο μέταλλα και ειδικότερα στο δείγμα 1 και 28.




**Σχήμα 7.13. Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου**

Στο Σχήμα 7.13 παρατηρείται ότι το pH όλων των εκχυλισμάτων κυμαίνεται σε γενικές γραμμές στην ουδέτερη περιοχή για όλη τη διάρκεια των πειραματικών δοκιμών.




**Σχήμα 7.14. Διακύμανση αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου**

Στο Σχήμα 7.14 παρατηρείται ότι οι τιμές της αγωγιμότητας σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν πτωτική τάση με τα πέρασμα του χρόνου.

## 7.6. Πρότυπες δοκιμές προσδιορισμού τοξικότητας

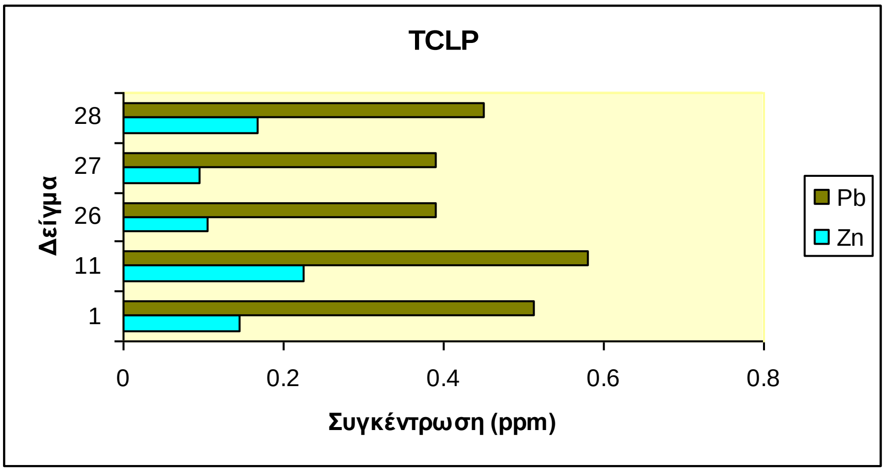
### Δοκιμή TCLP

Η τοξικότητα των αποβλήτων ως προς Zn, Pb και Cu, σύμφωνα με τη δοκιμή TCLP, παρουσιάζεται στον παρακάτω Πίνακα 7.10 και στα σχήματα 7.15 και 7.16:

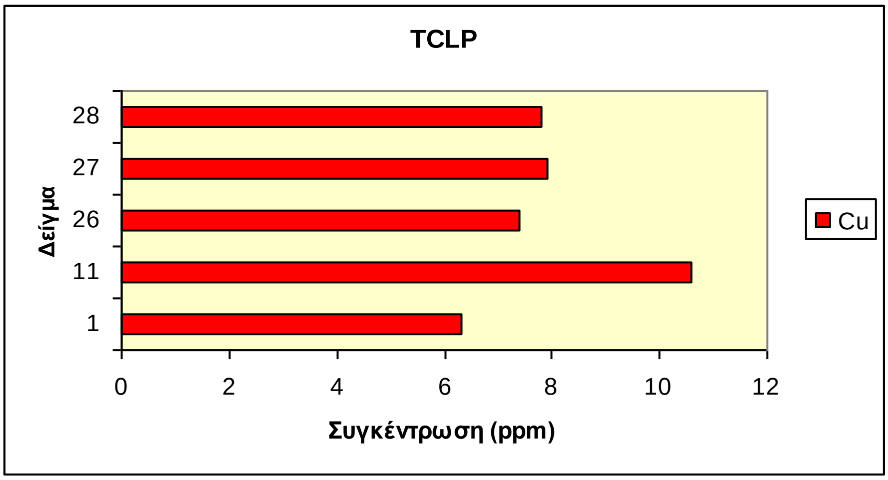
**Πίνακας 7.10. Αποτελέσματα δοκιμής TCLP**

| Δείγμα | Zn (ppm) | Pb (ppm) | Cu (ppm) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0.15 | 0.51 | 6.33 |
| 11 | 0. 22 | 0.58 | 10.58 |
| 26 | 0.11 | 0.39 | 7.40 |
| 27 | 0.10 | 0.39 | 7.92 |
| 28 | 0.17 | 0.45 | 7.79 |

Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις (παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.15&7.16) συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τυχόν τοξικότητας των αποβλήτων και προκύπτει ότι ο μόλυβδος βρίσκεται κάτω από τα επιτρεπτά όρια. Για τον ψευδάργυρο και τον χαλκό δεν έχουν θεσπιστεί περιβαλλοντικά όρια για τη συγκεκριμένη δοκιμή.




**Σχήμα 7.15. Προσδιορισμός περιεκτικοτήτων Pb & Zn**




**Σχήμα 7.16. Προσδιορισμός περιεκτικότητας Cu**

## 7.7. Δοκιμές προσδιορισμού βιο(φυτο)διαθέσιμου κλάσματος τοξικών συστατικών

### Διαδοχικές εκχυλίσεις

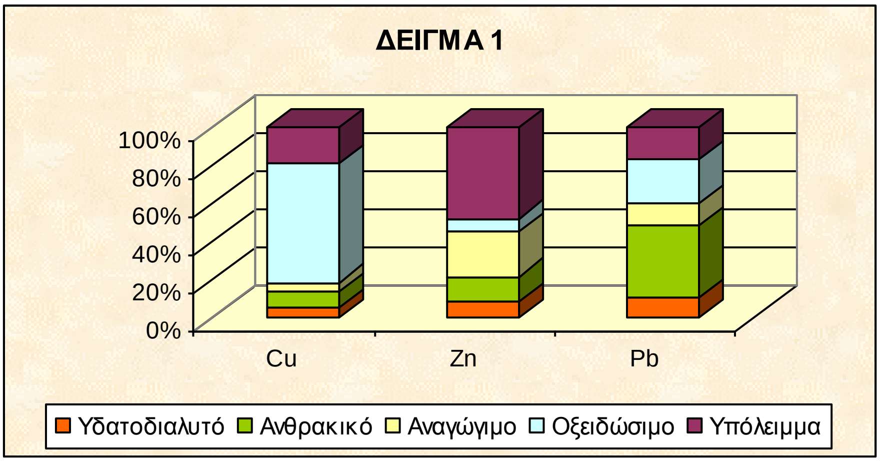
Η εκτίμηση της τάσης διαλυτοποίησης των μετάλλων παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα 7.11.

**Πίνακας 7.11. Αποτελέσματα διαδοχικών εκχυλίσεων**

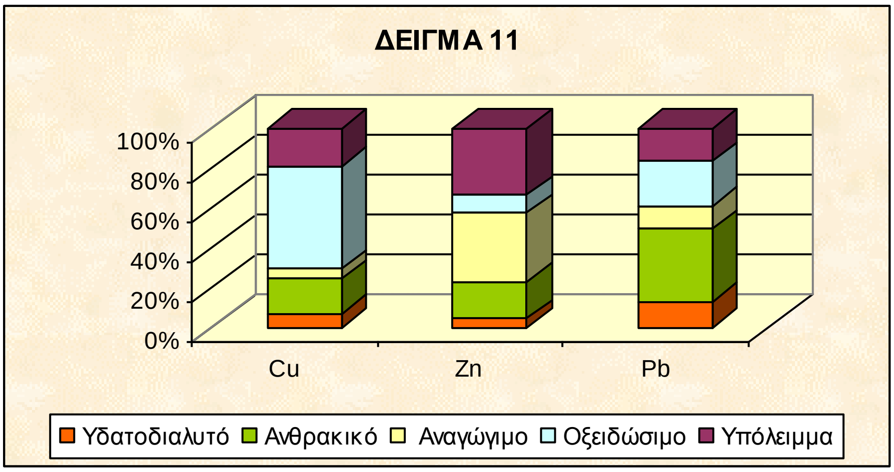
| Δείγμα | Μέταλλο | 1° Στάδιο | 2° Στάδιο | 3° Στάδιο | 4° Στάδιο | 5° Στάδιο |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Cu | 4.95 | 8.46 | 4.78 | 62.66 | 19.15 |
| | Zn | 8.08 | 13.37 | 24.08 | 6.75 | 47.72 |
| | Pb | 10.73 | 37.41 | 11.85 | 23.44 | 16.57 |
| 11 | Cu | 7.17 | 17.14 | 5.21 | 51.4 | 19.08 |
| | Zn | 4.50 | 18.64 | 34.26 | 9.14 | 33.46 |
| | Pb | 12.99 | 36.76 | 11.48 | 22.49 | 16.78 |
| 26 | Cu | 5.59 | 8.85 | 5.38 | 60.41 | 19.85 |
| | Zn | 5.54 | 9.47 | 23.62 | 23.25 | 38.12 |
| | Pb | 5.39 | 42.35 | 12.68 | 21.89 | 17.69 |
| 27 | Cu | 4.23 | 10.07 | 8.55 | 58.87 | 18.28 |
| | Zn | 3.28 | 9.12 | 36.57 | 20.74 | 30.29 |
| | Pb | 5.77 | 38.42 | 14.76 | 20.82 | 20.23 |
| 28 | Cu | 5.46 | 5.58 | 4.06 | 63.09 | 21.81 |
| | Zn | 6.66 | 7.23 | 22.17 | 30.57 | 33.37 |
| | Pb | 3.76 | 33.8 | 17.77 | 24.89 | 19.78 |
| | | Cu | | Zn | | Pb |

Είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι τα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων που είναι βιο(φυτο)διαθέσιμα, δηλαδή αυτά που είναι άμεσα ή έμμεσα προσλήψιμα από ανθρώπους, ζώα και φυτά, είναι το υδατοδιαλυτό και το ανθρακικό κλάσμα.

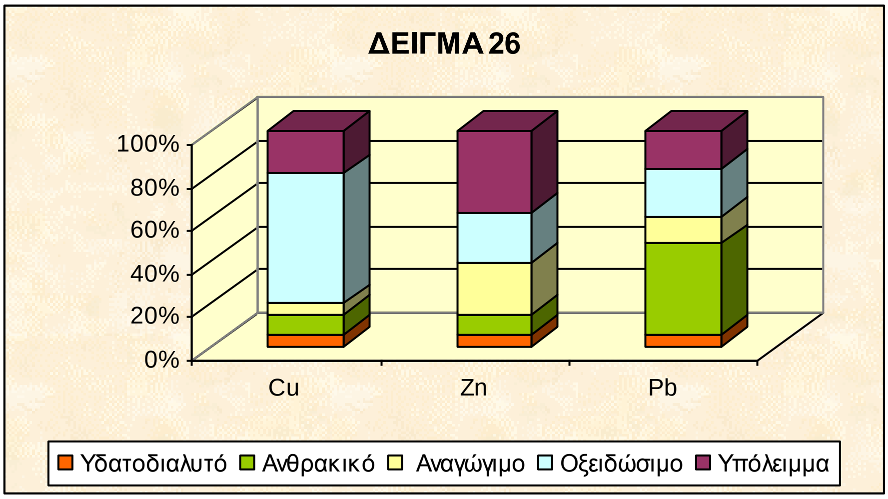
Στα διαγράμματα (Σχήματα 7.17 – 7.21) που ακολουθούν φαίνεται η κατανομή (ποσοστό % της ολικής «διαθέσιμης» συγκέντρωσης ανά μέταλλο) των μετάλλων σε κάθε κλάσμα:



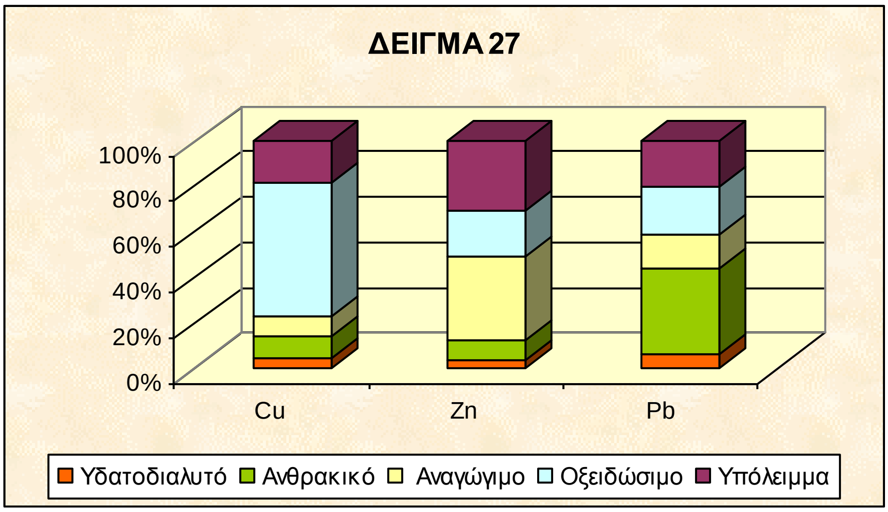

**Σχήμα 7.17. Κατανομή μετάλλων (%) στο 1ο Δείγμα ανά κλάσμα Διαδοχικών Εκχυλίσεων**



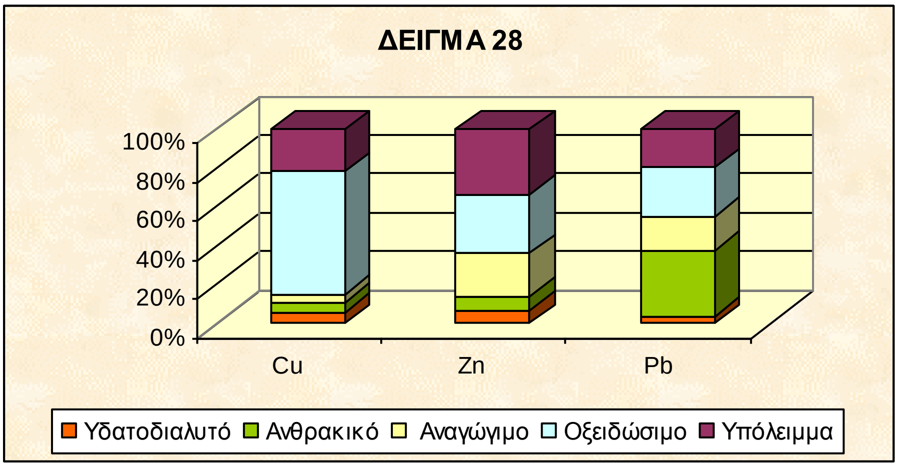

**Σχήμα 7.18. Κατανομή μετάλλων (%) στο 11ο Δείγμα ανά κλάσμα Διαδοχικών Εκχυλίσεων**




**Σχήμα 7.19. Κατανομή μετάλλων (%) στο 26° Δείγμα ανά κλάσμα Διαδοχικών Εκχυλίσεων**




**Σχήμα 7.20. Κατανομή μετάλλων (%) στο 27° Δείγμα ανά κλάσμα Διαδοχικών Εκχυλίσεων**




**Σχήμα 7.21. Κατανομή μετάλλων (%) στο 28° Δείγμα ανά κλάσμα Διαδοχικών Εκχυλίσεων**

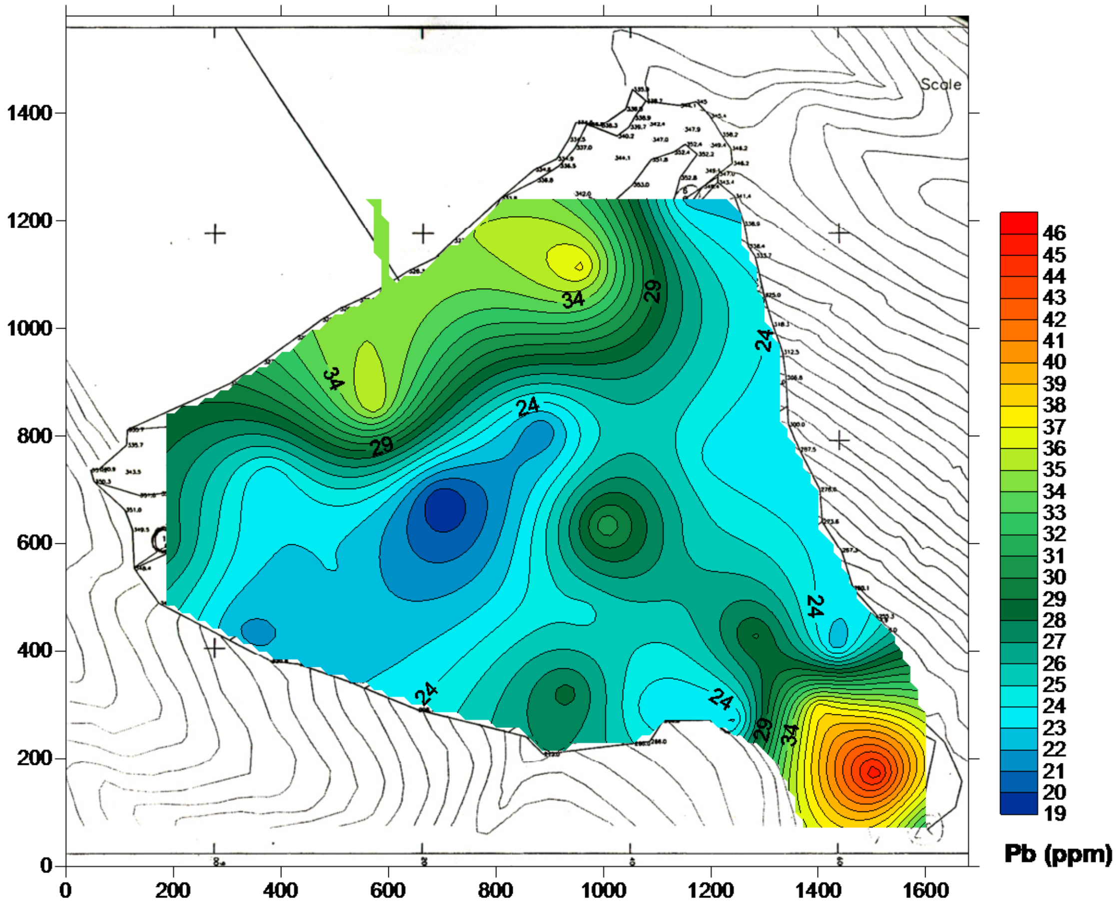
Από τα αποτελέσματα, παρατηρείται ότι ο χαλκός απελευθερώνεται κυρίως στο οξειδώσιμο κλάσμα, ο ψευδάργυρος στο υπόλειμμα και ο μόλυβδος στο ανθρακικό (βιοδιαθέσιμος).

### 7.8. Εδαφογεωχημική έρευνα

Η χωρική κατανομή των στοιχείων έγινε με βάση τις ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων και του καννάβου δειγματοληψίας με την βοήθεια του λογισμικού Surfer 8.

### Μόλυβδος

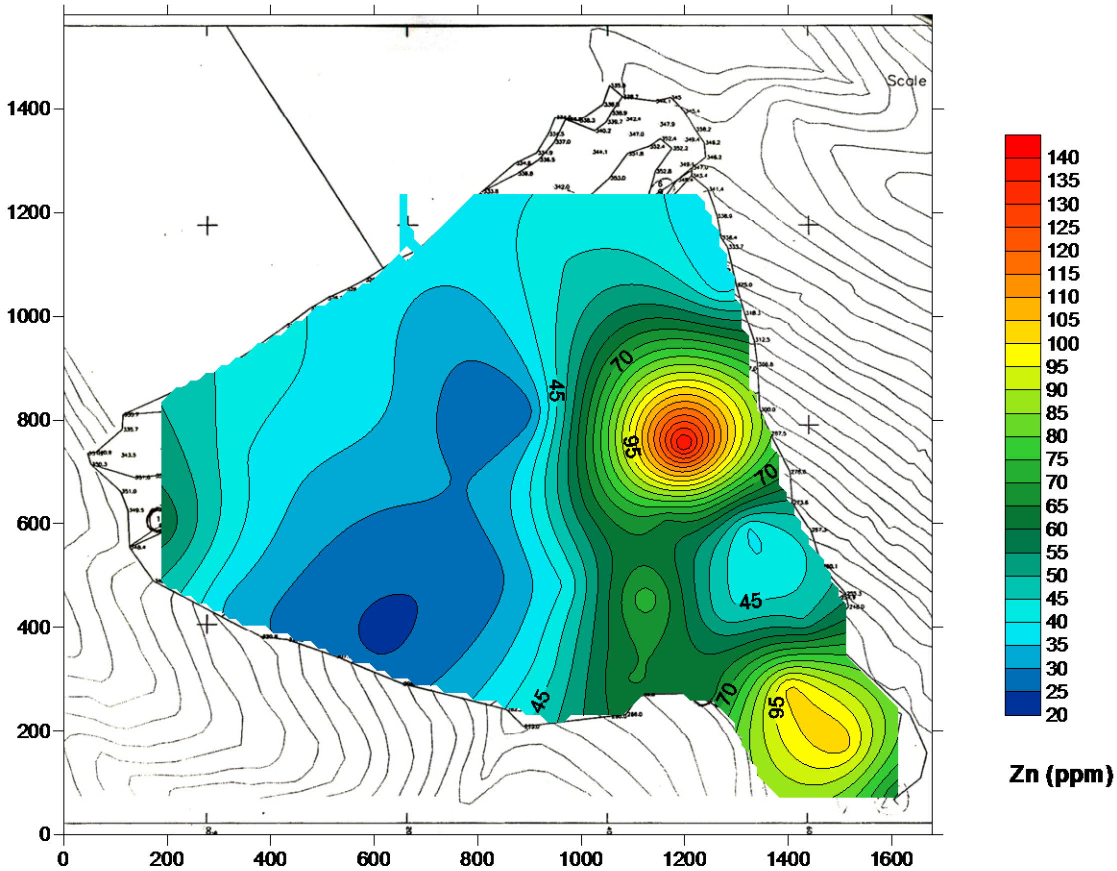
Η γεωχημική κατανομή του Μολύβδου στο πλευρικό τοίχωμα του φράγματος διάθεσης αποβλήτων παρουσιάζεται στον χάρτη (Σχήμα 7.22) που ακολουθεί.




**Σχήμα 7.22. Γεωχημική κατανομή Μολύβδου**

**Ψευδάργυρος**

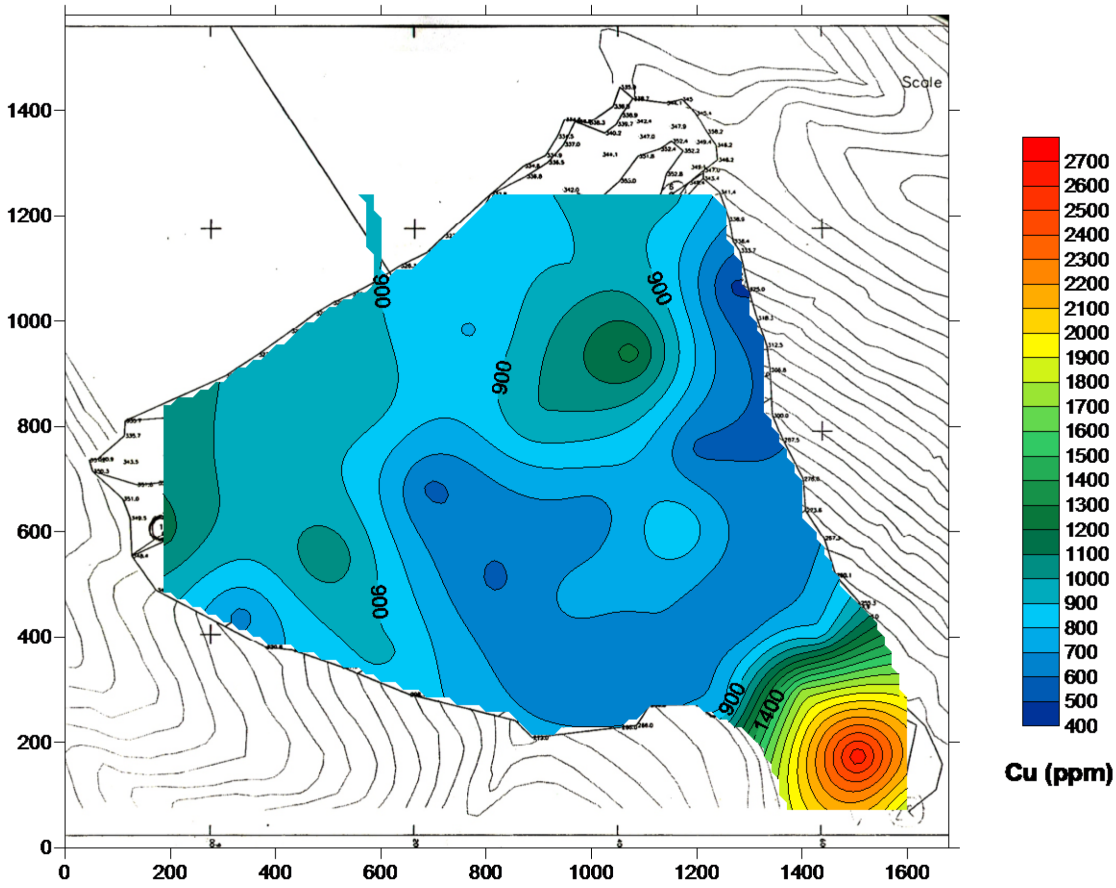
Η γεωχημική κατανομή του Ψευδαργύρου παρουσιάζεται στον χάρτη (Σχήμα 7.23) που ακολουθεί.




**Σχήμα 7.23. Γεωχημική κατανομή Ψευδαργύρου**

**Χαλκός**

Η γεωχημική κατανομή του Χαλκού παρουσιάζεται στον χάρτη (Σχήμα 7.24) που ακολουθεί.




**Σχήμα 7.24. Γεωχημική κατανομή Χαλκού**

Από την συγκριτική μελέτη της γεωχημικής χωρικής κατανομής των στοιχείων Cu, Zn & Pb προκύπτει ότι ο Χαλκός και ο Μόλυβδος έχουν παρόμοια κατανομή.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω αποτελέσματα:

- Η διαπερατότητα των αποβλήτων θεωρείται υψηλή, αφού το νερό μπορεί να διεισδύσει στη μάζα τους και να προκαλέσει τη διαλυτοποίηση βαρέων μετάλλων και άλλων τοξικών συστατικών.

- Μετά από τη διαλυτοποίηση των αποβλήτων και τη μέτρηση των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων, παρατηρείται ότι τα απόβλητα χαρακτηρίζονται από σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Cu, Zn και Pb).

- Η μάζα των αποβλήτων δεν παρουσιάζει αρνητικές τιμές NNP συνεπώς δεν φαίνεται να παρουσιάζει μεγάλη τάση για παραγωγή οξύτητας.

- Από τις δοκιμή της εκχύλισης σε στήλες, παρατηρείται ότι

  - ✓ τα εκχυλίσματα χαρακτηρίζονται από σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και κυρίως Cu, οι οποίες όμως ελαττώνονται με την πάροδο του χρόνου.

  - ✓ το pH όλων των εκχυλισμάτων κυμαίνεται σε γενικές γραμμές στην ουδέτερη περιοχή για όλη τη διάρκεια των πειραματικών δοκιμών.

  - ✓ οι τιμές της αγωγιμότητας σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν πτωτική τάση με τα πέρασμα του χρόνου.

- Τα απόβλητα δεν χαρακτηρίζονται ως τοξικά από τη σύγκριση με τα περιβαλλοντικά όρια διότι η συγκέντρωση του μολύβδου βρίσκεται κάτω από αυτά, όπως προέκυψε από την εφαρμογή της δοκιμής TCLP. Ο χαλκός παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα. δεν έχουν θεσπιστεί όμως περιβαλλοντικά όρια για τη συγκεκριμένη δοκιμή.

- Τα βιοδιαθέσιμα κλάσματα, ύστερα από την εφαρμογή της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων, ως προς Cu, Zn και Pb και κυρίως ως προς τον Pb θεωρούνται υψηλά.

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ


1. **Alloway, B. J. (1995).** Heavy Metals in Soils. Blackie Academic Professional, Second Edition.

2. **ATSDR (1990).** Toxicological profile for copper. Atlanta, Georgia.

3. **Baker, D. E. (1990).** Copper. Heavy metals in soils. B. J. Alloway. London, Blackie & Sons Ltd.;179-206.

4. **Bowen, H. J. M. (1979).** Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, London.

5. **Brundin, N. H., Ek, J. L. and Seems, O. C. (1987).** Biochemical studies of plants from stream banks in northern Sweden, J. Geochem. Explor., 27, pp.157.

6. **Burch, R. W., Hahn, H.K.J., Sullivan, J.F. (1975).** “Newer aspects of the roles of zinc, magnanese and copper in human nutrition.” Clin. Chem. 21, pp. 501.

7. **Caballeros, N., McBride Ü. (1978).** “Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils.” Soil Sci. Soc. Am. J. 42:. 550-556.

8. **CCREM, (1987).** Canadian water quality guidelines. Task force on water quality guidelines. Ottawa Ontario.

9. **Cotton, F. A., Wilkinson G. (1972).** Advanced Inorganic Chemistry. Toronto.

10. **Davis, G. K., Mertz, W. (1987).** Copper. New York, Academic Press.

11. **Demayo, A., M.C. Taylor (1981).** Copper. Ottawa Ontario, Inland Waters Directorate, Environment Canada.

12. **Dudley, L. M., J. E. McLean, R. C. Sims, J. J. Jurinak (1988).** “Sorption of copper and cadmium from the water soluble fraction of an acid mine waste by two calcareous soils.” Soil Sci. 145:207-214.

13. **Eisler, R. (1997).** Copper hazards to fish, wildlife and invertebrates: A synoptic review. Laurel, Maryland.

14. **European Community (1976).** EEC Guideline of December 8, 1975 Concerning the Quality of bathing water, 76/160/EEC.

15. **Hambidge, K. M., Nichols, B.F. (1978).** Zinc and copper in clinical medicine NewYork, Spectrum Press.

16. **Health Canada (2004).** Summary of Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, Federal Provincial Territorial Committee on Drinking Water of the Federal Provincial Territorial Committee on Health and the Environment.

17. **Health Canada (1979 (updated 1992)).** Copper, Federal Provincial Territorial Committee on Drinking Water of the Federal Provincial Territorial Committee on Health and the Environment.

18. **Jankovic, S. (1990).** Types of copper deposits related to volcanic environment in the Bor district, Yugoslavia. Geologische Rundschau 79/2, pp. 467-478, Stuttgart.

19. **Kabata-Pendias, A., and Pendias H. (1992).** Trace Elements in Soils and Plants, CRS Press, Boca Raton, Florida.

20. **Kabata-Pendias, A., Pendias H. (1984).** Trace elements in soils and plants. Florida, CRC Press, Inc.,.

21. **Kim S., Kim K., Stuben D.** Evaluation of Electrokinetic Removal of Heavy Metals from Tailing Soils, Journal of Environmental Engineering, 128 (8): 705.

22. **Kogut, M. B., Voelker B. M. (2001).** "Strong Copper BInding behaviour of terrestrial humic substances in seawater." Environ. Sci. Technol. 35:1149-1156.

23. **McBride, M. B. (1994).** Environmental Chemistry of Soils, Oxford University Press, New York.

24. **McBride, M. B., (1981).** Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil. Copper in soils and plants. J. F. L. et. al. Sydney, Australia, Academic Press**:** pp. 25-45.

25. **McBride, M. B. (1980).** "Chemisorption of Cd on calcite surfaces." Soil Sci. Soc. Amer. J. 44:26-28.

26. **McBride, M. B., Bouldin D.R. (1984).** "Long term reactions of copper (II) in a contaminated calcareous soil." Soil Sci. Soc. Am. J. 48:560- 569.

27. **McLean, J. E., Bledsoe Ê.Ê. (1992).** Ground Water Issue: Behaviour of metals in soils, EPA.

28. **McNeely, R. N., V.P. Normans, and L. Dwyer (1979).** Water quality sourcebook: A guide to water quality parameters. Ottawa Ontario, Inland Waters Directorate Environment Canada.

29. **Mulligan C. N., Yong R. N., Giibs B. F.** Remediation Technologies for Metal – contaminated Soils and Groundwater: an evaluation, Engineering Geology 60:193 – 207.

30. **National Academy of Sciences (1977).** Drinking water and health.Washington DC. 1.

31. **Pimentel, J. C., Marques F. (1969).** "Vineyard sprayer's lung: A new occupational disease." Thorax 24:678-688.

32. **Piscator, M. (1979).** Copper. Amsterdam, Elsevier/North-Holland Biomedical Press p. 411.

33. **Samanidou, V., Papadoyannis I., Vasilikiotis G. (1991).** "Mobilization of heavy metals from river sediments of northern Greece, by humic substances." J Environ Pollut 49:63-76.

34. **Schroeder, H. A., Nason, A.P., Tipton, I.H. and Balassa, J.J. (1966).** "Essential trace elements in man. Copper." Journal of Chronic Diseases 19:1007.

35. **Simonetti, A., Gariery, C., Carignan, J. (2000).** Pb and Sr isotopic evidence for sources of atmospheric heavy metals and their deposition budgets in Northeastern North America. Geochim. Cosmochim. Acta, 64:3439 – 3452.

36. **Stegmann, R., Brunner, G., Calmano, W., Matz, G. (2001).** Treatment of Contaminated Soil, Fundamentals Analysis Applications, Springer, Germany, p. 473.

37. **Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourrier, H. (2000).** Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. Environmental pollution, 107:337 – 389.

38. **Spear, P. A., R.C. Pierce (1979).** Copper in the Aquatic environment: Chemistry, distribution and toxicology. Ottawa, Ontario.

39. **Strickland, G. T., Beckner W.M., Lei M.L. (1975).** "Absorption of copper in homozygotes and heterozygotes for Wilson's disease and controls: isotope tracer studies with 67Cu and 64Cu." Clin. Sci. 42:617-625.

40. **Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., (1979).** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51 7, pp. 844–850.

41. **UNEP, U. N. E. P. (1982).** Convention for the Protection of the Mediterranean Sea Against Pollution and related protocols. Nairobi, UNEP.

42. **US EPA, U. S. E. P. A. (1986).** Quality Criteria for Water. Washington DC 20460.

43. **US EPA, U. S. E. P. A. (1985).** Ambient water quality criteria for copper 1984 EPA-440/5-84-031. Washington DC.

44. **US EPA, U. S. E. P. A. (1980).** Ambient water quality criteria for copper EPA-440/5-80-036. Washigton DC.

45. **Villar TG (1974).** "Vineyard sprayer's lung." Am. Rev. Respir. Dis. 110: 545-555.

46. **WHO, W. H. O. (2004).** Guidelines for drinking water quality. Geneva

47. **WHO (1998).** Environmental Health Criteria 200: Copper.

48. **WHO (1996).** Copper. Geneva.

49. **WHO, W. H. O. (1993).** Guidelines for drinking water quality. Amman, CEHA. 1.

50. **WHO, W. H. O. (1988).** Global Freshwater Quality Assessment Report. Geneva, Switzerland, WHO Int. Rept. PEP/88.5.

51. **WHO, W. H. O. (1973).** Trace elements in human nutrition: a report of a WHO Expert Committee. Geneva, WHO Technical Report Series 532:70.

52. **Williams, D. M., Lee, GERI., Cartwright, GET. (1973).** "Mitochondrial iron metabolism." Fed. Proc., Fed. Am. Soc. Exp. Biol. 32, pp. 924.

53. **Βούρδιας, Ε. (2000).** Εξυγίανση εδαφών και υπογείων από επικίνδυνα απόβλητα. Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη.

54.**Γκέκας, Β., Φραντζεσκάκη Ν., Κατσίβελα Ε. (2002).** Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών – Επικίνδυνων Αποβλήτων, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.

55. **Ιωάννου, Ι. Δ. (2001).** Μελέτη της προσρόφησης βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων στα ιζήματα του Θερμαϊκού Κόλπου, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

56. **Καλδέρης, Δ. (2003).** Ρύπανση Εδαφών: Ένα πρόβλημα του δυτικού κόσμου χτυπάει την ελληνική πόρτα, Περιοδικό Χημικά Χρονικά, Γενική Έκδοση, Τεύχος 11, Τόμος 35.

57. **Καλογεράκης, Ν. (2003).** Σημειώσεις στο Μάθημα «Βιολογική Εξυγίανση Περιβάλλοντος (Τεχνική Βιο-απορρύπανσης Περιβάλλοντος)», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

58. **Καρεφυλάκης, Θ. (1999).** Ρύπανση των υπογείων νερών και των εδαφών περιοχής Λαυρίου από βαρέα μέταλλα, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

59. **Κασιάρης, Κ. Χρ. (1976).** Ανόργανος Χημεία, Αμέταλλα, Μέταλλα, Τόμος 2, Αθήνα, σελ 158.

60. **Κοκκινάκη, Α. (2005).** Κατανομή και Κινητικότητα του Χαλκού σε εδάφη Θερμοκηπίων, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

61.**Κομνίτσας, Κ. (2005).** Τεχνολογίες Προστασίας και Αποκατάστασης Περιβάλλοντος, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

62. **Κομνίτσας, Κ., Ξενίδης, Α. (2001).** Όξινη Απορροή Μεταλλείων. Δημιουργία – Επιπτώσεις και Τεχνικές Αντιμετώπισης σε Μεταλλεία Μικτών Θειούχων. Τεχνικά. Χρονικά, 1&2 : 19-36.

63.**Οικονομόπουλος, Α. Π. (2001).** Ρύπανση και έλεγχος ρύπανσης νερών, Πρόχειρες Πανεπιστημιακές Σημειώσεις. Χανιά

64.**Παπαμεντζελοπούλου, Α. (2005).** Αξιολόγηση Πρότυπων Δοκιμών Προσδιορισμού Επικινδυνότητας και Σταθεροποίησης Αποβλήτων, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

65. **Παπαφιλιππάκη, Α. (2004).** Αποκατάσταση εδαφών επιβαρυμένων με μόλυβδο. Καινοτόμες τεχνολογίες - κριτήρια επιλογής - ανάλυση δαπανών, Μεταπτυχιακή

Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

66. **Πεντάρη, Δ., Περδικάτσης, Β. (2008).** Εργαστηριακές Ασκήσεις Γεωχημείας.

67. **Περδικάτσης, Β. (2006).** Αναλυτική Περιβαλλοντική Γεωχημεία, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

68. **Περυσινάκη, Α. (2004).** Απομάκρυνση Φωσφορούχου Ψευδαργύρου ($Zn_3P_2$) από Ρυπασμένα Εδάφη με τη μέθοδο της Ηλεκτροαπόπλυσης, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

70. **Πολυράκης, Γ. (2002).** Σημειώσεις Περιβαλλοντικής Γεωργίας στα πλαίσια του μαθήματος Ποιότητα και Τεχνολογία Τροφίμων, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, ΤΕΙ Αθηνών, Αθήνα.

71. **Τύπου, Ι. (2001).** Μελέτη των υδατοδιαλυτών βαρέων και τοξικών μετάλλων σε αναπλασθέντα και καλλιεργούμενα εδάφη των ανθρακωρυχείων της ευρύτερης περιοχής Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου. Επίδραση στους καρπούς, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

72. **Χαϊντούτη, Κ. (1999).** Γένεση Ταξινόμηση Εδαφών. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

73. **Χρηστίδης, Γ. (2001).** Κοιτασματολογία Ι, Γενικές Αρχές – Μεταλλικά Ορυκτά, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

**WEB SITE REFERENCES**

**1) www.epa.gov**
**2) www.europa.eu.int**
**3) www.who.org**
**4) www.copper.org**

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

## ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (ΦΑ.Α.Α)

### Αρχή της μεθόδου

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ανήκει στις οπτικές μεθόδους ενόργανης ανάλυσης. Η ιδιότητα που μετράται είναι η απορροφούμενη ακτινοβολία από τα ελεύθερα και στη θεμελιώδη κατάσταση ευρισκόμενα άτομα του υπό προσδιορισμού στοιχείου. Η μέθοδος θεμελιώθηκε το 1955 και χρησιμοποιείται ευρέως στον ποσοτικό προσδιορισμό πολλών μεταλλοϊόντων.

Κατά τον προσδιορισμό με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης πραγματοποιούνται δύο διαδικασίες. Αρχικά ατομοποιείται το υπό εξέταση στοιχείο και ακολουθεί διέγερση των παραγόμενων ατόμων. Η διέγερση επιτυγχάνεται με απορρόφηση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, που αντιστοιχεί στην απαιτούμενη ενέργεια για μια ηλεκτρονική μετάπτωση από την θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη. Όταν ακτινοβολία αυτού του μήκους κύματος διέλθει μέσα από τα άτομα του μεταλλοιόντος, μέρος της απορροφάται ενώ τα άτομα διεγείρονται.

Η παρατηρούμενη απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος και ακολουθεί τον νόμο των Lambert – Beer:

$$A = \log Po / P = - \log T = \varepsilon bc$$

όπου:
A = απορρόφηση
Po = ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
P = ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας
T = διαπερατότητα
ε = μοριακή απορροφητικότητα (σταθερά αναλογίας)
b = απόσταση μέσα στο διάλυμα που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας
c = συγκέντρωση

Το στάδιο της ατομοποίησης είναι το σημαντικότερο και η διαδικασία που ακολουθείται έχει σημαντικές επιπτώσεις στην ακρίβεια και την ευαισθησία της μεθόδου. Ανάλογα με το μέσο ατομοποίησης, η μέθοδος διακρίνεται σε τέσσερις κατηγορίες:

1. Την Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (ΦΑ.Α.Α.Φ) κατά την οποία η ατομοποίηση γίνεται με φλόγα
2. την Ηλεκτροθερμική Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Η.ΦΑ.Α.Α.) στην οποία χρησιμοποιείται ειδικός κλίβανος από γραφίτη που θερμαίνεται ηλεκτρικά
3. την Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης Υδριδίων (ΦΑ.Α.Α.Υ) στην οποία αρχικά τα ιόντα του μετάλλου ανάγονται προς πτητικά υδρίδια, μεταφέρονται στο χώρο θέρμανσης, διασπώνται και μετράται η παρατηρούμενη απορρόφηση και
4. την τεχνική της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης Ψυχρών Ατμών (ΦΑ.Α.Α.Ψ.Α.) που εφαρμόζεται στον προσδιορισμό του Hg και στηρίζεται στην αναγωγή των ιόντων προς το μέταλλο που στην θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι πτητικό και μεταφέρεται στο χώρο οπού μετράται η παρατηρούμενη απορρόφηση.

Οι δυο τελευταίες τεχνικές παρέχουν την δυνατότητα προσδιορισμού Hg και στοιχείων, που σχηματίζουν υδρίδια, με πολύ καλή ευαισθησία. Οι δυο πρώτες όμως είναι εκείνες που χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερη κλίμακα. Η ΦΑ.Α.Α.Φ χρησιμοποιήθηκε πάρα πολύ στις δεκαετίες του 60 και 70 και παρά το γεγονός ότι σήμερα έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι που παρέχουν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης για πολλά στοιχεία, χρησιμοποιείται ευρύτατα για προσδιορισμούς ρουτίνας. Η ΦΑ.Α.Α.Α χρησιμοποιείται επίσης ευρύτατα και παρέχει τα χαμηλότερα γνωστά όρια ανίχνευσης για ένα μεγάλο αριθμό στοιχείων (Πεντάρη 1998).

**Χημικές αναλύσεις (ΦΑ.Α.Α)**

Χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα δείγματα και προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων: Cu, Zn, Pb και Cd.

## ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ(X-Ray Difraction analysis) προσδιορίζονται οι γωνίες και οι εντάσεις των ανακλάσεων των ακτίνων Χ πάνω στα πλεγματικά επίπεδα των κρυστάλλων των διαφόρων ορυκτών. Τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτίνων Χ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της δομής των κρυσταλλικών ουσιών

Βασικές μονάδες περιθλασιμέτρου ακτίνων :

- Μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης.
- Λυχνία ακτίνων Χ.
- Γωνιόμετρο.
- Απαριθμητής ακτίνων Χ.
- Ηλεκτρική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων.
- Μικροϋπολογιστής καθοδήγησης του συστήματος και αξιολόγησης των δεδομένων.

Οι προσπίπτουσες ακτίνες Χ διαπερνούν έναν μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων, οπότε λαμβάνεται ένας αριθμός πολλών και παράλληλων ανακλώμενων ακτίνων. Η απόσταση μεταξύ των ανακλώμενων αυτών ακτίνων είναι ανάλογη της απόστασης d μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων του κρυστάλλου και της γωνίας πρόσπτωσης θ. Αν λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων Χ και n η τάξη της ανάκλασης, τότε για κάθε ορυκτό ισχύει η σχέση του Bragg, όπου:

$n*\lambda = 2d\ \eta\mu\theta$

Το περιθλασίμετρο XRD καταγράφει υπό μορφή ακτινογραφήματος την ένταση των ανακλώμενων ακτίνων για κάθε συγκεκριμένη γωνία και για ορισμένο φάσμα γωνιών.

Προκειμένου να αναλυθεί ένα ορυκτό με XRD πρέπει να περιέχεται στο δείγμα σε ποσοστό 2% ή και μεγαλύτερο. Πρέπει να τονιστεί ότι σε περίπτωση που το δείγμα περιέχει αργιλικά ορυκτά, αυτά δεν ανιχνεύονται εύκολα με το περιθλασίμετρο καθώς παρουσιάζονται στα φασματογραφήματα ως θόρυβος. Η ανίχνευση αυτών των ορυκτών γίνεται σε κλάσματα του ορυκτού (μεταξύ 2μ και 63μ) και περιθλασιμετρία μόνο στα κλάσματα αυτά.