



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ANNA A. ΛΙΤΣΙΟΥ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΧΡΗΣΗ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ
ΑΣΤΙΚΩΝ ΕΛΑΦΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ 'ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ
ΓΕΩΛΟΓΙΑ',
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: 'ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ - ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ'*

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2023





ANNA A. ΛΙΤΣΙΟΥ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

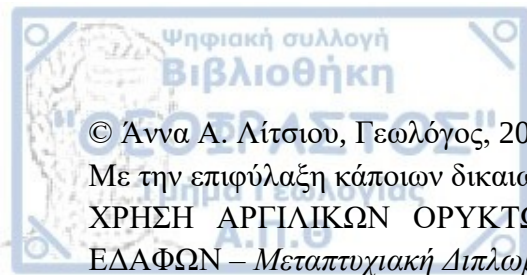
ΧΡΗΣΗ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ
ΕΔΑΦΩΝ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών
‘Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία’, Κατεύθυνση ‘Ορυκτοί Πόροι - Περιβάλλον’

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 24/10/2023

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής Νικόλαος Καντηράνης, Επιβλέπων
Καθηγήτρια Λαμπρινή Παπαδοπούλου, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής
ΕΔΙΠ Δημήτριος Βογιατζής, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής



© Άννα Α. Λίτσιου, Γεωλόγος, 2023

Με την επιφύλαξη κάποιων δικαιωμάτων

ΧΡΗΣΗ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ
ΕΔΑΦΩΝ – *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία*

Το έργο παρέχεται υπό τους όρους Creative Commons CC BY-NC-SA 4.0.

© Anna A. Litsiou, Geologist, 2023

Some rights reserved.

USE OF CLAY MINERALS FOR THE SANITIZATION OF POLLUTED URBAN SOILS –
Master Thesis

The work is provided under the terms of Creative Commons CC BY-NC-SA 4.0.

Citation:

Λίτσιου Α.Α., 2023. – Χρήση αργιλικών ορυκτών για την εξυγίανση ρυπασμένων αστικών εδαφών. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 103 σελ.

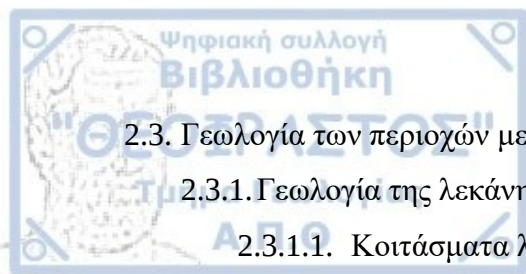
Litsiou A.A., 2023. – Use of clay minerals for the sanitization of polluted urban soils. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 103 pp.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

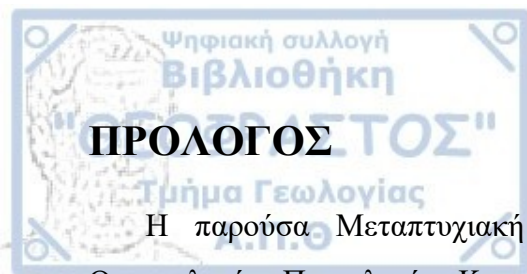


ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	i
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
1.1. Άργιλοι και αργιλικά ορυκτά	2
1.2. Γένεση των αργιλικών ορυκτών.....	2
1.3. Δομή και χημική σύσταση των αργιλικών ορυκτών	3
1.3.1. Τετραεδρικό φύλλο.....	3
1.3.2. Οκταεδρικό φύλλο	3
1.3.3. Ισόμορφη υποκατάσταση	4
1.4. Κατηγορίες των αργιλικών ορυκτών.....	5
1.4.1. Ομάδα του Σμεκτίτη	6
1.4.2. Ομάδα του Παλυγορσκήτη – Σεπιόλιθου	8
1.5. Ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών.....	10
1.5.1. Μέγεθος - σχήμα των κρυστάλλων και ειδική επιφάνεια.....	10
1.5.2. Ιοντοανταλλακτική ικανότητα	11
1.5.3. Ικανότητα προσρόφησης	12
1.5.4. Ηλεκτρικό φορτίο επιφάνειας.....	13
1.5.5. Ικανότητα ενυδάτωσης και διόγκωσης.....	13
1.5.6. Πλαστικότητα	14
1.5.7. Διασπορά-Θρόμβωση	15
1.5.8. Ρεολογικές ιδιότητες και θιξοτροπία	15
1.5.9. Άλλες ιδιότητες.....	16
1.6. Χρήσεις των αργιλικών ορυκτών	17
1.6.1. Χρήσεις των Σμεκτιτών	17
1.6.2. Χρήσεις του Παλυγορσκήτη.....	18
1.7. Έδαφος και συστατικά του εδάφους	19
1.7.1. Ρύπανση του εδάφους.....	20
1.8. Χρήση των αργιλικών ορυκτών στην προστασία του περιβάλλοντος.....	21
1.8.1. Βαρέα μέταλλα και άλλοι κατιοντικοί ρύποι.....	22
1.8.2. Εκλεκτικότητα των αργιλικών ορυκτών στα βαρέα μέταλλα	24
1.9. Σκοπός της εργασίας	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	27
2.1. Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής	27
2.2. Τεκτονική της ευρύτερης περιοχής	31



2.3. Γεωλογία των περιοχών μελέτης.....	32
2.3.1. Γεωλογία της λεκάνης της Πτολεμαΐδας	32
2.3.1.1. Κοιτάσματα λιγνιτών και ιπτάμενη τέφρα.....	34
2.3.1.2. Χαρακτηριστικά των εδαφών της περιοχής.....	35
2.3.2. Γεωλογία της λεκάνης των Βεντζίων	35
2.3.2.1. Κοιτάσματα Mg-Fe Σμεκτίτη και Παλυγορσκήτη.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	41
3.1. Δειγματοληψία και προετοιμασία μειγμάτων	41
3.2. Ορυκτολογική μελέτη των αρχικών υλικών	41
3.3. Χημική ανάλυση στερεών υλικών	43
3.4. Πειράματα έκπλυσης.....	44
3.4.1. Εκτέλεση πειραμάτων έκπλυσης	45
3.4.2. Χημική ανάλυση διαλυμάτων έκπλυσης	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	49
4.1. Ορυκτολογική ανάλυση των αρχικών υλικών	49
4.2. Χημική ανάλυση των στερεών υλικών	50
4.2.1. Κύρια στοιχεία	51
4.2.1.1. Αργιλικά ορυκτά	51
4.2.1.2. Εδάφη.....	53
4.2.2. Ιχνοστοιχεία	56
4.2.2.1. Αργιλικά ορυκτά	56
4.2.2.2. Εδάφη.....	58
4.3. Πειράματα έκπλυσης.....	61
4.3.1. Μείγματα σμεκτίτη (P1) και εδαφικού υλικού (Π3)	65
4.3.2. Μείγματα σμεκτίτη (P1) και εδαφικού υλικού (Π6)	68
4.3.3. Μείγματα παλυγορσκήτη (H1) και εδαφικού υλικού (Π3)	72
4.3.4. Μείγματα παλυγορσκήτη (H1) και εδαφικού υλικού (Π6)	75
4.3.5. Μείγματα παλυγορσκήτη (K1) και εδαφικού υλικού (Π3)	78
4.3.6. Μείγματα παλυγορσκήτη (K1) και εδαφικού υλικού (Π6)	82
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	87
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	91
ABSTRACT.....	93
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	95



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (ΜΔΕ) εκπονήθηκε στον τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, στα πλαίσια του κλάδου ειδίκευσης «Ορυκτοί πόροι-Περιβάλλον» του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία». Σκοπό της εργασίας αποτελεί η μελέτη της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης δειγμάτων αργιλικών ορυκτών και εδάφους, η εκτίμηση της ικανότητας απελευθέρωσης χημικών στοιχείων από τα εδάφη στο νερό και η αξιολόγηση της δυνατότητας δέσμευσης τους από τα αργιλικά ορυκτά, σε μείγματα με διαφορετικές αναλογίες αργιλικού ορυκτού-εδάφους. Τελικό στόχο αποτελεί η αξιολόγηση και η διερεύνηση των αργιλικών ορυκτών σχετικά με τη πιθανή χρήση τους στην εξυγίανση των ρυπασμένων αστικών εδαφών.

Πρώτα απ' όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. και επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας κ. Νικόλαο Καντηράνη, για την πρόταση και την ανάθεση του θέματος της ΜΔΕ και την καθοδήγηση του, τόσο κατά την εκπόνηση της εργασίας, όσο και κατά τη διάρκεια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Λαμπρινή Παπαδοπούλου, Καθηγήτρια του τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. και τον κ. Δημήτριο Βογιατζή, ΕΔΙΠ του τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ., μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής για τις πολύτιμες συμβουλές και τη καθοδήγηση τους.

Ακόμη, θα ήθελα να εκφράσω θερμές ευχαριστίες στη κ. Χριστίνα Μυτιγλάκη, Υποψήφια Διδάκτορα του τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. για την αδιάκοπη βοήθεια και καθοδήγηση της κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της ΜΔΕ, και τη κ. Κυριακή Καλαϊτζίδου, Διδάκτορα του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Α.Π.Θ. για τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια των χημικών αναλύσεων.

Ολοκληρώνοντας, θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτερες ευχαριστίες στην οικογένεια μου και τους δικούς μου ανθρώπους που στηρίζουν κάθε προσπάθεια που κάνω για τη πραγματοποίηση των στόχων μου.

Λίτσου Α. Άννα
Θεσσαλονίκη, Οκτώβριος 2023

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Αργίλοι και αργιλικά ορυκτά

Ο όρος άργιλος αποτελεί μια ασαφή έννοια καθώς χρησιμοποιείται με τρεις τρόπους, για να περιγράψει (Harvey and Murray, 2006):

- Μία ομάδα λεπτόκοκκων, ένυδρων φυλλοπυριτικών ορυκτών,
- Ένα πέτρωμα,
- Ένα μέγεθος κόκκων κλαστικού ιζηματογενούς υλικού ($<2\mu\text{m}$).

Σύμφωνα με την Κοινότητα Αργιλικών Ορυκτών (The Clay Minerals Society, 2019), η άργιλος είναι ένα φυσικώς εμφανιζόμενο υλικό που αποτελείται από λεπτόκοκκα ορυκτά, εμφανίζει πλαστικότητα με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας νερού και σκληραίνει όταν ξηραίνεται ή θερμαίνεται. Ενώ η άργιλος περιλαμβάνει συνήθως φυλλοπυριτικά ορυκτά, μπορεί να περιέχει και άλλα υλικά που μπορεί να επηρεάζουν ή να μην επηρεάζουν την πλαστικότητα και να σκληραίνουν όταν ξηρανθούν ή θερμανθούν.

Παλαιότερα, η άργιλος θεωρούνταν άμορφη λόγω του μικροσκοπικού μεγέθους των κόκκων της. Τα συστατικά της και η κρυσταλλική της σύνθεση έγιναν γνωστά μετά την ανακάλυψη των ακτινών Χ ως ορυκτοδιαγνωστικού μέσου. Σήμερα είναι γνωστό ότι η άργιλος αποτελείται από κρυσταλλικές ενώσεις, τα αργιλικά ορυκτά. Σύμφωνα με τον Grim (1968), τα ορυκτά που αποτελούν την άργιλο ονομάζονται αργιλικά ορυκτά. Αυτά είναι ένυδρα φυλλοπυριτικά ορυκτά που αποτελούνται κυρίως από Si^{4+} , Al^{3+} και νερό, με σημαντικές περιεκτικότητες σε ιόντα όπως το Mg^{2+} , το Na^{2+} και το Ca^{2+} . Τα αργιλικά ορυκτά είναι κυρίως κρυσταλλικά υλικά και δομούνται από την επανάληψη στρωμάτων δύο ή τριών πλεγμάτων κατιόντων σε φύλλα με τετραεδρική ή οκταεδρική διάταξη (Kumari and Mohan, 2021).

1.2. Γένεση των αργιλικών ορυκτών

Τα αργιλικά ορυκτά είναι χαρακτηριστικά των ένυδρων περιβαλλόντων στο επιφανειακό στρώμα του φλοιού της Γης. Προέρχονται από αποθέσεις ηφαιστειακών υλικών ή προκύπτουν από την υδροθερμική εξαλλοίωση των μητρικών πετρωμάτων και τις διεργασίες της αποσάθρωσης και της διαγένεσης (Hillier, 1978, Galán, 2006). Η διεργασία με την οποία δημιουργούνται επηρεάζει σημαντικά τον βαθμό κρυσταλλικότητας και την καθαρότητα τους, ενώ οι φυσικοχημικές συνθήκες κατά το σχηματισμό τους και το αρχικό υλικό επηρεάζουν τα διάφορα είδη τους. (Harvey and Murray, 2006). Τα αργιλικά ορυκτά μπορεί να σχηματίζονται *in situ*, οπότε είναι αυθιγενετικά, να προκύπτουν δευτερογενώς μέσω της εξαλλοίωσης άλλων υλικών ή να μεταφέρονται από τα μητρικά πετρώματα και ιζήματα και να διατηρούνται (Hillier, 1978, Galán, 2006). Τα αυθιγενετικά

αργιλικά ορυκτά σχηματίζονται από την απευθείας κρυστάλλωση από ένα διάλυμα ή από την κρυστάλλωση του ηφαιστειακού γυαλιού. Η εξαλλοίωση ως τρόπος σχηματισμού των αργιλικών ορυκτών αντιπροσωπεύει τον σχηματισμό κατά τον οποίο κάποια χημικά στοιχεία διατηρούνται από το μητρικό υλικό (συνήθως κάποιο άλλο αργιλικό ορυκτό) ενώ κάποια άλλα προστίθενται από κάποιο διάλυμα (Galán, 2006). Το είδος του ορυκτού που σχηματίζεται μέσω της αποσάθρωσης των μητρικών υλικών εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες όπως το κλίμα, η απορροή, η τοπογραφία, το μητρικό υλικό και ο χρόνος (Hillier, 1978).

1.3. Δομή και χημική σύσταση των αργιλικών ορυκτών

Η κρυσταλλική δομή των φυλλοπυριτικών αργιλικών ορυκτών δημιουργείται με τη συμμετρική διάταξη ατόμων και ιόντων στο χώρο σχηματίζοντας πλέγματα κατιόντων σε τετράεδρα και οκτάεδρα τα οποία αναπτύσσονται στις δυο διαστάσεις, δημιουργώντας τα τετραεδρικά και τα οκταεδρικά φύλλα αντίστοιχα (Harvey and Murray, 2006). Ο σχηματισμός των φυλλοπυριτικών ορυκτών απαιτεί το συνδυασμό ενός ή δύο, αναλόγως του ορυκτού, τετραεδρικών φύλλων με ένα οκταεδρικό, δημιουργώντας φυλλόμορφες, σανιδόμορφες, ινόμορφες δομές ή μορφές κενού σωλήνα (Christidis, 2011, Kumari and Mohan, 2021).

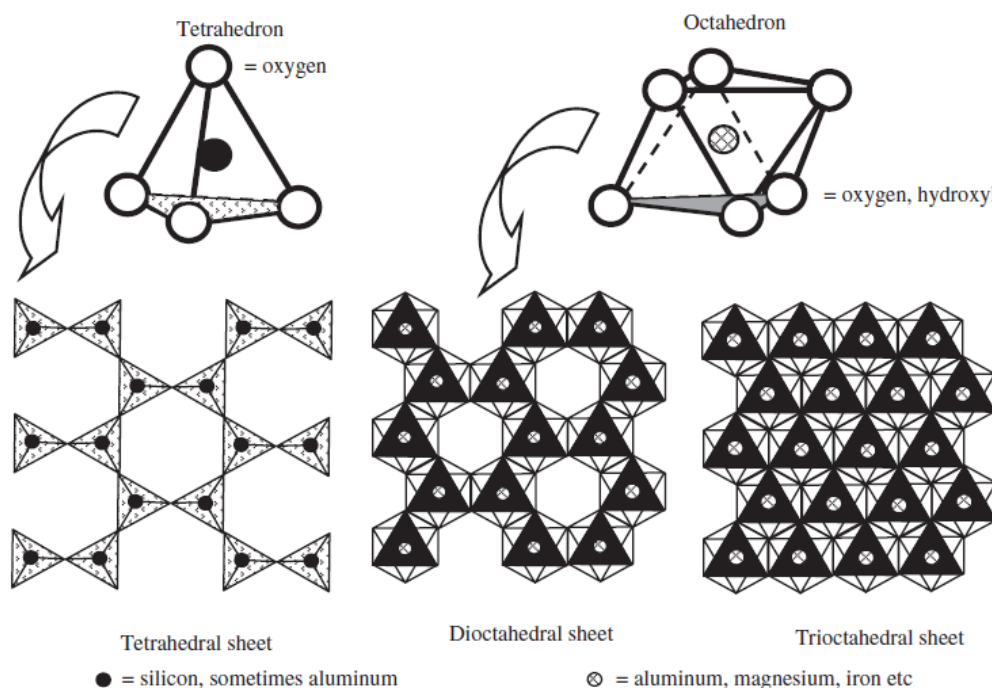
1.3.1. Τετραεδρικό φύλλο

Τα τετράεδρα αποτελούνται από ένα κεντρικό κατιόν, κυρίως Si^{4+} (ή Al^{3+} ή Fe^{3+}), που ισαπέχει από τέσσερα άτομα οξυγόνου ή ομάδες υδροξυλίου, δομή γνωστή και ως τετράεδρο πυριτίου (Εικ. 1.1). Τα τετράεδρα διατάσσονται στο χώρο σχηματίζοντας εξαγωνικές επαναλαμβανόμενες δομές που αποτελούν το τετραεδρικό φύλλο. Το τετραεδρικό φύλλο σχηματίζεται όταν τα τρία οξυγόνα της βάσης ενός τετραέδρου ενώνονται με τα οξυγόνα της βάσης του κοντινότερου τετραέδρου σχηματίζοντας μια δομή που επαναλαμβάνεται στο χώρο στις δύο διαστάσεις, ενώ το τέταρτο οξυγόνο στην κορυφή του τετραέδρου παρέχει σύνδεση με το οκταεδρικό φύλλο (Hillier, 1978, Kumari and Mohan, 2021).

1.3.2. Οκταεδρικό φύλλο

Τα οκτάεδρα αποτελούνται από ένα κεντρικό κατιόν, κυρίως Al^{3+} ή Mg^{2+} (ή Fe^{2+} ή Fe^{3+}) που περιτριγυρίζεται από έξι άτομα οξυγόνου ή υδροξυλίου. Τα οκταεδρικά φύλλα αποτελούνται από δύο παράλληλες επιφάνειες στενά συνδεδεμένων οξυγόνων ή υδροξυλίων, ενώ στο κέντρο εντοπίζεται το κεντρικό κατιόν (Εικ. 1.1). Σχηματίζονται με κοινή συνεισφορά των οξυγόνων ή των υδροξυλίων ανάμεσα στα διπλανά οκτάεδρα σε καθεμία από τις παράλληλες επιφάνειες. Με βάση τη στοιχειομετρία και με στόχο την επίτευξη χημικής ουδετερότητας ανάμεσα στα φύλλα, η μικρότερη δομή που μπορεί να σχηματιστεί αποτελείται από τρία οκτάεδρα. Όταν και οι τρεις

οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από δισθενή κατιόντα (Mg^{2+} , Fe^{2+}) το οκταεδρικό φύλλο ονομάζεται τριοκταεδρικό, ενώ όταν καταλαμβάνονται μόνο οι δύο θέσεις από τρισθενή κατιόντα (Al^{3+} , Fe^{3+}), το οκταεδρικό φύλλο ονομάζεται διοκταεδρικό (Εικ. 1.1) (Christidis, 2011).



Εικόνα 1.1. Σχηματική απεικόνιση των τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων των αργιλικών ορυκτών (Hillier, 1978).

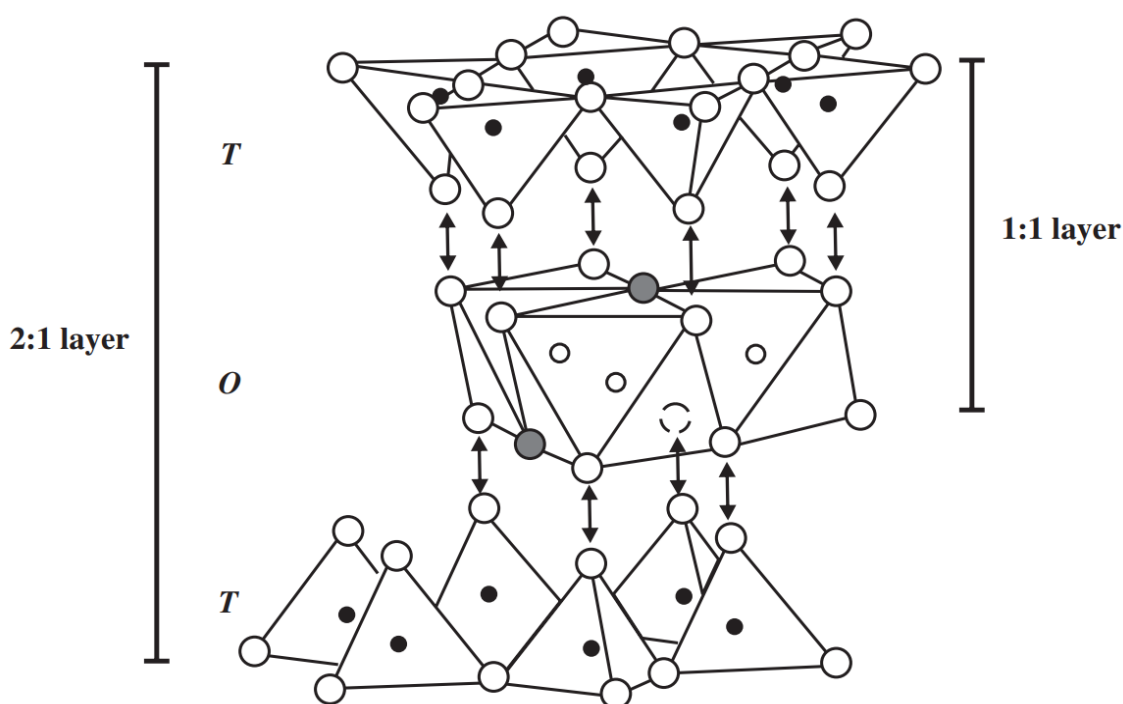
1.3.3. Ισόμορφη υποκατάσταση

Συχνά λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ισόμορφης υποκατάστασης των κεντρικών κατιόντων των τετραέδρων και των οκταέδρων από άλλα κατιόντα (Kumari and Mohan, 2021). Ως ισόμορφη υποκατάσταση ορίζεται η διαδικασία κατά την οποία ένα κατιόν υποκαθιστά κάποιο άλλο παρόμοιας ιοντικής ακτίνας, χωρίς αλλαγή της κρυσταλλικής δομής του ορυκτού. Η υποκατάσταση μπορεί να είναι μερική ή ολική, οδηγώντας στο σχηματισμό ορυκτών με διαφορετική χημική σύσταση και ιδιότητες. Οι κυριότερες υποκαταστάσεις που παρατηρούνται είναι η υποκατάσταση του Si^{4+} από Al^{3+} ή Fe^{3+} στο κέντρο του τετραέδρου, και του Al^{3+} από Mg^{2+} , Fe^{2+} ή Fe^{3+} (πολλές φορές και από Li^{+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} και Ti^{4+}) στο κέντρο του οκταέδρου (Brigatti et al., 2006). Ο κενός χώρος ανάμεσα στα φύλλα τετραέδρου-οκταέδρου καταλαμβάνεται από μόρια νερού ή κατιόντα με στόχο την επίτευξη χημικής ουδετερότητας, αφού η ισόμορφη υποκατάσταση στο εσωτερικό των φύλλων δημιουργεί αρνητικό φορτίο (Hillier, 1978, Huggett, 2006, Christidis, 2011, Kumari and Mohan, 2021).

1.4. Κατηγορίες των αργιλικών ορυκτών

Ο τρόπος με τον οποίο τα τετραεδρικά και τα οκταεδρικά φύλλα διατάσσονται στο χώρο και δημιουργούν στοιβάδες και οι συνδυασμοί που δημιουργούνται μεταξύ τους, αντανakλούν στις ιδιότητες και κατά συνέπεια στις χρήσεις των αργιλικών ορυκτών. Με βάση τον αριθμό και την διάταξη των τετραεδρικών (T) και οκταεδρικών (O) φύλλων στις στοιβάδες, τα αργιλικά ορυκτά κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες (Εικ. 1.2) (Kumari and Mohan, 2021):

- **Ορυκτά δομής 1:1 (ή T-O)** τα οποία σχηματίζονται από την εναλλαγή ενός τετραεδρικού και ενός οκταεδρικού φύλλου κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα c.
- **Ορυκτά δομής 2:1 (ή T-O-T)** που σχηματίζονται από ένα οκταεδρικό φύλλο που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα με ανάπτυξη κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα c.



Εικόνα 1.2. Σχηματική απεικόνιση της δομής των τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων των αργιλικών ορυκτών δομής 1:1 και 2:1. Με μεγάλους λευκούς κύκλους απεικονίζεται το οξυγόνο, με μεγάλους γκρι κύκλους το υδροξύλιο, με μικρούς λευκούς κύκλους τα ιόντα στο οκταεδρικό φύλλο και με μαύρους μικρούς κύκλους τα ιόντα στο τετραεδρικό φύλλο (Christidis, 2011).

Έτσι, με βάση τη δομή τους, οι κυριότερες ομάδες αργιλικών ορυκτών είναι (Moore and Reynolds, 1997):

1. Η ομάδα του Καολίνη - Σερπεντίνη
2. Η ομάδα του Ιλλίτη
3. Η ομάδα του Σμεκτίτη
4. Η ομάδα του Βερμικουλίτη
5. Η ομάδα του Παλυγορσκήτη – Σεπιόλιθου

Οι πολλαπλές και σημαντικές ιδιότητες τους, καθιστούν τις αργίλους μια από τις σημαντικότερες ομάδες βιομηχανικών ορυκτών. Με βάση τις ιδιότητες και τις χρήσεις τους, οι αργίλοι κατατάσσονται (Παπαδημητρίου, 2020, Murray, 2007):

1. Στην ομάδα του Μπεντονίτη
2. Στην ομάδα της κοινής αργίλου
3. Στην ομάδα των Ορμιτών
4. Στην ομάδα του Καολίνη

1.4.1. Ομάδα του Σμεκτίτη

Η ομάδα του σμεκτίτη περιλαμβάνει τις διοκταεδρικές δομές του μοντμοριλονίτη, του βεϊδελίτη και του νοτρονίτη και τις τριοκταεδρικές δομές του εκτορίτη και του σαπωνίτη. Τα ορυκτά αυτά είναι δομής 2:1 και οι στοιβάδες τους αποτελούνται από δύο τετραεδρικά φύλλα ανάμεσα στα οποία βρίσκεται ένα οκταεδρικό (Εικ. 1.3). Οι σμεκτίτες παρουσιάζουν δομή παρόμοια με αυτή των ιλλιτών, με κυριότερη διαφορά τους ασθενέστερους δεσμούς Van der Waals ανάμεσα στις στοιβάδες, σε σχέση με τους ιοντικούς δεσμούς στους ιλλίτες, με αποτέλεσμα την εισχώρηση μορίων νερού ή κατιόντων στον ενδοστοιβαδικό χώρο, με κυριότερα το Na^+ , το K^+ , το Ca^{2+} , το Mg^{2+} και το Li^{2+} (Millot, 1970, Brigatti et al., 2006, Murray, 2007). Ο θεωρητικός χημικός τύπος των σμεκτιτών είναι:

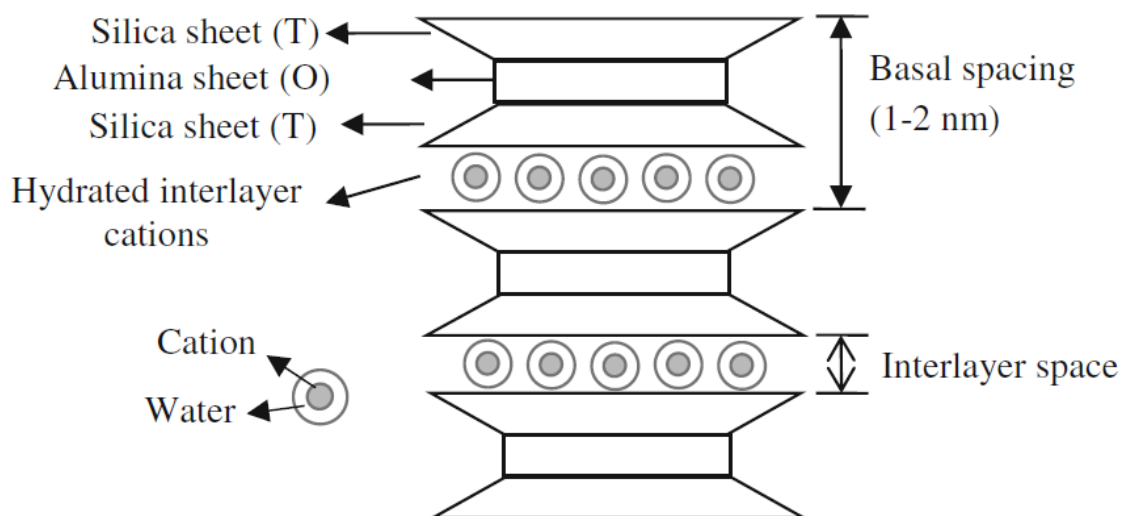


Όπου n τα μόρια νερού που εντοπίζονται στο χώρο ανάμεσα στις στοιβάδες. Η χημική τους σύσταση (χωρίς να υπολογίζονται τα κατιόντα στον ενδοστοιβαδικό χώρο) είναι SiO_2 , 66,7% κ.β., Al_2O_3 , 28,3% κ.β. και H_2O , 5% κ.β. (Murray, 2007). Παρόλα αυτά, στους σμεκτίτες παρατηρείται συχνά το φαινόμενο της ισόμορφης υποκατάστασης. Στο τετραεδρικό φύλλο λαμβάνει χώρα

Πίνακας 1.1. Ο θεωρητικός χημικός τύπος των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη (Παπαδημητρίου, 2020, Mindat.org, n.d.).

Διοκταεδρικοί σμεκτίτες	
Μοντμοριλονίτης	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Νοτρονίτης	$\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Βεϊδελίτης	$(\text{Ca}_{0.5}, \text{Na})_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Τριοκταεδρικοί σμεκτίτες	
Σαπωνίτης	$\text{Ca}_{0.25}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Εκτορίτης	$\text{Na}_{0.3}(\text{Mg}, \text{Li})_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$
*όπου n ο αριθμός των μορίων νερού στον ενδοστοιβαδικό χώρο	

υποκατάσταση του Si από Al σε ποσοστό που φτάνει μέχρι και το 15% κ.β., ενώ στο οκταεδρικό φύλλο το Al υποκαθίσταται από Mg και Fe. Η υποκατάσταση ιόντων προκαλεί αρνητικό φορτίο της τάξεως του 0,2-0,6 στο τετραεδρικό (βειδελίτης, νοτρονίτης) ή το οκταεδρικό φύλλο (μοντμοριλονίτης, σαπωνίτης, εκτορίτης) (Weaver, 1989, Huggett, 2006, Brigatti et al., 2006). Τα κατιόντα στο οκταεδρικό φύλλο καθορίζουν το είδος του ορυκτού που σχηματίζεται. Όταν οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από Al, σχηματίζεται ο βειδελίτης, όταν καταλαμβάνονται από Mg, σχηματίζεται ο σαπωνίτης, όταν καταλαμβάνονται από Fe, το ορυκτό που σχηματίζεται είναι ο νοτρονίτης και όταν καταλαμβάνονται από Mg^{2+} και Li^{2+} σχηματίζεται ένα σχετικά σπάνιο αργιλικό ορυκτό, ο εκτορίτης (Huggett, 2006). Επιπλέον, το είδος του ορυκτού καθορίζεται και από τα ιόντα που εντοπίζονται στον ενδοστοιβαδικό χώρο. Ο νατριούχος μοντμοριλονίτης σχηματίζεται όταν στον ενδοστοιβαδικό χώρο το κύριο κατιόν είναι το Na ενώ εντοπίζεται και ένα στρώμα νερού, με την απόσταση που καλύπτει ένα στρώμα T-O-T μαζί με τον ενδοστοιβαδικό χώρο (basal spacing, Εικ. 1.3) να ισούται με 12.2 Å. Ο ασβεστούχος μοντμοριλονίτης, που είναι και ο πιο συχνά εμφανιζόμενος σμεκτίτης, σχηματίζεται όταν το κύριο κατιόν είναι το Ca, εντοπίζονται δύο στρώματα νερού και η απόσταση που καλύπτει ένα στρώμα T-O-T και ο ενδοστοιβαδικός χώρος ισούται με 14.2 Å (Murray, 2007).



Εικόνα 1.3. Η δομή των 2:1 αργιλικών ορυκτών συμπεριλαμβανομένου του ενδοστοιβαδικού χώρου, σε δύο διαστάσεις (Tan et al., 2014)

Η παρουσία ανταλλάξιμων κατιόντων και μορίων νερού μεταξύ των στοιβάδων είναι τα χαρακτηριστικά που προσδίδουν στους σμεκτίτες κάποιες από τις σημαντικότερες ιδιότητες τους και τους κατατάσσουν ανάμεσα στα πιο χρησιμοποιούμενα αργιλικά ορυκτά. Οι σμεκτίτες είναι μαλακά, λεπτόκοκκα και διογκούμενα ορυκτά που σχηματίζονται στα εδάφη ή στα ιζήματα λόγω αποσάθρωσης, διαγένεσης ή υδροθερμικής εξαλλοίωσης. Ενδεικτικά, ο μοντμοριλονίτης έχει σκληρότητα 1-2 στην κλίμακα Mohs και ο νοτρονίτης με τον σαπωνίτη 1,5-2 (Brigatti et al., 2006).

Σχηματίζονται από μητρικά υλικά όπως το ηφαιστειακό γυαλί, οι άστριοι και οι μαρμαρυγίες, σε μια ποικιλία περιβαλλόντων (θαλάσσιο, λιμναίο περιβάλλον κλπ.) με κυριότερη προϋπόθεση η χημική αποσάθρωση να μην είναι πολύ έντονη, ενώ ο νοτρονίτης και ο σαπωνίτης προέρχονται από την εξαλλοίωση βασαλτικών πετρωμάτων (Weaver, 1989, Harben, 2002).

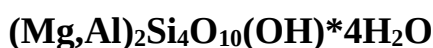
Ο μπεντονίτης είναι η πιο διαδεδομένη άργιλος ως βιομηχανικό πέτρωμα. Σύμφωνα με τον Grim (1973), ο μπεντονίτης είναι ένα πέτρωμα που αποτελείται από ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, ανεξαρτήτως του τρόπου γένεσης ή της εμφάνισής του, αν και σήμερα είναι κοινώς αποδεκτό ότι ο μπεντονίτης σχηματίζεται από τον εξαλλοίωση ηφαιστειακών πετρωμάτων ρυολιθικής ή δακτιτικής σύστασης παρουσία νερού μέσω της απόθεσης ηφαιστειακής στάχτης σε θάλασσες και λίμνες, από την αποσάθρωση των ηφαιστειακών τόφφων ή μέσω χημικής καταβύθισης στις αλκαλικές ηπειρωτικές λεκάνες, όπου είναι αυθιγενετικός (Harben, 2002, Brigatti et al., 2006, Eisenhour and Reisch, 2006). Αποτελείται κυρίως από νατριούχο ή ασβεστούχο μοντμοριλονίτη. Συχνά εντοπίζονται και άλλα ορυκτά στη σύσταση του όπως άστριοι, βιοτίτης, χαλαζίας, απατίτης, ζεόλιθοι κ.α. που προέρχονται από το μητρικό υλικό, τα οποία σπάνια υπερβαίνουν το 10% του όγκου του πετρώματος, ενώ μπορεί να εντοπίζονται και τμήματα αναλλοίωτου ηφαιστειακού γυαλιού (Harben, 2002).

1.4.2. Ομάδα του Παλυγορσκήτη – Σεπιόλιθου

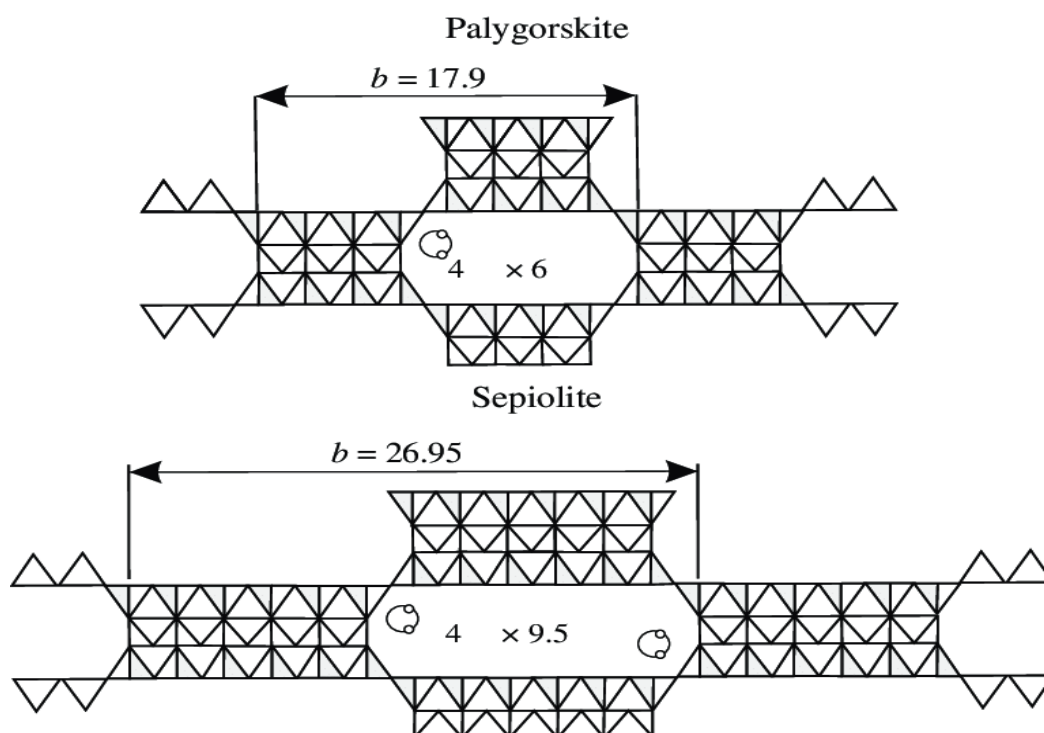
Η ομάδα του παλυγορσκήτη-σεπιόλιθου περιλαμβάνει τον παλυγορσκήτη ή ατταπουλγίτη και τον σεπιόλιθο. Τα ορυκτά της ομάδας αυτής παλαιότερα αναφερόταν και ως ορμίτες όμως η ονομασία αυτή δεν χρησιμοποιείται πλέον επίσημα. Ο παλυγορσκήτης είναι ένυδρο φυλλοπηριτικό ορυκτό δομής 2:1, όμως διαφέρει από τα υπόλοιπα ορυκτά αυτής της δομής καθώς σχηματίζει μορφές «αλυσίδας» (Haden and Schwint, 1967, Koukakis et al., 2016). Τα οξυγόνα βάσης στο τετραεδρικό φύλλο σχηματίζουν μια επιφάνεια, όμως τα οξυγόνα κορυφής δεν έχουν όλα την ίδια φορά όπως στα υπόλοιπα αργιλικά ορυκτά καθώς η φορά τους εναλλάσσεται (Εικ. 1.4). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα οκταεδρικά φύλλα να συνδέονται περιοδικά με τα τετραεδρικά, έτσι ώστε τα οκταεδρικά φύλλα να έχουν συνεχή ανάπτυξη μόνο σε μία διάσταση και τα τετραεδρικά να διαιρούνται σε λωρίδες λόγω της περιοδικής αναστροφής των τετράεδρων η οποία οδηγεί στο σχηματισμό καναλιών στον κενό χώρο (Koukakis et al., 2016).

Στον παλυγορσκήτη το μέγεθος των καναλιών είναι ίσο με 4-6 Å και στον σεπιόλιθο με 4-9,5 Å, ενώ η απόσταση που καλύπτει ένα στρώμα T-O-T μαζί με τα κανάλια τους (basal spacing, Εικ. 1.3) είναι 18 Å και 27 Å αντίστοιχα (Murray, 2007, The Clay Minerals Society, 2019). Ο σεπιόλιθος είναι τριοκταεδρικός ενώ ο παλυγορσκήτης θεωρείται μια ενδιάμεση μορφή μεταξύ τριοκταεδρικού και διοκταεδρικού (Bergaya and Lagaly, 2006).

Στα τετραεδρικά φύλλα του παλυγορσκήτη το Si υποκαθίσταται από Al σε ποσοστό παρόμοιο με αυτό των σμεκτιτών, ενώ το Al του οκταεδρικού φύλλου υποκαθίσταται μερικώς από Mg σε μεγαλύτερο ποσοστό απ' ό,τι στον μοντμοριλονίτη και από Fe στα ίδια περίπου επίπεδα (Weaver, 1989, Harben, 2002). Επιπλέον, στο οκταεδρικό φύλλο του παλυγορσκήτη μπορεί να εμφανίζονται και Na ή Mn (Huggett, 2006). Στα ορυκτά της ομάδας αυτής εντοπίζονται δύο είδη νερού, το ζεολιθικό που βρίσκεται στα κανάλια και το κρυσταλλικό που είναι συνδεδεμένο στις άκρες των οκταεδρικών φύλλων, ενώ συχνά περιέχονται και ανταλλάξιμα κατιόντα (Brigatti et al., 2006, Murray, 2007). Ο θεωρητικός χημικός τύπος του παλυγορσκήτη είναι ο ακόλουθος (Murray, 2007):



Τα ορυκτά της ομάδας αυτής σχηματίζουν επιμήκεις κρυστάλλους με τη μορφή ινών, μήκους 10-30 nm και είναι μαλακά ορυκτά με σκληρότητα 2-2,5 στη κλίμακα Mohs (Murray, 2007, Mindat.org, n.d.). Η επιμήκης δομή και η ύπαρξη καναλιών είναι οι ιδιότητες που προσδίδουν στα ορυκτά αυτά τις σημαντικές ιδιότητες τους και καθορίζουν τις χρήσεις τους (Murray and Zhou, 2006). Σχηματίζονται σε ποικίλα περιβάλλοντα όπως λιμναία και ρηχής θάλασσας, στα εδάφη κυρίως στα Μεσογειακά κλίματα μέσω αποσάθρωσης σερπεντινιτών και μαγνησίτη, και μέσω διαγένεσης. Μπορούν επίσης να σχηματιστούν στους ωκεανούς ως αποτέλεσμα της υδροθερμικής εξαλλοίωσης βασαλτικών πετρωμάτων (Harben, 2002).



Εικόνα 1.4. Σχηματική απεικόνιση της δομής του παλυγορσκήτη (πάνω) και του σεπιόλιθου (κάτω) (Murray, 2007, Christidis, 2011).

1.5.Ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών

Τα αργιλικά ορυκτά εμφανίζουν κάποια φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τα οποία καθορίζουν τις ποικίλες εφαρμογές τους, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι είναι υλικά χαμηλού κόστους, μη τοξικά, εύκολα διαθέσιμα και ευρέως διαδεδομένα. Μάλιστα θεωρείται ότι κοιτάσματα ενός τουλάχιστον αργιλικού ορυκτού εντοπίζονται σχεδόν σε κάθε χώρα του κόσμου (Kumari and Mohan, 2021). Οι περισσότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών συνδέονται άμεσα με τη δομή και τη χημική τους σύσταση. Στον Πίν. 1.2 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες ιδιότητες των ορυκτών αυτών.

Πίνακας 1.2. Οι σημαντικότερες ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών (Harben, 2002, Murray, 2007)

Σμεκτίτης	Παλυγορσκήτης
Πράσινο, Καφέ ή λευκό χρώμα	Λευκό, γκρι ή γκριζοπράσινο χρώμα
Μαλακός	Μαλακός
Υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα	Ενδιάμεση ιοντοανταλλακτική ικανότητα
Μεγάλη ειδική επιφάνεια	Μεγάλη ειδική επιφάνεια
Μεγάλο φορτίο επιφάνειας	Ενδιάμεσο φορτίο επιφάνειας
Υψηλή ικανότητα προσρόφησης	Υψηλή ικανότητα προσρόφησης
Υψηλή ικανότητα διόγκωσης	Ενδιάμεση ικανότητα διόγκωσης
Μεγάλη πλαστικότητα	Μεγάλη πλαστικότητα
Μικρή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα	Μικρή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα
Λεπτόκοκκος	Επίμηκες σχήμα
Θιξοτροπικός	Υψηλή απορρόφηση σε νερό και λάδι
Υψηλό ιζώδες	

1.5.1.Μέγεθος - σχήμα των κρυστάλλων και ειδική επιφάνεια

Τα αργιλικά ορυκτά είναι λεπτόκοκκα με μέγεθος κόκκων $<2 \mu\text{m}$. Οι σμεκτίτες σχηματίζουν μικρούς κρυστάλλους με μέσο μέγεθος $<0,5 \mu\text{m}$ ενώ οι ίνες του παλυγορσκήτη μπορεί να υπερβαίνουν τα $2 \mu\text{m}$ (Christidis, 2011).

Ως ειδική επιφάνεια ενός κόκκου ορυκτού ορίζεται η σχέση της εξωτερικής επιφάνειας του κόκκου προς το βάρος του και μετράται σε m^2/g . Το μέγεθος των αργιλικών ορυκτών συνδέεται με την ειδική τους επιφάνεια. Συγκεκριμένα, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του ορυκτού, τόσο μεγαλύτερη είναι η εσωτερική ή εξωτερική ειδική του επιφάνεια. Οι σμεκτίτες έχουν μεγάλη εσωτερική ειδική επιφάνεια, το ίδιο και ο παλυγορσκήτης λόγω των καναλιών που εμφανίζει (Christidis, 2011, Kumari and Mohan, 2021). Γενικότερα, μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια παρουσιάζουν τα μικροπορώδη, όπως ο παλυγορσκήτης, και τα διογκούμενα αργιλικά ορυκτά

(Michot and Villieras, 2006). Η ειδική επιφάνεια του παλυκορσκήτη αυξάνεται μετά την θέρμανση του κατά την οποία διαφεύγει το ζεολιθικό νερό που υπάρχει στα κανάλια του (Murray, 2007).

Η ειδική επιφάνεια ενός ορυκτού δεν παρουσιάζει μια συγκεκριμένη τιμή καθώς εξαρτάται από το μέγεθος του, το σχήμα του και την παρουσία πόρων ή ρωγμών (Πίν. 1.3) (Grim, 1968, Grim and Güven, 1978, Kumari and Mohan, 2021). Η ικανότητα των αργιλικών ορυκτών να προσροφούν οργανικά ή ανόργανα μόρια από υγρά ή αέρια μέσα αποδίδεται στη μεγάλη ειδική τους επιφάνεια (Michot and Villieras, 2006).

1.5.2. Ιοντοανταλλακτική ικανότητα

Ιοντοανταλλακτική ικανότητα ονομάζεται η ικανότητα των αργιλικών ορυκτών να προσλαμβάνουν ορισμένα ανιόντα ή κατιόντα από ένα διάλυμα και να τα συγκρατούν στον ενδοστοιβαδικό χώρο ή στο πλέγμα τους, απελευθερώνοντας παράλληλα κάποια από τα ιόντα που βρίσκονται εκεί (Christidis, 2011, Kumari and Mohan, 2021). Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα εξαρτάται και είναι ανάλογη του φορτίου που προκαλείται στο πλέγμα των ορυκτών εξαιτίας της ισόμορφης υποκατάστασης ή από τη θραύση των δεσμών στα όρια των κρυστάλλων και μετράται σε pH 7 (Grim, 1968, Bergaya et al., 2006). Συγκεκριμένα, εκφράζει τον αριθμό των ιόντων που είναι διαθέσιμα για ανταλλαγή με άλλα ιόντα σε συγκεκριμένη τιμή pH και εκφράζεται σε χιλιοστογραμμοϊσοδύναμα (meq)/100gr ξηρής αργίλου (Kumari and Mohan, 2021). Τα συχνότερα ανταλλάξιμα κατιόντα αποτελούν το Ca^{2+} , το Mg^{2+} , το H^+ , το K^+ , το Na^+ , το Li^{2+} και το NH_4^{4+} , ενώ τα συχνότερα ανταλλάξιμα ανιόντα αποτελούν το SO_4^{2-} , το Cl^- , το PO_4^{3-} και το NO_3^- (Grim, 1968, Odom, 1984, Huggett, 2006).

Πίνακας 1.3. Οι τιμές της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας και της ειδικής επιφάνειας των εξεταζόμενων αργιλικών ορυκτών (Bergaya and Lagaly, 2006, Christidis 2011, Kumari and Mohan 2021).

Αργιλικό ορυκτό	Ιοντοανταλλακτική ικανότητα (meq/100g)	Ειδική επιφάνεια (m^2/g)
Σμεκτίτης	70-150	40-800*
Παλυκορσκήτης	5-30	40-900*

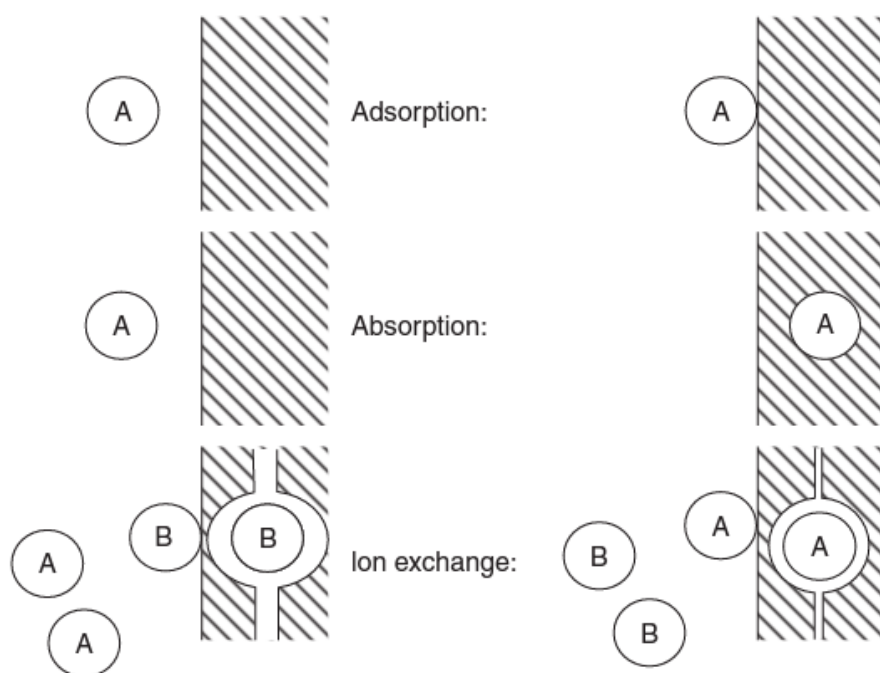
* Εξαρτάται από το ποσοστό της εσωτερικής ειδικής επιφάνειας

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα εξαρτάται από το μέγεθος του ορυκτού, τον βαθμό κρυσταλλικότητας, το pH, τη θερμοκρασία και την παρουσία υδροξυλίων στην επιφάνεια του ορυκτού. Λαμβάνοντας υπόψη αυτούς τους παράγοντες, η τιμή της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας για κάθε ορυκτό εκφράζεται σε ένα εύρος τιμών και δεν παρουσιάζει μια συγκεκριμένη τιμή (Πίν. 1.3) (Kumari and Mohan, 2021). Ο σμεκτίτης παρουσιάζει από τις υψηλότερες τιμές

ιοντοανταλλακτικής ικανότητας μεταξύ των αργιλικών ορυκτών, ενώ ο παλυγορσκίτης παρουσιάζει μικρότερες τιμές (Christidis, 2011).

1.5.3. Ικανότητα προσρόφησης

Προσρόφηση (adsorption) ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία άτομα, ιόντα ή μόρια από ένα αέριο ή υγρό μέσο, έλκονται και συγκρατούνται στην επιφάνεια στερεών υλικών λόγω της παρουσίας ακόρεστων ατόμων στην επιφάνεια αυτή, τα οποία συνορεύουν μονόπλευρα με άλλα άτομα στο εσωτερικό του πλέγματος (Clay Minerals Society, 2019). Η προσρόφηση αποτελεί επιφανειακό φαινόμενο σε αντίθεση με την απορρόφηση (absorption) κατά την οποία τα άτομα, τα ιόντα ή τα μόρια εισέρχονται στο πλέγμα (Εικ. 1.5). Η προσρόφηση και η ιοντοανταλλαγή είναι διαδικασίες που συμβαίνουν με παρόμοιους μηχανισμούς και ομαδοποιούνται υπό τον όρο «ρόφηση» (sorption), με την διαφορά ότι η ιοντοανταλλαγή είναι στοιχειομετρική διαδικασία. Τα αργιλικά ορυκτά παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα προσρόφησης λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας, ενώ σε μικρότερο βαθμό ευθύνονται η χημική τους σύσταση και η δομή τους (Christidis, 2011, Kumari and Mohan, 2021).



Εικόνα 1.5. Σχηματική απεικόνιση των διεργασιών Προσρόφησης (Adsorption), Απορρόφησης (Absorption) και Ιοντοανταλλαγής (Ion exchange) (Appelo and Postma, 2004).

Η ικανότητα προσρόφησης του παλυγορσκίτη αυξάνεται μετά τη θέρμανση του κατά την οποία διαφεύγει το ζεολιθικό νερό από τα κανάλια του κι έτσι χημικά στοιχεία και ενώσεις μπορούν να εισέλθουν ευκολότερα σε αυτά (Murray, 2007). Επιπλέον, ο παλυγορσκίτης και κυρίως ο σμεκτίτης αποτελούν εξαιρετικά απορροφητικά υλικά σε νερό και έλαια (Murray, 2007).

Τα αργιλικά ορυκτά παρουσιάζουν προτίμηση στην προσρόφηση συγκεκριμένων κατιόντων σε σχέση με κάποια άλλα, όπως είναι οι κατιοντικοί ρύποι. Διάφορες μελέτες έχουν διεξαχθεί οι οποίες υποστηρίζουν ότι τα αργιλικά ορυκτά εμφανίζουν μεγαλύτερη συγγένεια με τα βαρέα μέταλλα σε σχέση με τα αλκάλια και τις αλκαλικές γαίες. Η ιδιότητα αυτή των αργιλικών ορυκτών είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στις περιβαλλοντικές εφαρμογές τους (Tiller, 1996).

1.5.4. Ηλεκτρικό φορτίο επιφάνειας

Ως ηλεκτρικό φορτίο επιφάνειας ορίζεται το συνολικό αρνητικό φορτίο που προκύπτει από την ισόμορφη υποκατάσταση στο τετραεδρικό ή το οκταεδρικό φύλλο των φυλλοπιριτικών ορυκτών (Christidis and Eberl, 2003, Christidis et al., 2006). Το φορτίο επιφάνειας επηρεάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες και κατά συνέπεια τις χρήσεις των αργιλικών ορυκτών και παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό σύμπλοκων των αργιλικών ορυκτών με οργανικές ενώσεις, στη μετακίνηση των ιόντων και στην ικανότητα διόγκωσης (Kumari and Mohan, 2021). Με βάση το ηλεκτρικό φορτίο της επιφάνειας τους, τα αργιλικά ορυκτά μπορεί να ανήκουν σε δύο κατηγορίες:

1. Στα αργιλικά ορυκτά με μόνιμο αρνητικό φορτίο που προκύπτει από την ισόμορφη υποκατάσταση στα φύλλα των ορυκτών. Αυτού του είδους το φορτίο αναφέρεται και ως δομικό, δεν επηρεάζεται από αλλαγές του pH και εξισορροπείται από την παρουσία ιόντων στον ενδοστοιβαδικό χώρο.
2. Στα αργιλικά ορυκτά με μεταβλητό φορτίο το οποίο προκύπτει από την πρωτονίωση, δηλαδή τη προσθήκη ή την αφαίρεση ενός πρωτονίου στην ομάδα Si-O που βρίσκεται στις άκρες των τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων. Αυτού του είδους το φορτίο μπορεί να είναι είτε θετικό, είτε αρνητικό και εξαρτάται από το pH.

Το ηλεκτρικό φορτίο επιφάνειας επηρεάζει τη θρόμβωση των σωματιδίων των αργιλικών ορυκτών και την πρόσληψη βαρέων μετάλλων και γενικότερα ρύπων από διαλύματα, μια πολύ σημαντική ιδιότητα που συμβάλλει στη συνεχώς αυξανόμενη χρήση των αργιλικών ορυκτών τα τελευταία χρόνια σε περιβαλλοντικές εφαρμογές (Murray, 2007, Kumari and Mohan, 2021).

1.5.5. Ικανότητα ενυδάτωσης και διόγκωσης

Τα περισσότερα αργιλικά ορυκτά έχουν τη τάση να απορροφούν μόρια νερού από το περιβάλλον. Το νερό αυτό εισέρχεται στον ενδοστοιβαδικό χώρο προκαλώντας τη διόγκωση του ορυκτού μέσω του αποχωρισμού των κρυστάλλων του. Η ενυδάτωση των αργιλικών ορυκτών αποτελεί αναστρέψιμη διαδικασία καθώς το ορυκτό μπορεί να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση μετά από ξήρανση μέσω θέρμανσης (Christidis et al., 2006, Christidis, 2011).

Σύμφωνα με τους Kumari and Mohan (2021), η ικανότητα διόγκωσης των αργιλικών ορυκτών εξαρτάται από:

- Το φορτίο επιφάνειας των ορυκτών,
- Το είδος των ιόντων που βρίσκονται στον ενδοστοιβαδικό χώρο. Τα μονοσθενή κατιόντα όπως το Na^+ προκαλούν μεγαλύτερη διόγκωση απ' ότι τα δισθενή όπως στο Ca^{2+} ,
- Τη συγκέντρωση των ιόντων στο νερό,
- Την ποσότητα του νερού που υπάρχει στον ενδοστοιβαδικό χώρο αλλά και στο περιβάλλον,
- Το είδος του ορυκτού και
- Την κοκκομετρία του ορυκτού.

Η ικανότητα διόγκωσης κατά την ενυδάτωση είναι μια από τις ιδιότητες που καθιστά τα αργιλικά ορυκτά ευρέως χρησιμοποιούμενα σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, ενώ είναι σημαντική για τις περιβαλλοντικές εφαρμογές τους. Ο παλυγορσκίτης είναι ορυκτό με πολύ υψηλή ικανότητα διόγκωσης καθώς μπορεί να απορροφήσει μέχρι και 100% του όγκου του σε νερό και το 80% του βάρους του σε έλαια. Οι σμεκτίτες αποτελούν τις αργίλους με τη μεγαλύτερη ικανότητα διόγκωσης καθώς μπορούν να διογκωθούν μέχρι και 20 φορές του αρχικού ξηρού τους όγκου σχηματίζοντας ζελατινοειδείς σχηματισμούς.

1.5.6. Πλαστικότητα

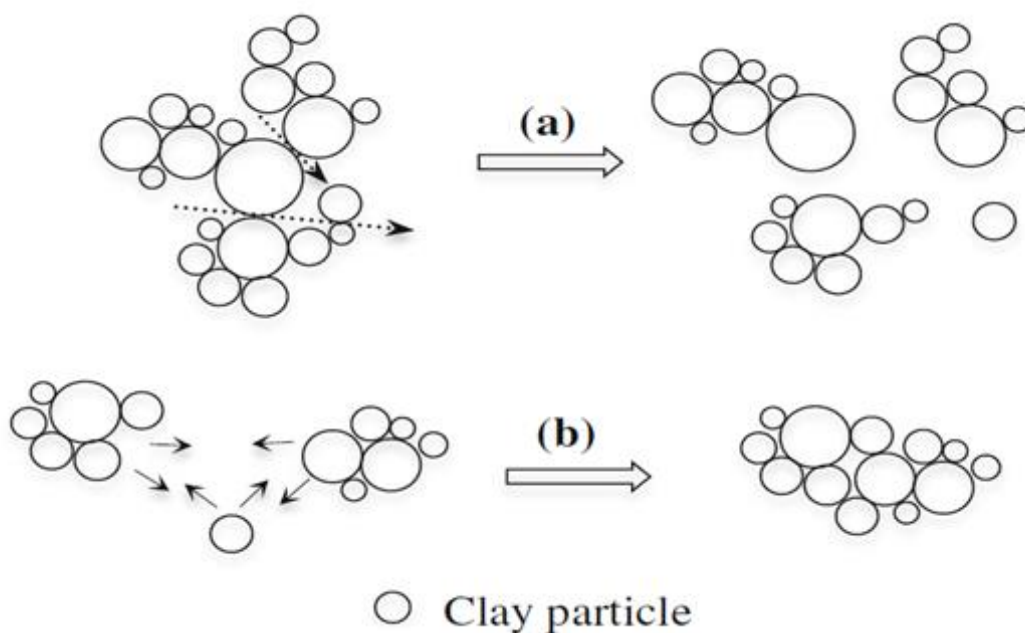
Ως πλαστικότητα ενός αργιλικού ορυκτού ορίζεται η ικανότητα του να αλλάζει σχήμα υπό την επίδραση δυνάμεων χωρίς να υπάρξει θραύση και να διατηρεί αυτό το σχήμα μετά την απομάκρυνση των δυνάμεων που προκάλεσαν την αλλαγή στο σχήμα του (Christidis, 2011, The Clay Minerals Society, 2019). Τα αργιλικά ορυκτά αποτελούν υλικά μεγάλης πλαστικότητας η οποία οφείλεται στα μόρια νερού που απορροφούν στην επιφάνεια τους. Η μεγάλη πλαστικότητα που παρουσιάζουν τα αργιλικά ορυκτά οφείλεται στη δομή τους, καθώς με την προσθήκη νερού οι στοιβάδες των ορυκτών γλιστρούν η μία πάνω στην άλλη χωρίς να καταστρέφεται το ορυκτό (Kumari and Mohan, 2021).

Η πλαστικότητα των αργιλικών ορυκτών επηρεάζεται από το είδος του ορυκτού, το μέγεθος, το σχήμα του και την ειδική του επιφάνεια (Christidis, 2011). Επιπλέον, σε ορυκτά με μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα όπως οι σμεκτίτες, η πλαστικότητα επηρεάζεται και από τον τύπο των ανταλλάξιμων κατιόντων. Τον σημαντικότερο ρόλο όμως στη πλαστικότητα ενός ορυκτού διαδραματίζει το ποσοστό του νερού που απορροφά. Όταν η ποσότητα του νερού είναι μικρή και βρίσκεται κάτω από ένα όριο (όριο πλαστικότητας), οι κόκκοι του ορυκτού έρχονται σε επαφή μεταξύ τους αλλά δεν υπάρχει πλαστικότητα. Ομοίως, όταν η ποσότητα του νερού είναι πολύ μεγάλη, οι κόκκοι δεν ενώνονται μεταξύ τους, η πλαστικότητα χάνεται και η άργιλος γίνεται κολλώδης (Christidis, 2011, Kumari and Mohan, 2021). Την μεγαλύτερη πλαστικότητα εμφανίζουν οι σμεκτίτες, ενώ η πλαστικότητα του παλυγορσκίτη είναι σχετικά μικρή καθώς το νερό που εντοπίζεται στα κανάλια του δεν συμβάλει σε αυτή (Fuchs, 2005, Christidis, 2011).

1.5.7. Διασπορά-Θρόμβωση

Η διασπορά (dispersion) χαρακτηρίζεται από ένα σύστημα υγρής-στερεής φάσης όπου σωματίδια διασπείρονται σε μια συνεχή υγρή, αέρια ή στερεή φάση διαφορετικής σύστασης. Τα αργιλικά ορυκτά εμφανίζουν αυτό το φαινόμενο σε μεγάλο βαθμό όταν συσσωματώματα τους βρέχονται και τα σωματίδια διαχωρίζονται το ένα από το άλλο (Chibowski, 2011). Το φαινόμενο της θρόμβωσης (floculation) παρατηρείται όταν σωματίδια όπως τα αργιλικά ορυκτά που βρίσκονται σε διασπορά μέσα σε ένα διάλυμα, έρχονται σε επαφή και κολλούν το ένα στο άλλο σχηματίζοντας μία μάζα μεγαλύτερου μεγέθους χωρίς όμως να μεταβάλλεται η συνολική ειδική επιφάνεια (Εικ. 1.6) (The Clay Minerals Society, 2019, Kumari and Mohan, 2021). Η διασπορά και η θρόμβωση αποτελούν αντίθετες διεργασίες.

Η διασπορά των αργίλων προκαλείται από τις ελκτικές και αποστικές δυνάμεις που ασκούνται στην επιφάνεια τους και επηρεάζονται από τα ανταλλάξιμα κατιόντα και τις μεταβολές στο pH. Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί ότι η διασπορά αυξάνεται με αύξηση του pH και την παρουσία Mg^{2+} στο διάλυμα για τους σμεκτίτες, ενώ η θρόμβωση διευκολύνεται όταν υπάρχει Ca^{2+} στο διάλυμα (Kumari and Mohan, 2021).



Εικόνα 1.6. Σχηματική απεικόνιση των διεργασιών διασποράς (a) και θρόμβωσης (b) των σωματιδίων των αργιλικών ορυκτών μετά την εφαρμογή ελκτικών και αποστικών δυνάμεων σε ένα υγρό μέσο (Tan et al., 2014).

1.5.8. Ρεολογικές ιδιότητες και θιξοτροπία

Η έννοια της ρεολογίας αναφέρεται στην παραμόρφωση και τη ροή της ύλης μετά την εφαρμογή εξωτερικών δυνάμεων. Προκαλείται από την τοποθέτηση ενός ρευστού ανάμεσα σε δύο

παράλληλες επιφάνειες με συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους και την επίδραση μιας εξωτερικής δύναμης στη διατομή των επιφανειών (The Clay Minerals Society, 2019, Παπαδημητρίου, 2020).

Ο όρος θιξοτροπία περιγράφει την ιδιότητα των υδάτινων διαλυμάτων σε μορφή πηκτώματος να γίνονται εντελώς υγρά μετά από ανατάραξη και να στερεοποιούνται ξανά μετά από ένα σύντομο σχετικά χρονικό διάστημα. Η διεργασία αυτή μπορεί να επαναλαμβάνεται πολλές φορές χωρίς να παρατηρείται κάποια οπτική αλλαγή (Παπαδημητρίου, 2020).

Τα αργιλικά ορυκτά χρησιμοποιούνται σε εναιωρήματα, στα οποία σημαντικό ρόλο παίζει το ιξώδες. Το ιξώδες είναι ένα μέτρο της εσωτερικής αντίστασης στη σχετική κίνηση διαφόρων μερών ενός ρευστού (Christidis, 2011). Οι σμεκτίτες και ο παλυγορσκίτης εμφανίζουν μεγάλο ιξώδες όταν συμμετέχουν σε ποσοστό 5-6% κ.β. στα εναιωρήματα. Το ιξώδες ενός αργιλικού ορυκτού εξαρτάται εκτός από την περιεκτικότητά του στο εναιώρημα, από το pH, το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων του, το ηλεκτρικό φορτίο επιφάνειας και τη συγκέντρωση των ηλεκτρολυτών στο ρευστό (Christidis, 2011). Ο παλυγορσκίτης λόγω της επιμήκους μορφολογίας των κρυστάλλων του είναι ιδιαίτερα χρήσιμος παράγοντας αύξησης του ιξώδους, ενώ η ιδιότητα των αιωρημάτων του να μην επηρεάζονται από την επίδραση ηλεκτρολυτών, ευθύνεται για την αντίσταση που εμφανίζει ο παλυγορσκίτης στην κροκίδωση σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας, ιδιότητα πολύ σημαντική για τη χρήση του στα ρευστά γεωτρήσεων σε τέτοια περιβάλλοντα (Murray, 2007).

1.5.9. Άλλες ιδιότητες

Ο σμεκτίτης και ο παλυγορσκίτης διαθέτουν την ιδιότητα να αλληλεπιδρούν με οργανικές ενώσεις και να δημιουργούν οργανικά σύμπλοκα μέσω της προσρόφησης οργανικών ενώσεων με πολικό ή ιοντικό χαρακτήρα στον ενδοστοιβαδικό τους χώρο. Η ιδιότητα αυτή είναι πολύ χρήσιμη στην κατασκευή ρευστών γεωτρήσεων που έχουν ως βάση το πετρέλαιο και την προσρόφηση οργανικών ρύπων (Παπαδημητρίου, 2020). Επιπλέον, τα ορυκτά αυτά έχουν την ικανότητα να δημιουργούν συνοχή κατά τη συμπίεση και την ενυδάτωση τους παρέχοντας εξαιρετικές συνδετικές ικανότητες κατά την παραγωγή ζωοτροφών και στη μεταλλουργία (Murray, 2007).

Ο παλυγορσκίτης, κυρίως μετά από επεξεργασία (θέρμανση σε θερμοκρασίες 300-800°C), αποκτά την ικανότητα του αποχρωματισμού, ιδιαίτερα σε συστατικά με μεγάλο ειδικό βάρος. Η ικανότητα του αυτή ήταν γνωστή ήδη από το 1800 και γι' αυτό το λόγο αρχικά αποδόθηκε στον παλυγορσκίτη η ονομασία «fuller's earth», καθώς χρησιμοποιούνταν για τον καθαρισμό και τη λεύκανση των μάλλινων υφασμάτων από ορυκτέλαια και βρώσιμα έλαια (Pickering and Heivilin, 2006).

1.6.Χρήσεις των αργιλικών ορυκτών

Οι άργιλοι χρησιμοποιούνταν από τον άνθρωπο ήδη από την παλαιολιθική εποχή κυρίως στη κατασκευή κεραμικών, η οποία αποτελεί και σήμερα μια από τις σημαντικότερες βιομηχανίες στην οποία κατευθύνεται μεγάλο μέρος της παραγωγής τους. Από τότε μέχρι και σήμερα οι χρήσεις των αργίλων έχουν πολλαπλασιαστεί. Σε αυτό συνέβαλε σημαντικά η ανάπτυξη της τεχνολογίας και των σύγχρονων μέσων, που επέτρεψαν στον άνθρωπο να διεξάγει ουσιαστική έρευνα για την ανακάλυψη νέων κοιτασμάτων, κυρίως όμως συνέβαλε η έρευνα για τη διερεύνηση της δομής και των ιδιοτήτων των αργίλων (Christidis, 2011). Στη σημερινή εποχή, οι άργιλοι αποτελούν τα πιο διαδεδομένα και χρησιμοποιούμενα βιομηχανικά ορυκτά τα οποία χρησιμοποιούνται είτε χωρίς επεξεργασία είτε μετά από επεξεργασία με στόχο τη μείωση των ατελειών και τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους (Christidis, 2011).

1.6.1. Χρήσεις των Σμεκτιτών

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα και η ικανότητα προσρόφησης των σμεκτιτών είναι οι σημαντικότερες ιδιότητες στις οποίες τα ορυκτά αυτά οφείλουν τις ποικίλες εφαρμογές τους. Στις περισσότερες βιομηχανίες αναφέρεται η χρήση του μπεντονίτη που αποτελεί πέτρωμα με κύρια συστατικά τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, κυρίως του νατριούχου και του ασβεστούχου μοντμοριλονίτη. Παρακάτω παρουσιάζονται οι χρήσεις των σμεκτιτών με την μεγαλύτερη κατανάλωση της παγκόσμιας παραγωγής (Murray, 1991, Murray, 2000, Harben, 2002, Murray, 2007, Christidis, 2011):

- 1. Ρευστά γεωτρήσεων:** Ο νατριούχος μοντμοριλονίτης (νατριούχος μπεντονίτης) αποτελεί το συστατικό με τη μεγαλύτερη συμμετοχή στη σύσταση των ρευστών σε γεωτρήσεις κυρίως γλυκού νερού. Οι ιδιότητες των σμεκτιτών που τους καθιστούν τα κατάλληλα υλικά για τη χρήση αυτή είναι το μεγάλο ιξώδες που συμβάλλει στην απομάκρυνση των θραυσμάτων κατά τη διάνοιξη της γεώτρησης και η θιξοτροπία που συντελεί στη δημιουργία ενός καλύμματος στα τοιχώματα της γεώτρησης το οποίο τα συγκρατεί και αποτρέπει το υπόγειο νερό να εισέλθει σε αυτή.
- 2. Συγκολλητικά υλικά στα χυτήρια:** Ένα μείγμα πυριτικής άμμου-μπεντονίτη χρησιμοποιείται στη διαμόρφωση του μετάλλου κατά τη διαδικασία της χύτευσης. Συνήθως χρησιμοποιείται μείγμα νατριούχου με ασβεστούχο μπεντονίτη, καθώς ο συνδυασμός των ιδιοτήτων τους προσφέρει το ιδανικό αποτέλεσμα. Ο μπεντονίτης προσφέρει συνοχή και πλαστικότητα στο μείγμα με την άμμο, ενώ συμβάλλει στην αντοχή και την καθαρότητα του τελικού προϊόντος.
- 3. Σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων:** Χρησιμοποιείται κυρίως ο νατριούχος μπεντονίτης λόγω της μεγάλης αντοχής του και της μικρής ποσότητας που απαιτείται για τη συγκόλληση των σφαιριδίων, με αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους παραγωγής.

4. **Άμμοι υγιεινής:** Ο ασβεστούχος μπεντονίτης χρησιμοποιείται λόγω της υψηλής ικανότητας απορρόφησης και ο νατριούχος μπεντονίτης μετά από ξήρανση και θραύση χρησιμοποιείται ως υλικό πλήρωσης. Και οι δύο τύποι συμμετέχουν στο κατάλληλο ποσοστό ο καθένας στη σύσταση των άμμων υγιεινής για κατοικίδια ζώα σε συνδυασμό με τον παλυγορσκίτη.
5. **Απορροφητικά υλικά:** Ο ασβεστούχος μοντοριλονίτης αποτελεί ιδανικό απορροφητικό υλικό λόγω του ηλεκτρικού φορτίου επιφάνειας και της μεγάλης του ειδικής επιφάνειας. Μπορεί να απορροφήσει το 100% του ξηρού βάρους του σε νερό και το 80% σε έλαια.
6. **Παραγωγή τσιμέντου:** Η προσθήκη 1-2% κ.β. νατριούχου μπεντονίτη στο τσιμέντο τύπου Portland βελτιώνει την στεγανότητα και μειώνει τον διαχωρισμό των αδρανών στο σκυρόδεμα.
7. **Άλλες χρήσεις:** Τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων στις κόλλες, ως λειαντικά υλικά, στους καταλύτες οχημάτων, στα κεραμικά, στην παραγωγή πλαστικών και ελαστικών, στα εντομοκτόνα και τα λιπάσματα. Επιπλέον βρίσκουν εφαρμογή στη παραγωγή ζωοτροφών ως συγκολλητικά υλικά, στον καθαρισμό και το φιλτράρισμα του νερού, στη φαρμακοβιομηχανία και την παρασκευή καλλυντικών, αποσμητικών και απορρυπαντικών. Επίσης, χρησιμοποιούνται στη χαρτοβιομηχανία, στη κατασκευή μολυβιών και χρωμάτων και στη λεύκανση των μάλλινων. Τέλος, πολύ σημαντική είναι η χρήση τους στη κατασκευή φραγμάτων ως αδιαπέρατα υλικά και στη βιομηχανία κατασκευών ως μονωτικά και αφυγραντικά υλικά, ως υλικά πλήρωσης και ως σταθεροποιητικά εναιωρημάτων.

1.6.2. Χρήσεις του Παλυγορσκίτη

Παρακάτω παρουσιάζονται οι έξι χρήσεις του παλυγορσκίτη στις οποίες κατευθύνεται το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής του και στη συνέχεια αναφέρονται κάποιες εφαρμογές του οι οποίες καταναλώνουν μικρότερο ποσοστό της παραγωγής του, όμως είναι ιδιαίτερης σημασίας (Murray, 1991, Murray, 2000, Harben, 2002, Murray, 2007, Christidis, 2011):

1. **Ρευστά γεωτρήσεων:** Ο παλυγορσκίτης χρησιμοποιείται ευρύτατα λόγω της θιξοτροπίας και του ιξώδους του αλλά και ως ανασταλτικός παράγοντας στα ρευστά των γεωτρήσεων πετρελαίου και φυσικού αερίου σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας, λόγω της ικανότητας του να μένει ανεπηρέαστος από την παρουσία ηλεκτρολυτών, σε αντίθεση με τον μπεντονίτη.
2. **Άμμος υγιεινής:** Λόγω της υψηλής ικανότητας ρόφησης του και της ικανότητας του να εξουδετερώνει τις οσμές για αρκετές μέρες, ο παλυγορσκίτης χρησιμοποιείται μετά από θραύση σε μέγεθος 16/30-20/40 mesh, ως άμμος υγιεινής για κατοικίδια ζώα. Κάποιες φορές χρησιμοποιείται σε μείγματα με νατριούχο μπεντονίτη για βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του.
3. **Γεωργικές εφαρμογές:** Οι εξαιρετικές ικανότητες ρόφησης του τον καθιστούν πολύ καλό υλικό ως φορέα εντομοκτόνων και λιπασμάτων, τα οποία μπορεί να είναι υγρά ή κολλώδη κι

έτσι η χρήση τους να είναι δύσκολη. Οι ουσίες αυτές εισάγονται στα κανάλια του παλυγορσκήτη και απελευθερώνονται σταδιακά στα εδάφη.

- 4. Πληρωτικά υλικά:** Χρησιμοποιείται στην πλήρωση των συνδέσμων σε τεχνικά έργα και των ρωγμών σε τοίχους, μετά την κονιοποίηση και την ανάμιξη του με συγκολλητικά υλικά, αφήνοντας λείες επιφάνειες που δεν συρρικνώνονται με την πάροδο του χρόνου.
- 5. Παραγωγή χρωμάτων:** Αντικαθιστά τα οργανικά πηκτικά υλικά που έχουν μεγαλύτερο κόστος και έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός φιλμ ευαίσθητο στο νερό. Προσδίδει βελτιωμένη συγκράτηση του χρώματος κατά το πλύσιμο και μειώνει την εξαλλοίωση του.
- 6. Απορροφητικά υλικά:** Ο κονιοποιημένος παλυγορσκήτης βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή απορροφητικών σε νερό και έλαια δαπέδων σε εργοστάσια και πυροσβεστικούς σταθμούς. Διαθέτει μεγάλη ικανότητα ρόφησης, δεν είναι εύφλεκτος και καθιστά τον καθαρισμό ευκολότερο.
- 7. Άλλες εφαρμογές:** Πέρα των παραπάνω, ο παλυγορσκήτης χρησιμοποιείται στην παραγωγή ζωοτροφών, στις κόλλες, στη χαρτοβιομηχανία, στην παραγωγή της ασφάλτου, ως λευκαντική άργιλος, στους καταλύτες των οχημάτων, στα κεραμικά, ως μονωτικό υλικό, στην κατασκευή φίλτρων νερού, στις άμμους χυτηρίων, στα καλλυντικά, τη φαρμακοβιομηχανία και για τον εξευγενισμό των βρώσιμων ελαίων και των χυμών.

1.7. Έδαφος και συστατικά του εδάφους

Σύμφωνα με τους Brady and Weil (2008) ως έδαφος χαρακτηρίζεται το ανώτερο στρώμα του φλοιού της Γης το οποίο μπορεί να υποστηρίξει την ανάπτυξη φυτών. Είναι ένα δυναμικό σώμα το οποίο αποτελείται από χαλαρά υλικά προερχόμενα από την αποσάθρωση του μητρικού πετρώματος και την εκλεκτική διαφοροποίηση του. Η αποσάθρωση και η διαφοροποίηση οφείλονται σε μακροχρόνιες ατμοσφαιρικές και βιολογικές διεργασίες και επηρεάζονται άμεσα από το τοπογραφικό ανάγλυφο και τη φύση του μητρικού πετρώματος. Αποτελείται από ανόργανα και οργανικά συστατικά, ενώ στη σύσταση του συμμετέχουν σε σημαντικό ποσοστό αέρια και διαλύματα. Στον Πίν. 1.4. παρουσιάζεται η κατ' όγκο κατανομή των συστατικών του εδάφους.

Πίνακας 1.4. Η κατ' όγκο κατανομή των συστατικών του εδάφους (Weaver, 1989, Brady and Weil, 2008)

Ανόργανα στερεά συστατικά	45%
Οργανικά στερεά συστατικά	5%
Αέρια και διαλύματα	50%

Τα ανόργανα συστατικά αποτελούν η άμμος και η ιλύς που είναι σχετικά αδρανή συστατικά, και η άργιλος που είναι το φυσικοχημικά ενεργό ανόργανο συστατικό του εδάφους. Στην άργιλο

οφείλεται η ικανότητα του εδάφους να προσροφά νερό, να διογκώνεται, να συρρικνώνεται, να παθαίνει θρόμβωση και διασπορά και να προσροφά ιόντα από τα διαλύματα που κυκλοφορούν σε αυτό. Τα προσροφημένα ιόντα μπορούν να ανταλλάσσονται με άλλα μέσω ιοντοανταλλαγής, ιδιότητα η οποία καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το pH του εδάφους και τη ρυθμιστική του ικανότητα (Weaver, 1989, Brady and Weil, 2008).

Τα οργανικά συστατικά προέρχονται από υπολείμματα φυτικών και ζωικών οργανισμών τα οποία αποτελούν τροφή για τους μικροοργανισμούς. Προϊόν μεταβολισμού των μικροοργανισμών αποτελεί το χούμο, το σπουδαιότερο οργανικό συστατικό του εδάφους το οποίο εκδηλώνει πολύ εντονότερα τις ιδιότητες της αργίλου. Έτσι, τα οργανικά συστατικά, αν και εντοπίζονται σε μικρό ποσοστό, επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες του εδάφους (Brady and Weil, 2008).

Όσον αφορά τα αέρια και τα διαλύματα του εδάφους, το νερό είναι το κυριότερο υγρό, το οποίο συγκρατείται με προσρόφηση στις επιφάνειες των κόκκων της αργίλου και με δυνάμεις επιφανειακής τάσης στους εδαφικούς πόρους. Τα αέρια του εδάφους καταλαμβάνουν του πόρους που δεν είναι κατειλημμένοι από νερό. Αφορούν κυρίως υδρατμούς που αλλοιώνονται από την αναπνοή του ριζικού συστήματος των φυτών και από τα προϊόντα μεταβολισμού των μικροοργανισμών (Weaver, 1989, Brady and Weil, 2008, Kabata-Pendias, 2011).

Το έδαφος αποτελεί ένα ιδιαζόντως δυναμικό σύστημα με πολυάριθμες λειτουργίες το οποίο διαδραματίζει καθοριστικής σημασίας ρόλο στις ανθρώπινες δραστηριότητες και στην επιβίωση των οικοσυστημάτων. Οι διαδικασίες σχηματισμού και την αναγέννησης του εδάφους είναι ιδιαίτερα αργές, με αποτέλεσμα το έδαφος να θεωρείται μη ανανεώσιμος πόρος. Η ποιότητα του νερού και του αέρα, η βιοποικιλότητα και οι κλιματικές αλλαγές επηρεάζονται άμεσα από την υποβάθμιση του εδάφους (Weaver, 1989, Kabata-Pendias, 2011).

Τα εδάφη σε αστικές περιοχές ή στα προάστια των πόλεων χαρακτηρίζονται ως αστικά εδάφη και αποτελούνται από υλικά με φυσική ή ανθρωπογενή-τεχνητή προέλευση (συνήθως παρατηρείται συνδυασμός τους) που τροποποιήθηκαν από τον άνθρωπο. Στα αστικά εδάφη συγκαταλέγονται και τα εδάφη βιομηχανικών περιοχών, περιοχών όπου λαμβάνουν χώρα δραστηριότητες εξόρυξης και περιοχών με ανάπτυξη οδικού δικτύου (Meuser, 2010).

1.7.1. Ρύπανση του εδάφους

Η ρύπανση του εδάφους προκύπτει από την προσθήκη οποιασδήποτε φυσικής, χημικής ή βιολογικής ουσίας στο έδαφος ως αποτέλεσμα ανθρώπινης δραστηριότητας, άμεσα ή έμμεσα και μπορεί να προέκυψε πριν πολύ καιρό ή να βρίσκεται ακόμη σε εξέλιξη (Meuser, 2010). Οι ουσίες που αποτελούν τους ρύπους είναι ανεπιθύμητες ουσίες που μπορεί να υπάρχουν σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό στα εδάφη, ο εμπλουτισμός των εδαφών όμως σε αυτές λόγω ανθρώπινης δραστηριότητας δύναται να επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις στον άνθρωπο και το περιβάλλον

(Meuser, 2010). Η ρύπανση του εδάφους συνιστά σοβαρό πρόβλημα όταν αυτό χρησιμοποιείται για διάφορες δραστηριότητες του ανθρώπου, καθώς υπάρχει το ενδεχόμενο έκθεσής του σε επικίνδυνες ουσίες, ο κίνδυνος υποβάθμισης της ποιότητας των επιφανειακών και των υπόγειων νερών ενώ σημαντικές μπορεί να είναι οι επιπτώσεις και στη βιοποικιλότητα (E.E.A., 2019).

Η ρύπανση του εδάφους μπορεί να προέρχεται από διάφορες πηγές, τη σημαντικότερη όμως αποτελεί η βιομηχανική δραστηριότητα που μπορεί να επιμολύνει τα εδάφη με διάφορα στοιχεία, με τα σημαντικότερα να αποτελούν τα βαρέα μέταλλα. Σημαντική πηγή ρύπανσης σε πολλές περιοχές αποτελούν και οι γεωργικές δραστηριότητες λόγω της χρήσης λιπασμάτων και εντομοκτόνων. Στις ουσίες που αποτελούν δυνητικούς ρύπους για τα εδάφη ανήκουν και διάφορα οργανικά μόρια, παθογόνα, βιολογικώς ενεργά υλικά και ραδιενεργές ουσίες (Meuser, 2010, E.E.A., 2019).

Συχνά, η αντιμετώπιση της ρύπανσης είναι μια δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία με υψηλό κόστος. Τα τελευταία 30-40 χρόνια έχουν γίνει σπουδαία βήματα όσον αφορά την υιοθέτηση κανονισμών και προτύπων σχετικά με την πρόληψη της ρύπανσης του εδάφους, ενώ η ανάπτυξη της τεχνολογίας έχει συμβάλλει στην εφαρμογή τεχνικών σχετικά με την αντιμετώπιση της ρύπανσης, μέσω της αφαίρεσης των ρύπων ή του περιορισμού τους (E.E.A., 2019).

1.8. Χρήση των αργιλικών ορυκτών στην προστασία του περιβάλλοντος

Η ανάγκη για την ανάπτυξη τεχνολογιών που θα συμβάλλουν καθοριστικά στον έλεγχο και την αντιμετώπιση της ρύπανσης έχει αναγνωριστεί παγκοσμίως μόλις τις τελευταίες δεκαετίες, ως αποτέλεσμα της επίγνωσης των συνεπειών της ρύπανσης στην υγεία του ανθρώπου και των επιπτώσεων στο περιβάλλον. Συνεπώς, η συμβολή των αργιλικών ορυκτών στην προστασία του περιβάλλοντος άρχισε να μελετάται σχετικά πρόσφατα (Churchman et al., 2006). Ο Grim (1968) ήταν από τους πρώτους που αναφέρθηκε στη χρήση των αργιλικών ορυκτών στη διαχείριση ραδιενεργών αποβλήτων και στον καθαρισμό του νερού. Μέχρι τότε, οι άργιλοι ήταν γνωστοί για τη χρήση τους στα κεραμικά και σε άλλες συμβατικές εφαρμογές, ενώ την ίδια περίοδο άρχισαν να γίνονται γνωστές και οι χρήσεις τους στις γεωτρήσεις πετρελαίου (Churchman et al., 2006).

Τα αργιλικά ορυκτά λόγω της τάσης τους να απορροφούν και να συγκρατούν χημικά στοιχεία, μόρια και ενώσεις, είναι ιδιαίτερα χρήσιμα υλικά σε εφαρμογές για τον έλεγχο, τον περιορισμό και την αντιμετώπιση της ρύπανσης (Rate, 2022), ενώ χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως αδιαπέρατα υλικά στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων και στη διαχείριση των πυρηνικών αποβλήτων (Bergaya and Lagaly, 2006, Uddin, 2017). Τα αργιλικά ορυκτά είναι προτιμότερα σε αυτές της εφαρμογές σε σχέση με άλλα υλικά καθώς είναι ευρέως διαδεδομένα, εξορύσσονται σχετικά εύκολα και είναι χαμηλού κόστους. Επιπρόσθετα, είναι φυσικώς εμφανιζόμενα, μη-τοξικά και διαθέτουν σημαντικές ικανότητες ρόφησης (Churchman et al., 2006).

Στη σημερινή εποχή έχει γίνει μεγάλη πρόοδος όσον αφορά τη χρήση των αργιλικών ορυκτών στον έλεγχο της ρύπανσης, απαιτείται όμως συνεχής έρευνα σχετικά με τους μηχανισμούς πρόσληψης ρύπων από τα αργιλικά ορυκτά αλλά και των μηχανισμών τροποποίησής τους για την βέλτιστη πρόσληψη και κυρίως τη συγκράτηση των ρύπων στη δομή τους (Churchman et al., 2006).

1.8.1. Βαρέα μέταλλα και άλλοι κατιοντικοί ρύποι

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν τους σημαντικότερους ανόργανους ρύπους και συνήθως προκαλούν εκτεταμένη ρύπανση λόγω της παρουσίας τους σε λιπάσματα, εντομοκτόνα, αστικά λύματα, κατάλοιπα και παραπροϊόντα των ορυχείων και στα απόβλητα των βιομηχανιών χύτευσης μετάλλων (Uddin, 2017). Ρυπαίνουν κυρίως το νερό και τα εδάφη και μέσω αυτών καταλήγουν στα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο. Τα σημαντικότερα βαρέα μέταλλα που αποτελούν περιβαλλοντικούς ρύπους είναι το αρσενικό (Ar), το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), το νικέλιο (Ni) και ο ψευδάργυρος (Zn). Εισέρχονται στο περιβάλλον μέσω φυσικών διεργασιών, όπως η αποσάθρωση και οι ηφαιστειακές εκρήξεις, κυριότερες πηγές προέλευσης και εμπλουτισμού τους όμως αποτελούν οι ανθρωπογενείς διεργασίες (Ogunola and Ololade, 2020).

Τα αργιλικά ορυκτά φέρουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν κατιόντα με ένα διάλυμα και είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στον έλεγχο της συγκέντρωσης των κατιόντων σε αυτό (Rate, 2022), καθώς εξαιτίας της ιοντοανταλλακτικής τους ικανότητας, έχουν την τάση να διατηρούν την ισορροπία ανάμεσα στα ιόντα του διαλύματος και τα ανταλλάξιμα κατιόντα στον ενδοστοιβαδικό τους χώρο. Έτσι, τα αργιλικά ορυκτά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα στον έλεγχο της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα και κατιοντικούς ρύπους (Churchman et al., 2006).

Η ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων με τη χρήση των αργιλικών ορυκτών αποτελεί το βασικότερο μηχανισμό αντιμετώπισης της ρύπανσης των εδαφών από βαρέα μέταλλα. Η ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων βασίζεται σε τεχνικές που πραγματοποιούνται επί τόπου στα εδάφη και στοχεύουν στη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων σε αυτά. Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν τη ρόφηση και τη δημιουργία σύμπλοκων επιφανείας (Xu et al., 2017).

Η ικανότητα πρόσληψης των βαρέων μετάλλων από τα αργιλικά ορυκτά εξαρτάται από το είδος του μετάλλου, το pH του διαλύματος και από περιβαλλοντικούς παράγοντες. Το pH διαδραματίζει τον σημαντικότερο ρόλο στην κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στα εδάφη και μπορεί να επηρεάσει τις διαδικασίες ρόφησης και δημιουργίας σύμπλοκων επιφανείας. Έχει αποδειχθεί ότι η αύξηση του pH των εδαφών δημιουργεί μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο με αποτέλεσμα τη μείωση της αποδέσμευσης των βαρέων μετάλλων από αυτά

(Xu et al., 2017). Σημαντικό παράγοντα στη διαλυτότητα και την αποδέσμευση των βαρέων μετάλλων από τα εδάφη αποτελεί και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh). Αναφέρεται ότι η διαλυτότητα των περισσότερων βαρέων μετάλλων μειώνεται με τη μείωση του Eh (Xu et al., 2017).

Ο Tiller (1996) μελέτησε την ικανότητα πρόσληψης ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων από τα αργιλικά ορυκτά και συμπέρανε ότι, η συγγένεια που παρουσιάζουν τα αργιλικά ορυκτά με τα βαρέα μέταλλα, είναι ισχυρότερη σε σχέση με τη συγγένεια που παρουσιάζουν με άλλα στοιχεία όπως είναι τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες. Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων είναι μια σύνθετη διεργασία που περιλαμβάνει εκτός της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας, την δημιουργία σύμπλοκων επιφανείας (surface complexation) η οποία μπορεί να είναι άμεση (inner-sphere complexes) ή έμμεση (outer-sphere complexes) και την καταβύθιση (surface precipitation) και σχετίζεται με την τάση των αργιλικών ορυκτών να σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς (Churchman et al., 2006).

Η δημιουργία σύμπλοκων επιφανείας λαμβάνει χώρα στις άκρες των οκταεδρικών φύλλων των αργιλικών ορυκτών όπου τα κατίοντα των βαρέων μετάλλων σχηματίζουν δεσμούς με δύναμη ενδιάμεση του ιοντικού και του ομοιοπολικού με τα οξυγόνα ή τα υδροξύλια (Churchman et al., 2006). Παρόλ' αυτά, η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων μπορεί να γίνεται σε διάφορα σημεία της δομής του ορυκτού, το οποίο εξαρτάται από το είδος του κατιόντος, το σθένος του, το pH και τα ανιόντα που εντοπίζονται στο διάλυμα.

Η πρόσληψη των βαρέων μετάλλων στις άκρες των οκταεδρικών φύλλων είναι μέχρι ένα βαθμό μη αναστρέψιμη, ενώ η πρόσληψη στο εσωτερικό των φύλλων είναι αναστρέψιμη (Churchman et al., 2006, Uddin, 2017). Μέσω των διεργασιών καταβύθισης των υδροξυλίων, τα βαρέα μέταλλα μπορεί να επικάθονται στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών όταν η συγκέντρωσή τους είναι μεγαλύτερη από αυτή στα νερά και το pH του διαλύματος είναι ουδέτερο ή αλκαλικό (Jackson, 1998, Churchman et al., 2006, Louloudis et al., 2021).

Γενικότερα, σε υψηλές τιμές pH ευνοείται η απομάκρυνση μέσω καταβύθισης λόγω της δημιουργίας υδροξυλίων και της ενίσχυσης της εκλεκτικότητας των αργιλικών ορυκτών για τα βαρέα μέταλλα σε σχέση με άλλα στοιχεία, όπως για παράδειγμα οι αλκαλικές γαίες, λόγω της μεγαλύτερης τάσης τους να υδρολύονται (Jackson, 1998). Επιπλέον, τα αργιλικά ορυκτά έχουν την ικανότητα να αυξάνουν το pH των εδαφών κι έτσι να μειώνουν τη βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων σε αυτά (Xu et al., 2017).

Σε περιπτώσεις που η πρόσληψη των βαρέων μετάλλων αποτελεί αναστρέψιμη διαδικασία, μετά την πρόσληψη από τα αργιλικά ορυκτά, για να επιτευχθεί η βέλτιστη αποτελεσματικότητα και τα βαρέα μέταλλα να μην απελευθερωθούν ξανά στο διάλυμα σε μια προσπάθεια επίτευξης

χημικής ισορροπίας, τα αργιλικά ορυκτά μπορούν να τροποποιηθούν. Στη περίπτωση του μπεντονίτη, η θέρμανσή του αυξάνει σημαντικά την ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων. Η θέρμανση αποτελεί την απλούστερη διεργασία τροποποίησης των αργιλικών ορυκτών, ενώ συχνά επιλέγονται πιο περίπλοκες διεργασίες χημικής τροποποίησης (Otunola and Ololade, 2020).

1.8.2. Εκλεκτικότητα των αργιλικών ορυκτών στα βαρέα μέταλλα

Δεν προσλαμβάνουν όλα τα αργιλικά ορυκτά τα ίδια βαρέα μέταλλα με την ίδια σειρά και την ίδια ευκολία, καθώς η ικανότητα προσρόφησης των διαφόρων ορυκτών δεν ακολουθεί πάντα την τάση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας. Η σειρά προτίμησης επηρεάζεται από την συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα αλλά και από το είδος του αργιλικού ορυκτού. Μετά από μελέτες, ο Tiller (1996) κατέληξε σε μία γενική σειρά εκλεκτικότητας της πρόσληψης των βαρέων μετάλλων από τα αργιλικά ορυκτά, η οποία παρουσιάζεται στον Πίν. 1.5. Συμπέρανε ότι η σειρά εκλεκτικότητας των βαρέων μετάλλων συμπίπτει με αυτή της υδρόλυσης των μεταλλικών κατιόντων, τονίζοντας το σημαντικό ρόλο των υδροξυλίων κατά την προσρόφηση, ενώ επισήμανε ότι το Co^{2+} και το Ni^{2+} δεν παρουσιάζουν την ίδια σειρά σε όλα τα αργιλικά ορυκτά και η θέση τους μπορεί να αλλάξει (Churchman et al., 2006). Στον Πίν. 1.5 παρουσιάζεται επίσης η σειρά εκλεκτικότητας βαρέων μετάλλων από ορισμένα αργιλικά ορυκτά και τον μπεντονίτη.

Πίνακας 1.5. Η εκλεκτικότητα των αργίλων σε βαρέα μέταλλα (Churchman et al., 2006, Burlakovs et al., 2014)

Γενική σειρά	$\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} = \text{Mn}^{2+}$
Μπεντονίτης	$\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$
Μοντμοριλονίτης	$\text{Ca}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$
Παλυγορσκήτης	$\text{Pb}^{2+} = \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$

Η εκλεκτικότητα του μοντμοριλονίτη κατά τη πρόσληψη κατιόντων, εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τον κορεσμό του διαλύματος σε συγκεκριμένα κατιόντα και την ικανότητα διόγκωσης του ενδοστοιβαδικού του χώρου, με τον νατριούχο μοντμοριλονίτη να παρουσιάζει σε μικρότερο βαθμό αυτή την ικανότητα σε σχέση με τον ασβεστούχο (Otunola and Ololade, 2020). Ο παλυγορσκήτης είναι πιο αποτελεσματικός από τον μοντμοριλονίτη στην πρόσληψη Zn^{2+} σε συνθήκες pH 4,5-7,0, ενώ παρουσιάζει μεγάλη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση του ραδιενεργού Cs^+ (Churchman et al., 2006, Nawrot et al., 2021).

1.9. Σκοπός της εργασίας

Σκοπό της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας αποτελεί η έρευνα της αποδέσμευσης ιχνοστοιχείων στο νερό, κυρίως βαρέων μετάλλων, από ρυπασμένα αστικά εδάφη και η ικανότητα δέσμευσης των ιχνοστοιχείων αυτών από αργιλικά ορυκτά σε μείγματα με διαφορετικές αναλογίες αργιλικού ορυκτού-ρυπασμένου εδάφους, μέσω της διερεύνησης της επίδρασης της αναλογίας των αργιλικών ορυκτών στα μείγματα στην δέσμευση των ιχνοστοιχείων. Προηγήθηκε η μελέτη της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης των δειγμάτων των αργιλικών ορυκτών ώστε να εξακριβωθεί η καταλληλότητά τους ως παράγοντες απορρύπανσης και η μελέτη της χημικής σύστασης των δειγμάτων εδάφους. Στόχο αποτέλεσε η διερεύνηση και η αξιολόγηση των αργιλικών ορυκτών σχετικά με τη πιθανή χρήση τους στην εξυγίανση των ρυπασμένων αστικών εδαφών και η επιλογή του βέλτιστου μείγματος από το οποίο θα επιτυγχάνεται η ελάχιστη δυνατή αποδέσμευση ιχνοστοιχείων στο νερό.

Ο λόγος που επιλέχθηκαν τα αργιλικά ορυκτά ως μέσο εξυγίανσης ήταν για να μελετηθεί αν η παρουσία των ορυκτών αυτών που χαρακτηρίζονται ως υλικά με σημαντική δεσμευτική ικανότητα μπορεί μέσω διεργασιών ρόφησης να επηρεάσει την έκπλυση διαφόρων βαρέων μετάλλων που περιέχονται στα ρυπασμένα αστικά εδάφη.

Τα αργιλικά ορυκτά που επιλέχθηκαν είναι ο σμεκτίτης και ο παλυγορσκίτης, ορυκτά με παρόμοια χημική σύσταση αλλά αρκετά διαφορετική δομή η οποία επηρεάζει πολλές από τις ιδιότητες τους και κατά συνέπεια τις χρήσεις τους. Τα δείγματα των αργιλικών ορυκτών λήφθηκαν από την εταιρεία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Ε. που βρίσκεται στη Κνίδη, στη λεκάνη των Βεντζίων του Νομού Γρεβενών, ενώ τα δείγματα του ρυπασμένου εδάφους προήλθαν από την λεκάνη της Πτολεμαΐδας στο Νομό Κοζάνης και συγκεκριμένα από τα κεντρικά πάρκα της πόλης της Πτολεμαΐδας.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

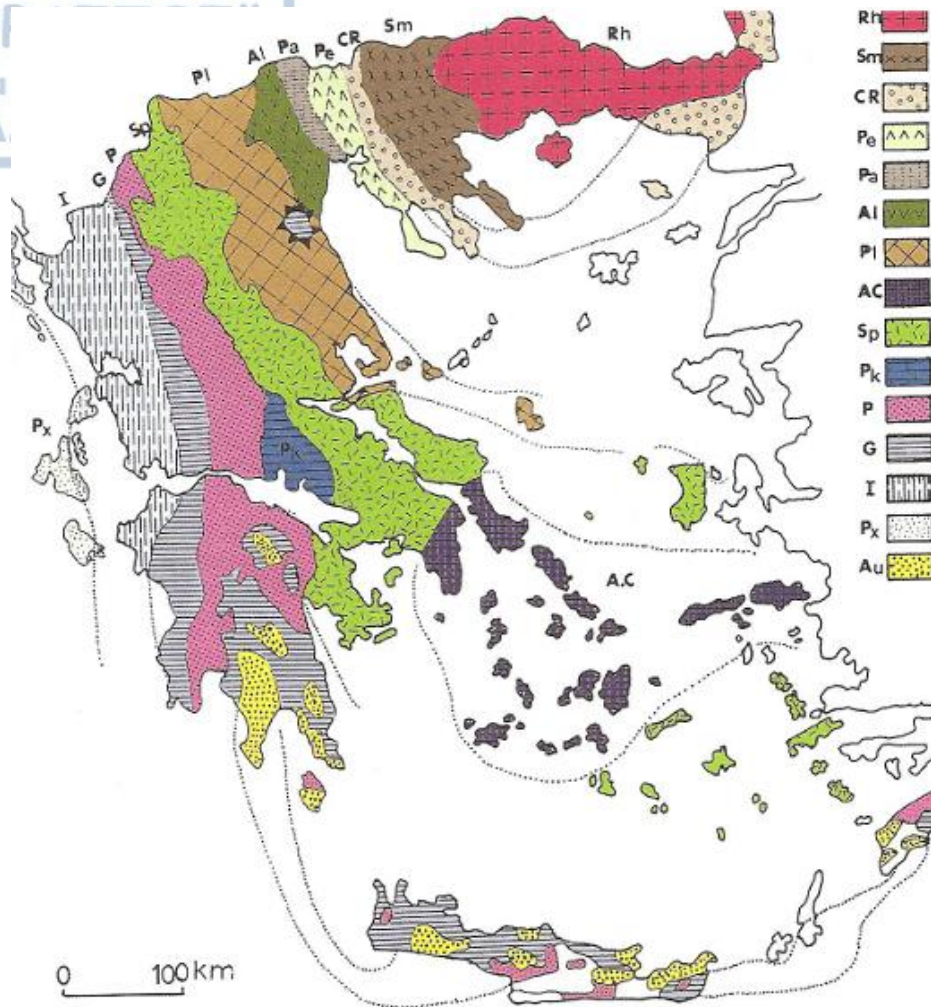
2.1. Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής

Τις περιοχές μελέτης αποτελούν η λεκάνη της Πτολεμαΐδας και η λεκάνη των Βεντζίων, οι οποίες τοποθετούνται γεωτεκτονικά στην Πελαγονική ζώνη. Η Πελαγονική ζώνη αποτελεί ένα μεγάλο ηπειρωτικό τέμαχος, τμήμα της Κιμμερικής ηπείρου το οποίο κατά το Περμο-Τριαδικό αποσπάστηκε από τη Γκοντβάνα και συγκολλήθηκε στην Ευρασιατική ηπειρωτική πλάκα. Εκατέρωθεν αυτού του τεμάχους αναπτύχθηκαν οι δύο ωκεάνιες περιοχές της Τηθύος, που αποτελούν σήμερα την ζώνη Αξιού και την Υποπελαγονική ζώνη, από τις οποίες προήλθαν οι οφιόλιθοι που τοποθετούνται με επώθηση στη Πελαγονική (Μουντράκης, 2021). Η Πελαγονική ζώνη ακολουθεί BBD-NNΔ διεύθυνση ξεκινώντας από τη Σερβία, μέσω της Βόρειας Μακεδονίας κατευθύνεται προς τους ορεινούς όγκους του Βόρα, του Βέρνου, του Βερμίου, των Πιερίων, του Ολύμπου, του Πηλίου και μέσω της Βόρειας Εύβοιας, των Σποράδων και της Βόρειας Χίου καταλήγει στη περιοχή Σακάρνα της Τουρκίας (Εικ. 2.1) (Μουντράκης, 2021).

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που συναντώνται και απεικονίζονται στην λιθοστρωματογραφική στήλη της Πελαγονικής ζώνης στην Εικ. 2.2, είναι οι εξής (Παυλίδης, 1985, Θωμαΐδου, 2009, Μουντράκης, 2021):

- **Το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο Παλαιοζωικής ηλικίας:** Αποτελεί το κύριο δομικό στοιχείο της ζώνης και υποδηλώνει τον ηπειρωτικό της χαρακτήρα, ενώ παρουσιάζει μεγάλη εξάπλωση στο χώρο της Πελαγονικής. Δεν είναι ενιαίο και ομογενές αλλά αποτελείται από πολλές παράλληλες ενότητες πετρωμάτων οι οποίες συνιστούν αλληπάλλληλα τεκτονικά λείπια και δημιουργήθηκαν σε όμοιες συνθήκες κατά το Παλαιοζωικό. Οι ενότητες αυτές αποτελούνται από γνευσίους, μιγματιτικούς γνευσίους, αμφιβολίτες και σχιστόλιθους. Κατά το Παλαιοζωικό, πριν το Άνω Λιθανθρακοφόρο, έλαβε χώρα η πρώτη μεταμόρφωση του υποβάθρου, η οποία ήταν αμφιβολιτικής φάσης.

- **Οι γνευσιωμένοι γρανίτες του Άνω Λιθανθρακοφόρου:** Σε όλη την έκταση της Πελαγονικής παρατηρείται η παρεμβολή μεγάλων πλουτωνικών όγκων μέσα στο κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο, τους οποίους απαρτίζουν γρανίτες, χαλαζιακοί μονζονίτες και χαλαζιακές φλέβες που φτάνουν σε πάχος μέχρι και τα 1000 m. Τα πετρώματα αυτά αποτελούν μαγματικές διεισδύσεις οι οποίες έχουν προκαλέσει φαινόμενα μεταμόρφωσης στο υπόβαθρο. Τα πετρώματα αυτά, στη μεγαλύτερη μάζα τους εμφανίζονται γνευσιωμένα λόγω της Αλπικής ορογένεσης που τα επηρέασε κατά το Άνω Ιουρασικό-Κάτω Κρητιδικό. Ένα ακόμα σημαντικό φαινόμενο που παρατηρείται είναι η παρουσία ζωνών έντονης μυλωνιτίωσης.



Εικόνα 2.1. Οι γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδας. Rh: Μάζα της Ροδόπης, Sm: Σερβομακεδονική μάζα, CR: Περιοδοπική ζώνη, Ζώνη Αξιού (Pe: Υποζώνη Παιονίας, Pa: Υποζώνη Πάικου, Al: Υποζώνη Αλμωπίας, Pl: Πελαγονική ζώνη, AC: Αττικοκυκλαδική ζώνη, Sp: Υποπελαγονική ζώνη, Pk: Ζώνη Παρνασσού Γκιώνας, P: Ζώνη Πίνδου, G: Ζώνη Γαβρόβου-Τριπόλεως, I: Ιόνιος ζώνη, Px: Ζώνη Παξών ή Προαπουλία, Au: Ενότητα πλακωδών ασβεστολίθων (Ιόνιος ζώνη) (Μουντράκης, 2021).

- **Οι Περμοτριάδικές μετακλαστικές ακολουθίες:** Πρόκειται για μια μετακλαστική ιζηματογενή σειρά η οποία παρουσιάζει πάχος περίπου 200 m, μέσα στην οποία εντοπίζονται παρεμβολές ορισμένων ηφαιστειακών υλικών. Αποτέθηκε πάνω στο κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο κατά το Πέρμιο-Κάτω Τριαδικό και μεταμορφώθηκε στη διάρκεια του Άνω Ιουρασικού-Κάτω Κρητιδικού, κατά την Αλπική ορογενετική περίοδο. Η σειρά αυτή αποτελείται από φυλλίτες, σχιστόλιθους, μετα-ψαμμίτες, χαλαζιακά μετα-κροκαλοπαγή, μετα-ρυόλιθους και μετα-βασάλτες με παρεμβολές φακών ασβεστολιθικών λατυποπαγών και ανακρυσταλλωμένων ασβεστολίθων. Εμφανίζεται στο δυτικό περιθώριο της Πελαγονικής και αντιπροσωπεύει ιζηματογένεση ηπειρωτικής κατωφέρειας, ενώ τα ηφαιστειακά υλικά που εμφανίζονται συνδέονται με την ηφαιστειότητα που αναπτύχθηκε κατά τη διάρκεια του Περμοτριάδικού.

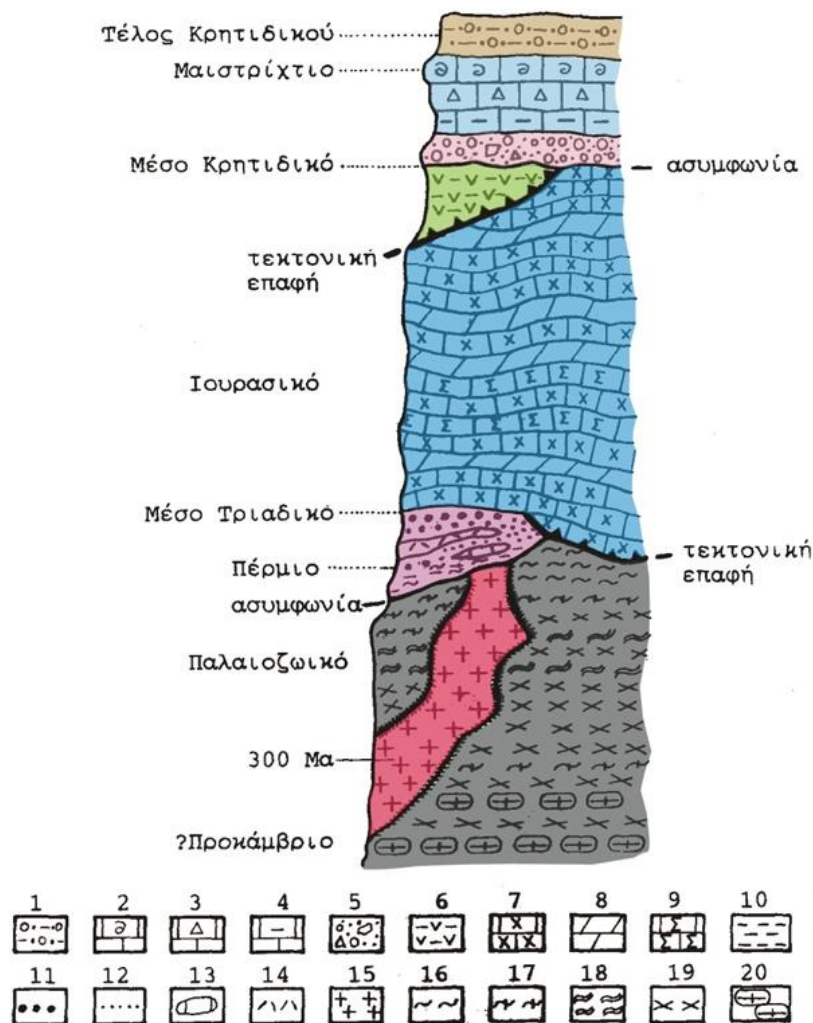
• **Τα ανθρακικά καλύμματα:** Αποτελούν τα ιζήματα της κύριας Αλπικής ιζηματογένεσης της Πελαγονικής ή οποία είναι νηριτική ανθρακική και λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του Τριαδικού-Ιουρασικού. Τα πετρώματα της ιζηματογένεσης αυτής καταλαμβάνουν μεγάλες εκτάσεις της ζώνης και αναφέρονται ως «Μεσοζωικό ανθρακικό κάλυμμα της Πελαγονικής». Στην πραγματικότητα πρόκειται για δύο ξεχωριστά καλύμματα που αποτέθηκαν στο ανατολικό και το δυτικό περιθώριο της ζώνης. Το δυτικό κάλυμμα είναι αυτόχθονο καθώς αποτέθηκε πάνω στα μετακλαστικά ιζήματα και αποτελείται από ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους με ελάχιστες λεπτές πηλινικές ενστρώσεις. Το ανατολικό κάλυμμα είναι παρα-αυτόχθονο, αποτέθηκε στο ανατολικό περιθώριο, προς τη ζώνη Αλμωπίας και τοποθετήθηκε με επώθηση πάνω στο κρυσταλλοσχιστόδες υπόβαθρο της Πελαγονικής στο οποίο εντοπίζεται χωρίς τη μεσολάβηση των μετακλαστικών ιζημάτων. Αποτελείται από ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους, μάρμαρα, σιπολίνες και δολομίτες. Και τα δύο καλύμματα εμφανίζουν μεταμόρφωση ανάλογη με αυτή που παρατηρείται στις μετακλαστικές ακολουθίες που έλαβε χώρα κατά το Άνω Ιουρασικό-Κάτω Κρητιδικό.

• **Οι οφιόλιθοι και τα συνοδά τους ιζήματα:** Στον χώρο της Πελαγονικής εντοπίζονται σημαντικές εμφανίσεις οφιολιθικών μαζών στα δύο περιθώρια της ζώνης, ενώ παρατηρούνται μικρότερες εμφανίσεις και σε κάποιες περιοχές στο εσωτερικό της. Οι οφιόλιθοι είναι αλλόχθονοι, τοποθετούνται με επώθηση πάνω στα ανθρακικά καλύμματα στα περιθώρια της ζώνης και προέρχονται από τις δύο ωκεάνιες περιοχές εκατέρωθεν της Πελαγονικής, την ζώνη Αξιού στα ανατολικά και την Υποπελαγονική ζώνη στα δυτικά. Οι οφιολιθικές μάζες αποτελούνται από σερπεντινίτες στη βάση, ενώ στη συνέχεια εμφανίζεται η μανδυακή σειρά με εναλλαγές χαρτζβουργιτών και δουνιτών πλούσιους σε χρωμίτες, γάββροι, νορίτες, pillow lavas και διαβάσεις. Τα συνοδά ιζήματα αποτελούνται από κερατόλιθους, αργιλικούς σχιστόλιθους, πυριτόλιθους και κλαστικά ιζήματα με υλικά προερχόμενα από βασικά πυριγενή πετρώματα. Επιπλέον, σε κάποιες περιοχές εμφανίζεται λάβα βασαλτικής-ανδεσιτικής σύστασης. Κατά την επώθηση των οφιολίθων πάνω στα ανθρακικά καλύμματα σχηματίστηκαν χαρακτηριστικά τεκτονικά οφιολιθικά mélange. Το οφιολιθικό σύμπλεγμα του Βούρινου αποτελεί τη σημαντικότερη οφιολιθική ακολουθία στον χώρο της Πελαγονικής. Βρίσκεται στο δυτικό περιθώριο της ζώνης και αντιπροσωπεύει τον κατεστραμμένο ωκεάνιο φλοιό της Τηθύος, ενώ το πάχος του φτάνει τα 700 m.

• **Τα επικλυσιογενή ιζήματα:** Μετά την ανάδυση των εσωτερικών ζωνών και τη χέρσευση κατά το Άνω-Ιουρασικό-Κάτω Κρητιδικό, ακολούθησε η επίκλυση της θάλασσας στο Μέσο-Άνω Κρητιδικό, με τα ιζήματα της επίκλυσης να τοποθετούνται με ασυμφωνία πάνω στα ανθρακικά καλύμματα και όπου υπάρχουν, πάνω στους οφιόλιθους. Τα ιζήματα αυτά περιλαμβάνουν κροκαλοπαγή, λατυποπαγή, μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, συμπαγείς ασβεστόλιθους και τέλος, τον

φλύσχη της Πελαγονικής, ηλικίας Άνω Μαιστριχτίου-Παλαιοκαίνου, η εμφάνιση του οποίου είναι σχετικά περιορισμένη.

- **Νεογενή και Τεταρτογενή ιζήματα:** Μετά την απόθεση του φλύσχη και σε ασυμφωνία με αυτόν, αποτίθενται στις λεκάνες που έχουν δημιουργηθεί κατά το Άνω Μειόκαινο, τα νεογενή κλαστικά ιζήματα λιμναίας προέλευσης, κυρίως μάργες, πάχους μερικών εκατοντάδων μέτρων εντός των οποίων αναπτύσσονται κατά θέσεις σημαντικά κοιτάσματα λιγνίτη σε στρώσεις. Ανώτερα και σε ασυμφωνία με αυτά, αποτίθεται κατά το Τεταρτογενές μια σειρά κλαστικών ιζημάτων ποταμοχερσαίας προέλευσης (Koukouzas et al., 2019, Μουντράκης, 2021).



Εικόνα 2.2. Συνοπτική λιθοστρωματογραφική στήλη της Πελαγονικής ζώνης. 1-5: επικλυσιογενή ιζήματα Μέσου-Άνω Κρητιδικού, 6: οφιδόλιθοι και συνοδά πελαγικά ιζήματα, 7-9: πετρώματα των δύο ανθρακικών καλυμμάτων Τριαδικού-Ιουρασικού, 10-14: πετρώματα της μετακλαστικής σειράς Περμίου-Κάτω Τριαδικού, 15: γνευσιωμένοι γρανίτες Άνω Λιθανθρακοφόρου, 16-20: πετρώματα του κρυσταλλοσχιστώδους υποβάθρου Παλαιοζωικής ή και Προκάμβριας ηλικίας (Μουντράκης, 2021).

2.2. Τεκτονική της ευρύτερης περιοχής

Σύμφωνα με τον Μουντράκη (2021) στο χώρο της Πελαγονικής έχουν παρατηρηθεί τρεις περίοδοι παραμόρφωσης. Η 1^η ορογενετική περίοδος έλαβε χώρα πριν το Άνω Λιθανθρακοφόρο και επηρέασε το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο σε συνθήκες αμφιβολιτικής μεταμόρφωσης. Η 2^η ορογενετική περίοδος έλαβε χώρα κατά το Άνω Ιουρασικό-Κάτω Κρητιδικό. Σε αυτή τη περίοδο εκδηλώθηκε η καταστροφή των δύο ωκεάνιων περιοχών εκατέρωθεν της Πελαγονικής με αποτέλεσμα τον ισχυρό τεκτονισμό, την επώθηση των οφιολίθων και των συνοδών σε αυτούς ιζημάτων στα ηπειρωτικά περιθώρια της ζώνης και την επώθηση του ανατολικού ανθρακικού καλύμματος στο πάνω στο κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο. Σε αυτή τη φάση δημιουργήθηκε η επικρατούσα σχιστότητα των πετρωμάτων της Πελαγονικής. Η οριστική ανάδυση της Πελαγονικής έλαβε χώρα κατά τη 3^η ορογενετική περίοδο στο Τριτογενές με την τελική σύγκρουση της Απουλίας πλάκας με την Πελαγονική και την Ευρασία. Σχηματίστηκαν μεγάλες πτυχές και σπουδαίες δομές όπως οι λεπίσσεις των σχηματισμών της Πελαγονικής και η επώθηση τους από τα ανατολικά προς τα δυτικά (Θωμαΐδου, 2009, Μουντράκης, 2021).

Στο Μέσο-Άνω Ολιγόκαινο και το Μειόκαινο-Πλειόκαινο ακολούθησε η μεγάλη εφελκυστική τεκτονική στο χώρο της Πελαγονικής που προκάλεσε την κατάρρευση του ορογενούς, δημιούργησε μεγάλα ρήγματα αποκόλλησης διεύθυνσης ΒΔ-ΝΑ και οδήγησε στη δημιουργία των μεγάλων νεογενών λεκανών (Μουντράκης, 2021).

Η λεκάνη Φλώρινας-Πτολεμαΐδας-Κοζάνης-Σερβίων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες νεογενείς λεκάνες τόσο στο χώρο της Πελαγονικής, όσο και ολόκληρου του Ελληνικού χώρου. Ξεκινάει από το Μοναστήρι της Βόρειας Μακεδονίας και μέσω της Φλώρινας, του Αμυνταίου, της Πτολεμαΐδας και της Κοζάνης, καταλήγει στα Σέρβια, ακολουθώντας διεύθυνση ΒΒΔ-ΝΝΑ, παράλληλη στον ορογενετικό άξονα των Ελληνίδων γεωτεκτονικών ζωνών. Στο σύνολο της η λεκάνη έχει μήκος 100 km, μέσο πλάτος 15 km και μέσο απόλυτο υψόμετρο τα 600 m (Παυλίδης, 1985). Η λεκάνη οριοθετείται από τους ορεινούς όγκους του Βερμίου στα ανατολικά και του Ασκίου στα δυτικά. Αποτελεί μία τεκτονική τάφρο που δημιουργήθηκε κατά την εφελκυστική τεκτονική στο Άνω Μειόκαινο. Η εφελκυστική τεκτονική ακολούθησε την αλπική ορογένεση, σχηματίζοντας μεγάλα κανονικά ρήγματα αποκόλλησης μικρής κλίσης και διεύθυνσης ΒΔ-ΝΑ που οριοθετούν τα περιθώρια της λεκάνης. Την εφελκυστική τεκτονική ακολούθησε η πλήρωση της λεκάνης από τα νεογενή ιζήματα (Παυλίδης, 1985, Μουντράκης, 2021).

Μετά τη δημιουργία της τάφρου και της απόθεσης νεογενών ιζημάτων εντός αυτής, έλαβε χώρα έντονος τεκτονισμός με ρήγματα κυρίως ΒΑ – ΝΔ διεύθυνσης, κάθετα στα προηγούμενα. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία νέων εξαρμάτων και βυθισμάτων που χωρίζουν τη τάφρο σε επιμέρους λεκάνες οι οποίες αποτελούν τις κύριες λιγνιτοφόρες λεκάνες της Δυτικής Μακεδονίας.

Στην ευρύτερη περιοχή παρατηρείται έντονη νεοτεκτονική δραστηριότητα η οποία έχει επηρεάσει, είτε με επανενεργοποίηση αλπικών ρηγμάτων, είτε με δημιουργία νέων, τόσο τους βραχώδεις σχηματισμούς του υποβάθρου στα περιθώρια της λεκάνης, όσο και τους νεότερους ιζηματογενείς σχηματισμούς στο εσωτερικό της, οι οποίοι επικάθονται ασύμφωνα στο Αλπικό και προ-Αλπικό υπόβαθρο. Η πλειονότητα των ρηγμάτων της λεκάνης είναι κανονικά, αφού σχετίζονται με εφελκυστική τεκτονική, ενώ υπάρχουν και κάποια ανάστροφα ρήγματα (Παυλίδης, 1985, Θωμαΐδου, 2009, Μουντράκης, 2021).

2.3. Γεωλογία των περιοχών μελέτης

2.3.1. Γεωλογία της λεκάνης της Πτολεμαΐδας

Η λεκάνη της Πτολεμαΐδας αποτελεί μία από τις επιμέρους λεκάνες που δημιουργήθηκαν στο χώρο της τεκτονικής τάφρου Φλώρινας-Πτολεμαΐδας-Κοζάνης-Σερβίων μετά την εφελκυστική τεκτονική που έλαβε χώρα κατά το Νεογενές. Αποτελεί ένα βύθισμα το οποίο οριοθετείται από το έξαρμα Ξινού Νερού-Αετού στα βόρεια που τη χωρίζει από τη λεκάνη Φλώρινας και το έξαρμα Δρεπάνου-Κοζάνης στα νότια που τη διαχωρίζει από τη λεκάνη της Κοζάνης (Παυλίδης, 1985). Η λεκάνη της Πτολεμαΐδας αποτελεί μία από τις σημαντικότερες νεογενείς λεκάνες της Ελλάδας καθώς σε αυτή αναπτύσσονται σημαντικά κοιτάσματα λιγνιτών. Η κύρια φάση λιγνιτογένεσης σημειώνεται από το Ηώκαινο μέχρι το Κατώτερο Πλειστόκαινο, και συνδέεται με την έντονη μετα-αλπική ρηξιγενή τεκτονική και ταφρογένεση που δημιούργησε πολυάριθμες ενδοηπειρωτικές λεκάνες (Μουντράκης, 2021).

Τα νεογενή και τεταρτογενή ιζήματα της λεκάνης είναι ως επί το πλείστον λιμναίας προέλευσης όπως μάργες, άργιλοι και άμμοι στα στρώματα των οποίων παρεμβάλλονται λιγνιτικοί σχηματισμοί, ενώ συναντώνται και χερσαίες αποθέσεις (ποταμοχειμάρριες), κυρίως χαλαρά κροκαλοπαγή και άμμοι ηλικίας Μειοκαίνου-Πλειοκαίνου τα οποία επικάθονται ασύμφωνα στους σχηματισμούς του υποβάθρου. Από τα ανώτερα προς τα κατώτερα, τους νεογενείς και τεταρτογενείς σχηματισμούς της λεκάνης της Πτολεμαΐδας αποτελούν (Παυλίδης, 1985):

- **Τα υπερκείμενα των λιγνιτικών σχηματισμών.**
 - **Τεταρτογενείς σχηματισμοί:** Αποτίθενται σε ασυμφωνία με τους κατώτερους νεογενείς σχηματισμούς και αποτελούνται από σειρά κλαστικών ιζημάτων ποταμοχερσαίας προέλευσης. Τον σημαντικότερο σχηματισμό αποτελεί ο σχηματισμός Προαστείου που συνίσταται από πολύμεικτα κροκαλοπαγή σε εναλλαγή με άμμους, αργίλους και ενστρώσεις ψαμμιτών. Χαρακτηριστικό του σχηματισμού αποτελεί η σταυρωτή στρώση.

– **Νεογενείς σχηματισμοί:** Αναπτύσσονται σε τρεις διακριτούς ορίζοντες και χαρακτηρίζονται με βάση το επικρατέστερο χρώμα που εμφανίζουν. Διακρίνονται από τα νεότερα προς τα παλαιότερα:

- ο **Στη κόκκινη σειρά,** που αποτελείται από χαλίκια αργιλικής και ασβεστολιθικής σύστασης, αμμοχάλικα, κροκάλες, λατύπες, κροκαλοπαγή και λατυποπαγή. Η συνεκτικότητα των κροκαλοπαγών και των λατυποπαγών κυμαίνεται από μέτρια χαλαρά έως συμπαγή.
- ο **Στη κίτρινη σειρά,** που αποτελείται από εναλλαγές ασβεστούχων άμμων, αργίλων, αμμοχάλικων, κροκαλοπαγών, ψαμμιτών και πηλιδών. Τα κροκαλοπαγή και οι ψαμμίτες εμφανίζονται σε φακούς πολύ μεγάλης σκληρότητας.
- ο **Στη πράσινη σειρά.** Αποτελείται από αργίλους, άμμους, μάργες και αμμοχάλικα.

• **Τα λιγνιτοφόρα στρώματα,** διαχωρίστηκαν σε δύο διακριτούς ορίζοντες μετά από τη χαρτογράφηση των νεογενών σχηματισμών της ευρύτερης περιοχής και τη λιθολογική εξέταση των πυρήνων των γεωτρήσεων. Μεταξύ των οριζόντων παρατηρείται διαφορά ως προς την ηλικία, τη σύσταση, αλλά και τον τύπο της λιγνιτοφορίας που φιλοξενούν. Έτσι τα ιζήματα στα οποία εντοπίζονται λιγνιτικοί ορίζοντες στη λεκάνη της Πτολεμαΐδας διακρίνονται από τα νεότερα προς τα παλαιότερα (Κώτης και Παπανικολάου, 2000):

- **Στην ανώτερη σειρά,** Πλειοκαινικής ηλικίας που περιλαμβάνει γαιώδεις λιγνίτες γνωστοί ως γεώδεις λιγνίτες της Πτολεμαΐδας, σε εναλλαγή με μάργες και αργίλους, ενώ πολλές φορές στην οροφή εντοπίζονται ενστρώσεις ξυλίτη.
- **Στον ενδιάμεσο σχηματισμό στείρων υλικών,** που χαρακτηρίζεται από μάργες, ενστρώσεις λιμναίας κρητίδος, αργίλων και λεπτές ενστρώσεις λιγνιτών.
- **Στη κατώτερη σειρά,** ηλικίας κάτω Πλειοκαίνου όπου επικρατούν οι λιγνίτες ξυλώδους τύπου με μεγάλο πάχος στρωμάτων, σε εναλλαγές με μικρά στρώματα μαργών και αργίλων. Στα αρχικά στρώματα εντοπίζεται ο ορίζοντας του χαρακτηριστικού απολιθώματος Neritina ενώ στα τελικά στρώματα ο ορίζοντας της χαρακτηριστικής άμμου. Με βάση τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους, το πάχος τους, που κυμαίνεται μεταξύ 4-24 m, τον όγκο των αποθεμάτων και τη δυνατότητα εκμετάλλευσης, οι λιγνίτες της κατώτερης σειράς θεωρούνται μεγαλύτερης οικονομικής σημασίας (Κώτης και Παπανικολάου, 2000).

• **Τους υποκείμενους σχηματισμούς.** Ο σημαντικότερος από αυτούς είναι ο σχηματισμός της τελικής μάργας που δείχνει το τέλος του λιγνιτικού κοιτάσματος και αποτελείται από λιμναία κρητίδα, μάργες και ασβεστολιθική ιλύ, ηλικίας ανώτερου Πλειοκαίνου.

2.3.1.1. Κοιτάσματα λιγνιτών και ιπτάμενη τέφρα

Οι λιγνίτες της περιοχής χρησιμοποιούνταν για τη θέρμανση των κατοίκων ως υποκατάστατο του ξύλου ήδη από τις αρχές τις δεκαετίας του 1930. Η συστηματική εκμετάλλευση έλαβε χώρα σε αρκετά ορυχεία σε όλο το μήκος της λεκάνης από το 1939 ενώ σήμερα λειτουργούν τρία ορυχεία, το Βόρειο και Νότιο Πεδίο και το ορυχείο Αχλάδας. (Καβουρίδης, 2000, Τσώλας, 2000, Κώτης και Παπανικολάου, 2000, All About Energy, n.d., Δ.Ε.Η., n.d.).

Η καύση των λιγνιτών οδηγεί στη παραγωγή μεγάλου όγκου αποβλήτων και παραπροϊόντων, με το σημαντικότερο και αυτό που δημιουργεί τα μεγαλύτερα προβλήματα στην υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον να είναι η τέφρα (Georgakopoulos et al., 1992, Τσώλας, 2000). Η τέφρα αποτελεί το στερεό υπόλειμμα που μένει μετά την ανάφλεξη του οργανικού υλικού σε ειδικό φούρνο. Μπορεί να διακριθεί σε ιπτάμενη τέφρα η οποία μετά τη καύση του λιγνίτη παρασύρεται από τα καπναέρια και συλλέγεται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα, και τη καταπίπτουσα τέφρα ή τέφρα πυθμένα ή οποία καταπίπτει σε μία δεξαμενή νερού κάτω από τον πυθμένα του καυστήρα και απομακρύνεται με τη χρήση ταινιοδρόμων (Καβουρίδης, 2000, Κώτης και Παπανικολάου, 2000, All About Energy, n.d.). Αυτή που δημιουργεί το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα είναι η ιπτάμενη τέφρα καθώς πολλές φορές διαφεύγει των ηλεκτροστατικών φίλτρων και καταλήγει στην ατμόσφαιρα.

Τα στοιχεία, σε μορφή οξειδίων, που εντοπίζονται στη τέφρα που παράγεται από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς στη Δυτική Μακεδονία χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες (Georgakopoulos et al., 2002, Iordanidis et al., 2001, Τζούλης κ.α., 2000, Kastanaki et al., 2012):

- Τα κύρια στοιχεία, τα οποία βρίσκονται σε συγκέντρωση μεγαλύτερη του 8% κ.β. του συνολικού όγκου. Αυτά είναι το CaO , το SiO_2 και το Al_2O_3 .
- Τα δευτερεύοντα στοιχεία, τα οποία βρίσκονται σε συγκέντρωση μικρότερη του 8% κ.β. του συνολικού όγκου, όπως το FeO , το MgO , το SO_3 , το K_2O , το Na_2O και το TiO_2 .
- Τέλος εντοπίζονται αρκετά ιχνοστοιχεία, τα οποία βρίσκονται σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 0,02% κ.β. (200 ppm), με σημαντικότερα να τον Pb, το Ni, το Cu, το Cr, τον Zn, το Cd, τον Hg, το As, το V, το Mo, το Sb, το Be, το Co, τον F, το Se και το U.

Πολλά από τα ιχνοστοιχεία που εντοπίζονται στους λιγνίτες και κατ' επέκταση στη τέφρα, χαρακτηρίζονται ως πιθανώς τοξικά βάσει του τύπου τους, της περιεκτικότητας τους και του τρόπου σύνδεσής τους με τον άνθρακα, δηλαδή αν σχετίζονται με το οργανικό ή το ανόργανο μέρος τους, γεγονός που καθορίζει τη συμπεριφορά τους κατά τη καύση, τον εμπλουτισμό τους στους αέριους ρύπους, τα αιωρούμενα σωματίδια και στην ιπτάμενη ή καταπίπτουσα τέφρα (Tsikritzis et al., 2002).

Οι τέφρες που παράγονται από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς στη λεκάνη της Πτολεμαΐδας χαρακτηρίζονται ως ασβεστιτικές καθώς υπερσχύει το CaO το οποίο εντοπίζεται σε ποσοστό 25-50% κ.β., ενώ το SiO_2 εντοπίζεται σε ποσοστό 20-35% κ.β. Αντιθέτως, οι τέφρες που παράγονται από τη λεκάνη της Φλώρινας, βόρεια της λεκάνης της Πτολεμαΐδας, χαρακτηρίζονται ως πυριτικές (SiO_2 : 35-50% κ.β., CaO : 5-25% κ.β.) (Τζούλης κ.α., 2000, Kastanaki et al., 2012).

Όσον αφορά την ορυκτολογία της ιπτάμενης τέφρας, αυτή αποτελείται από άμορφο υλικό σε ποσοστό 3-37% κ.β., ασβεστίτη, χαλαζία, αστρίους, ανυδρίτη και μαρμαρυγίες. Μορφολογικά, αποτελείται από ακανόνιστα, ωοειδή και σφαιρικά σωματίδια, ενώ είναι εμφανής η απουσία ινωδών σωματιδίων (Filippidis and Georgakopoulos, 1992, Georgakopoulos et al., 1992, Georgakopoulos et al., 1994, Michailidis and Trontsios, 2000, Αδαμίδου κ.α., 2005).

2.3.1.2. Χαρακτηριστικά των εδαφών της περιοχής

Σύμφωνα με εδαφολογικές έρευνες του Ι.Γ.Μ.Ε. (2001), τα εδάφη της λεκάνης της Πτολεμαΐδας χαρακτηρίζονται ως ιλυοαργιλοπηλώδη, ενώ είναι αλκαλικά με pH που κυμαίνεται μεταξύ 7,5-8,5, με εξαίρεση την περιοχή των λιμνών Ζάζαρη, Χειμαδίτιδα και της περιοχής του χωριού Αναρράχη, βόρεια της πόλης της Πτολεμαΐδας, στα εδάφη των οποίων επικρατούν όξινες τιμές pH (Ι.Γ.Μ.Ε., 2001).

Έχει αποδειχθεί ότι ο εμπλουτισμός των εδαφών της περιοχής σε ορισμένα στοιχεία και σε ορισμένες θέσεις μπορεί να αποδοθεί στην εκμετάλλευση των λιγνιτικών κοιτασμάτων και την απόθεση της ιπτάμενης τέφρας. Οι Tsikritzis et al. (2002), μελέτησαν την συσχέτιση των αυξημένων συγκεντρώσεων κάποιων ιχνοστοιχείων, με την επικρατούσα διεύθυνση του ανέμου στην περιοχή η οποία είναι η ΒΒΔ. Συμπέραναν ότι τα περισσότερα ιχνοστοιχεία και κυρίως το Mn, το Co, το Ni και το Cr παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις, κυρίως στο νότιο τμήμα της λεκάνης. Οι Kazakis et al. (2018) εντόπισαν επίσης αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και κυρίως Cr στη λεκάνη Σαριγκιόλ, στα νότια της λεκάνης Πτολεμαΐδας-Κοζάνης, παράλληλα στον ανοιχτό ταινιόδρομο Α9 μεταφοράς της τέφρας από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου στη περιοχή απόθεσής της. Η επιβάρυνση των εδαφών της περιοχής σε βαρέα μέταλλα λόγω της απόθεσης της τέφρας σε αυτά έχει αποδειχθεί με βάση μελέτες που έχουν γίνει κατά καιρούς για τα εδάφη της περιοχής (Georgakopoulos et al., 1996, 2002, Φιλιππίδης κ.α., 1997, Μουχτάρης κ.ά., 1999, 2000, Sachanidis et al., 2000, Iordanidis et al., 2001, Petaloti et al. 2006, Kazakis et al. 2017, 2018).

2.3.2. Γεωλογία της λεκάνης των Βεντζίων

Η λεκάνη των Βεντζίων βρίσκεται στα ΝΑ του Νομού Γρεβενών, ΝΔ του όρους Βούρινος, με έκταση περίπου 70 km², πλάτος 6 km και μήκος 22 km. Αποτελεί τμήμα μιας μεγαλύτερης λεκάνης που εξελίχθηκε στη περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας στο Άνω Πλειόκαινο-Κάτω Πλειστόκαινο

(Kastritis et al., 2003). Η ηλικία της λεκάνης υπολογίστηκε με βάση τα ρήγματα της περιοχής και τις εμφανίσεις απολιθωμάτων προβοσκιδωτών (Παπαδημητρίου, 2020). Στα ιζήματα της λεκάνης δεν εντοπίζονται έντονες τεκτονικές κινήσεις, παρά μόνο μικροδομές. Στην Εικ. 2.3 παρουσιάζεται ο γεωλογικός χάρτης της λεκάνης.

- **Υπόβαθρό της λεκάνης:** Αποτελείται από τα υπερβασικά πετρώματα του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου και τα μολασσικά ιζήματα της σειράς Τσοτυλίου της Μεσοελληνικής Αύλακας (Kastritis et al., 2003). Στο οφιολιθικό υπόβαθρο της λεκάνης έχουν εντοπιστεί σμεκτιτικοί σαπρόλιθοι ενώ σμεκτιτικοί-σερπεντινιτικοί άμμοι εντοπίστηκαν στη μολάσσα της Μεσοελληνικής αύλακας στη περιοχή της λεκάνης. Παλυγορσκήτης δεν εμφανίζεται σε κανένα από τα δύο (Kastritis et al., 2003). Η σειρά Τσοτυλίου αποτελεί μία από τις σειρές της Μεσοελληνικής Αύλακας που αναπτύσσεται στον χώρο της Υποπελαγονικής ζώνης και αποτελείται από μολασσικά ιζήματα χερσαίας, χερσοποτάμιας, λιμναίας και θαλάσσιας προέλευσης σε εναλλαγή μεταξύ τους. Τα ιζήματα αυτά αποτέθηκαν κατά το Ολιγόκαινο-Μειόκαινο με προσφορά υλικού από τη ζώνη της Πίνδου και την Πελαγονική. Η σειρά Τσοτυλίου αποτελείται από εναλλαγές κροκαλοπαγών, ψαμμιτών και μαργών, ενώ τη βάση της σειράς αποτελούν τα οφιολιθικά κροκαλοπαγή. Στα κατώτερα μέρη της σειράς παρατηρήθηκαν σιδηρονικελιούχες εμφανίσεις που επικάθονται ασύμφωνα στο οφιολιθικό σύμπλεγμα του Βούρινου. Το μέγιστο πάχος της σειράς φτάνει τα 200 m.

Πάνω στα μολασσικά ιζήματα επικάθονται με γωνιώδη ασυμφωνία ποταμολιμναίοι σχηματισμοί της λεκάνης, καθαρά κλαστικοί σχετιζόμενοι με το υπόβαθρο, με οριζόντια στρώση και μέγιστο πάχος 200 m. Από τα κατώτερα στρώματα προς τα ανώτερα τους σχηματισμούς της λεκάνης αποτελούν (Kastritis et al., 2003, Παπαδημητρίου, 2020):

- **Το κροκαλοπαγές βάσης:** Μέτρια συνεκτικό με κατά τόπους εμφανίσεις ψαμμιτικών οριζόντων και άμμων. Οι κροκάλες αποτελούνται κυρίως από οφιόλιθους του συμπλέγματος του Βούρινου και σε μικρότερο ποσοστό από άλλους τύπους πετρωμάτων καθώς υπάρχουν διάφορες πηγές τροφοδοσίας.

- **Τα ενδιάμεσα μέρη της σειράς:** Αποτελούνται από εναλλαγές κροκαλοπαγών με ερυθροκόκκινες αργιλικές ενστρώσεις εξαιτίας των εναλλαγών στα περιβάλλοντα απόθεσης, αμμούχους αργίλους, ενώ εντοπίζονται παρεμβολές ψηφιδοπαγών υπερβασικής σύστασης.

- **Την ανώτερη σειρά:** Τα μέρη της είναι πιο λεπτόκοκκα. Σε αυτή αναπτύσσονται σημαντικά κοιτάσματα αργίλων. Οι ενστρώσεις των αργίλων εναλλάσσονται κατά τόπους με ψηφιδοπαγή και κροκαλοπαγή υπερβασικής σύστασης και ασβεστολιθικά κορήματα.

2.3.2.1. Κοιτάσματα Mg-Fe Σμεκτίτη και Παλυγορσκήτη

Το 1998 ανακαλύφθηκαν από τον γεωλόγο Ι. Καστρίτη σημαντικά κοιτάσματα πλούσιου σε Mg και Fe σμεκτίτη, παλυγορσκήτη και μικτών φάσεων σμεκτίτη-παλυγορσκήτη στην λεκάνη των Βεντζίων, ηλικίας Ανώτερου Πλειοκαίνου-Κατώτερου Πλειστοκαίνου, τα οποία θεωρούνται υψηλής ποιότητας και μεγάλης γεωλογικής και οικονομικής σημασίας (Kastritis, 2003, Gionis et al., 2006, 2007). Τέτοια κοιτάσματα εντοπίζονται σε πολύ λίγα μέρη του κόσμου με σημαντικότερα αυτά της πολιτείας Georgia των Η.Π.Α. Τα κοιτάσματα παλυγορσκήτη στη λεκάνη των Βεντζίων αποτελούν τα μεγαλύτερα κοιτάσματα της Ευρώπης και από τα μεγαλύτερα στον κόσμο (Kastritis et al. 2003, Kantiranis et al., 2005).

Σύμφωνα με τους Kastritis et al. (2003), τα κοιτάσματα σμεκτίτη και παλυγορσκήτη στη λεκάνη των Βεντζίων είναι ιζηματογενούς προέλευσης και ο σχηματισμός τους οφείλεται σε διαγενετικές διαδικασίες κατά τις οποίες προϋπάρχον αμμώδες σμεκτιτικό υλικό μετασχηματίστηκε με την πάροδο του χρόνου σε σμεκτιτική άργιλο. Θεωρείται ότι το αμμώδες υλικό προέρχεται από την εξαλλοίωση των υπερβασικών πετρωμάτων του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου και τις σμεκτιτικές άμμους της Μεσοελληνικής αύλακας. Ο παλυγορσκήτης σχηματίστηκε επίσης με διαγενετικές διεργασίες σε συνδυασμό με την in-situ επίδραση διαλυμάτων πλούσιων σε Si στον προϋπάρχον σμεκτίτη, αντίδραση που συνδέεται με απελευθέρωση Fe_2O_3 (Kastritis et al., 2003, Kantiranis et al., 2005). Για το σχηματισμό του παλυγορσκήτη απαιτούνται μεγάλες ποσότητες Si, Al και Mg που πιστεύεται ότι προήλθαν από τα υπερβασικά πετρώματα και τη μολάσσα.

Τα στρώματα στα οποία αναπτύσσονται τα κοιτάσματα αργίλων (άνωτερη σειρά της λεκάνης των Βεντζίων, βλ. Υποκ. 2.3.2.) αποτελούνται από τα κατώτερα προς τα ανώτερα από (Kastritis et al., 2003):

- Μια σειρά βάσης αποτελούμενη από κροκάλες, ελαφρώς συνεκτικά κροκαλοπαγή-λατυποπαγή και άμμους.
- Μία κατώτερη σειρά σμεκτιτικής και αμμώδους αργίλου με παρεμβαλλόμενα στρώματα κροκάλων, μέγιστου πάχους 150 m.
- Μια ανώτερη σειρά η οποία αποτελείται κυρίως από στρώματα παλυγορσκήτη, μέσου πάχους 2-6 m και μέγιστου πάχους 18 m.
- Ένα κάλυμμα αποτελούμενο από χαλίκια, κροκάλες και άμμους με πολυάριθμους λεπτούς φακούς σμεκτιτικού και παλυγορσκιτικού υλικού.

Στα στρώματα του σμεκτίτη παρατηρούνται συχνά ακανόνιστοι φακοί και φλέβες δολομιτικού υλικού, ενώ κοντά στα στρώματα του παλυγορσκήτη εντοπίζονται συχνά δολομιτικό υλικό, χαλίκια και πυριτική άργιλος (Kastritis et al. 2003).

Από το 2003 λαμβάνει χώρα εκμετάλλευση των κοιτασμάτων σμεκτίτη και παλυγορσκήτη από την εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Ε. Το 2004 η παραγωγή παλυγορσκήτη έφτανε τους 4 χιλιάδες τόνους (Kantiranis et al., 2005). Τα πιθανά αποθέματα σμεκτίτη και παλυγορσκήτη ξεπερνούν τα 50 εκατομμύρια τόνους. Η εκμετάλλευση λαμβάνει χώρα σε τέσσερα λατομεία κατά μήκος της λεκάνης (Παπαδημητρίου, 2020):

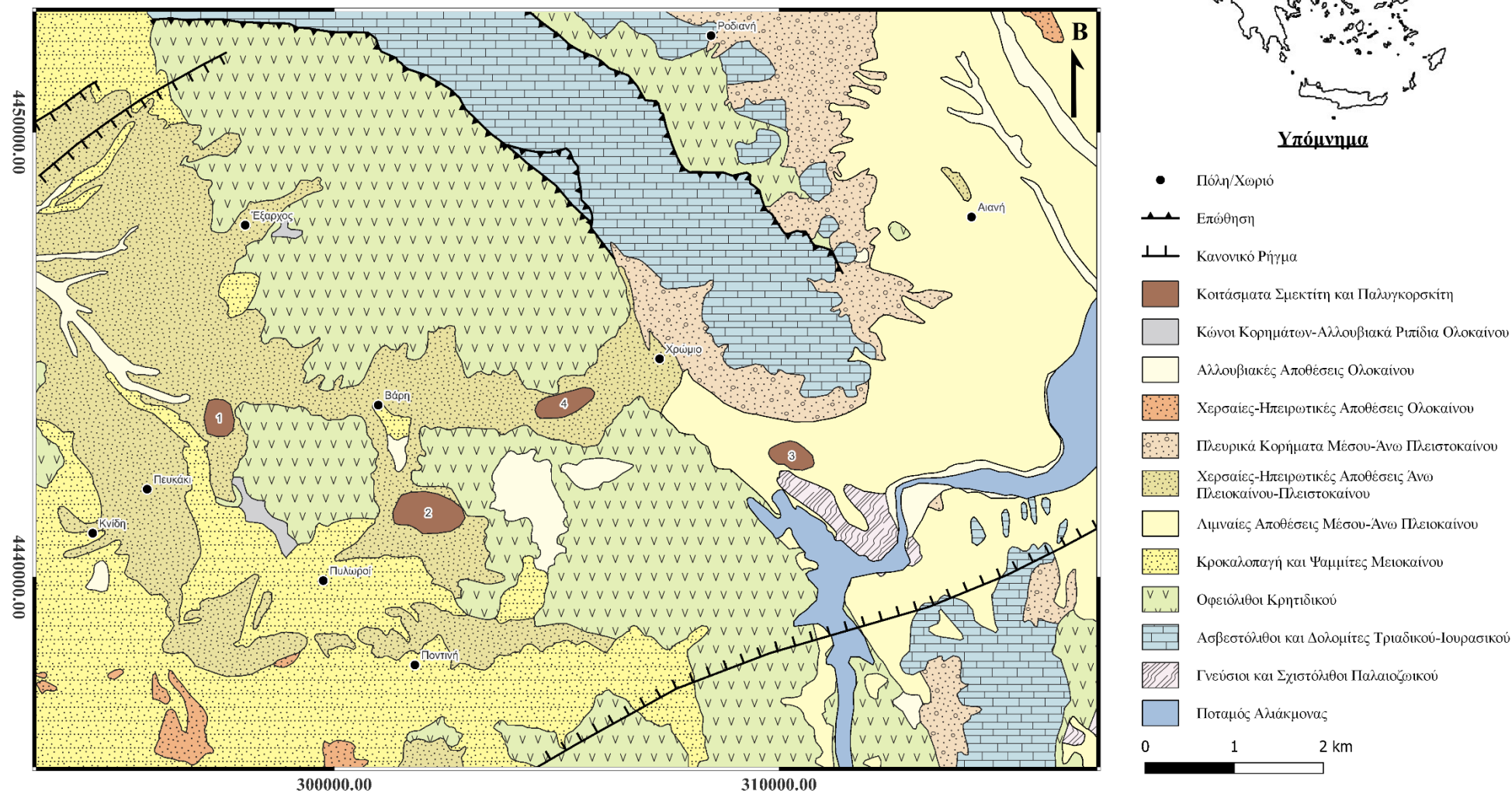
- **Θέση Πευκάκι-Ράχη Σαμαρά:** Στη συγκεκριμένη περιοχή, ΒΑ του χωριού Κνίδη, παρατηρούνται κυρίως στρώματα παλυγορσκήτη σε εναλλαγές με ψηφιδοπαγή υπερβασικής σύστασης τα οποία προς το βόρειο μέρος του κοιτάσματος μεταπίπτουν σε κροκαλοπαγή με υλικό πλήρωσης παλυγορσκήτη. Το κοίτασμα έχει μέσο πάχος 10-12m και αναπτύσσεται κοντά στην επιφάνεια καθώς τα υπερκείμενά του στρώματα έχουν μέγιστο πάχος τα 6,5m. Αναλυτικότερα, στη βάση του κοιτάσματος εντοπίζεται ένα στρώμα κυανοπράσινου σμεκτίτη το οποίο μεταβαίνει σε κυανοπράσινο παλυγορσκήτη. Στη συνέχεια παρεμβάλλεται ένα στρώμα ασύνδετου κροκαλοπαγούς πάνω από το οποίο αναπτύσσεται ένα μεγάλου πάχους στρώμα παλυγορσκήτη το οποίο διακόπτεται από μικρού πάχους ενστρώσεις ψηφιδοπαγών. Ανώτερα εντοπίζεται ένα στρώμα μικτής φάσης σμεκτίτη-παλυγορσκήτη το οποίο είναι πλούσιο σε σμεκτίτη στο ανατολικό μέρος του κοιτάσματος και πλούσιο σε παλυγορσκήτη στο δυτικό. Πάνω από αυτό εντοπίζεται ένα στρώμα ψηφιδοπαγούς και στα ανώτερα μέρη παρατηρούνται εναλλαγές ψηφιδοπαγών με ερυθροκάστανες ενστρώσεις σμεκτίτη, ένα στρώμα χαλαρού και ασύνδετου κροκαλοπαγούς και τέλος, έδαφος. Χαρακτηριστικό του παλυγορσκήτη στη συγκεκριμένη θέση είναι η ποικιλοχρωμία του καθώς εμφανίζει αποχρώσεις του κυανοπράσινου, του ιώδους, του καστανού και του γκριζού.

- **Θέση Κούτσουρα-Τσούκες:** Το κοίτασμα στη συγκεκριμένη θέση, ΒΑ του χωριού Πυλωροί, αναπτύσσεται σε ένα τεκτονικό βύθισμα νότια του Βούρινου με ομαλό ανάγλυφο που δηλώνει ήρεμο περιβάλλον απόθεσης σε σχέση με τις άλλες θέσεις. Βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια, ενώ σε κάποιες θέσεις καλύπτεται μόνο από αλλουβιακές αποθέσεις. Το κοίτασμα χαρακτηρίζεται από την εναλλαγή τριών οριζόντων παλυγορσκήτη με πράσινους σμεκτίτες, απουσία ψηφιδοπαγών. Στη βάση του κοιτάσματος εντοπίζονται ένας ερυθροκάστανος κι ένας πράσινος σμεκτίτης με ανθρακικές προσμίξεις. Ανώτερα αναπτύσσεται ιώδης παλυγορσκήτης, ένας ελαιοπράσινος σμεκτίτης, ένα δεύτερο στρώμα σκουρόχρωμου ιώδους παλυγορσκήτη και ένα στρώμα πράσινης σμεκτιτικής αργίλου με ανθρακικές προσμίξεις. Τα δύο στρώματα παλυγορσκήτη παρουσιάζουν διαφορετικό βαθμό συνεκτικότητας, το πάχος τους είναι 2m το καθένα ενώ παρουσιάζεται μια ζώνη μετάβασης μέγιστου πάχους 50cm. Στο ανώτερο σημείο παρατηρείται ένας ορίζοντας λευκότεφρου παλυγορσκήτη πλούσιου σε ανθρακικές προσμίξεις και ένα στρώμα ασύνδετου κροκαλοπαγούς.

• **Θέση Χαράμη:** Το κοίτασμα ΝΔ του χωριού Χρώμιο χαρακτηρίζεται από μεγάλο πάχος σχηματισμών και πλευρική μετάβαση από παλυγορσκή σε σμεκτική. Στρωματογραφικά αποτελείται από ένα στρώμα κροκαλοπαγούς και ένα στρώμα αμμούχου σμεκτική με παρεμβολές ψηφιδωπαγών πάνω από τα οποία αναπτύσσεται το πρώτο στρώμα παλυγορσκή πάχους 10m. Ακολουθεί ένα στρώμα με εναλλαγές σμεκτική, ψηφιδωπαγών και κροκαλοπαγών πάνω από το οποίο εντοπίζεται το δεύτερο στρώμα παλυγορσκή, πάχους επίσης 10m. Τέλος, παρατηρείται ένα στρώμα σμεκτική μέτριας συνεκτικότητας με παρουσία ψηφίδων και κροκάλων και ένα μέτριας έως ισχυρής συνεκτικότητας κροκαλοπαγές. Το πάχος των υπερκειμένων φτάνει τα 9m και ο εδαφικός ορίζοντας τα 60cm. Από τα δύο στρώματα του παλυγορσκή, το ανώτερο είναι πλουσιότερο σε σχέση με το κατώτερο.

• **Θέση Βελανίδα:** Στη συγκεκριμένη θέση, περίπου 4km ΝΔ της κωμόπολης της Αιανής, το κοίτασμα χαρακτηρίζεται από μεγάλο πάχος στρωμάτων παλυγορσκή σε εναλλαγές με αργίλους πλούσιες σε σμεκτική. Συγκεκριμένα, η στρωματογραφική ακολουθία ξεκινάει, από τα κατώτερα προς τα ανώτερα στρώματα, με ένα στρώμα καστανού σμεκτική πάχους 10m, ακολουθούμενο από ένα στρώμα γκρίζου-καστανού παλυγορσκή πλούσιο σε σμεκτική στο κάτω μέρος, πάχους 12m. Στη συνέχεια συναντάται σχηματισμός πράσινου σμεκτική πάχους 4-6m, ένα στρώμα γκρίζου παλυγορσκή 8m και ένα στρώμα πράσινου σμεκτική πάχους 8-10m. Το κοίτασμα καλύπτεται από ένα στρώμα πλευρικών ασβεστολιθικών κορρημάτων. Τα στρώματα του κοιτάσματος στη συγκεκριμένη θέση εμφανίζουν διατάραξη λόγω μιας ολίσθησης διεύθυνσης ΝΔ-ΒΑ που έχει ως αποτέλεσμα το κοίτασμα να μετακινείται και να βλέπουμε τα κορρήματα και σε χαμηλότερους ορίζοντες.

Γεωλογικός χάρτης της λεκάνης των Βεντζίων



Εικόνα 2.3. Γεωλογικός χάρτης της λεκάνης των Βεντζίων όπου απεικονίζονται τα κοιτάσματα Σμεκτίτη και Παλυγορσκή (1: Θέση Πευκάκι-Ράχη Σαμαρά, 2: Θέση Κούτσουρα-Τσούκες, 3: Θέση Βελανίδα, 4: Θέση Χαραμή) (Τροποποιημένο από: Ι.Γ.Μ.Ε., 2015, Φύλλο Λιβαδερό).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1. Δειγματοληψία και προετοιμασία μειγμάτων

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας λήφθηκαν δύο δείγματα ρυπασμένων αστικών εδαφών (Π3 και Π6) από δύο κεντρικά πάρκα της πόλης της Πτολεμαΐδας στο νομό Κοζάνης και τρία δείγματα αργιλικών υλικών (P1, H1 και K1), ειδικότερα, ένα σμεκτίτη και δύο παλυκορσκίτη από τη λεκάνη των Βεντζίων από τα ορυχεία της εταιρείας ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Ε. Όσον αφορά τα δείγματα των αργιλικών υλικών, το δείγμα P1 αντιπροσωπεύει δείγμα σμεκτίτη από τη θέση Κούτσουρα-Τσούκες (Πυλωροί), το H1 αντιπροσωπεύει παλυκορσκίτη από τη θέση Χαραμή (Χρώμιο), και το K1 παλυκορσκίτη από τη θέση Πευκάκι-Ράχη Σαμαρά (Κνίδη).

Από τα δείγματα εδαφών και αργιλικών υλικών που συλλέχθηκαν, διαχωρίστηκαν αντιπροσωπευτικές ποσότητες με τη μέθοδο της τεταρτημόρησης. Ακολούθησε η ξήρανση των δειγμάτων σε φούρνο, σε θερμοκρασία 105°C για 24 ώρες και η θραύση τους στο γουδί για τα εδαφικά υλικά. Ειδικότερα για το δείγμα H1, προηγήθηκε θραύση στο μηχανικό γουδί βολφραμίου και έπειτα περεταίρω θραύση στο γουδί για τα εδαφικά υλικά. Ακολούθησε η ορυκτολογική και χημική ανάλυση των δειγμάτων μετά από κατάλληλη επεξεργασία όπως αναφέρεται στα υποκεφάλαια 3.2 και 3.3 και η προετοιμασία των μειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα έκπλυσης. Προετοιμάστηκαν συνολικά 23 μείγματα που αποτελούν συνδυασμούς των δύο δειγμάτων των εδαφών με τα τρία δείγματα των αργιλικών ορυκτών, σε διαφορετικές εκατοστιαίες κατά βάρος αναλογίες (% κ.β.), οι οποίες δίνονται στον Πίν. 3.1.

Τα πέντε πρώτα μείγματα (E1, E2, A1, A2 και A3) αποτελούν τα δείγματα αναφοράς και αντιπροσωπεύουν τα αρχικά υλικά. Παρασκευάστηκαν τρία δείγματα, τα A1, A2 και A3 με ποσοστό 100% κ.β. του δείγματος αργιλικού υλικού P1, H1 και K1 αντίστοιχα, και δύο δείγματα, το E1 και το E2, με ποσοστό 100% κ.β. του δείγματος εδαφικού υλικού Π3 και Π6 αντίστοιχα. Τα υπόλοιπα δείγματα αφορούν μείγματα με συνδυασμό ενός δείγματος αργιλικού υλικού με ένα δείγμα εδαφικού υλικού τη φορά, με σταδιακή μείωση του ποσοστού του εδάφους και αύξηση του ποσοστού του αργιλικού ορυκτού, ώστε να αξιολογηθεί η επίδραση των αργιλικών ορυκτών στη συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων που εκπλύνονται από τα εδαφικά υλικά.

3.2. Ορυκτολογική μελέτη των αρχικών υλικών

Πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική μελέτη των τριών δειγμάτων των αργιλικών υλικών (P1, H1 και K1) με στόχο την αναγνώριση του συνόλου των ορυκτολογικών φάσεων που συμμετέχουν σε κάθε δείγμα και του ποσοστού αυτών. Η ορυκτολογική μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) σε παρασκευάσματα κόνεως τυχαίου προσανατολισμού.

Πίνακας 3.1. Εκατοστιαίες αναλογίες (% κ.β.) των μειγμάτων αργιλικών ορυκτών και εδαφικού υλικού.

Μείγμα	Δείγμα αργιλικού υλικού	Δείγμα εδαφικού υλικού	Αργιλικό υλικό (% κ.β.)	Εδαφικό υλικό (% κ.β.)
E1	-	Π3	0	100
E2	-	Π6	0	100
A1	P1	-	100	0
A2	H1	-	100	0
A3	K1	-	100	0
PA1	P1	Π3	25	75
PA2	P1	Π3	50	50
PA3	P1	Π3	75	25
PB1	P1	Π6	25	75
PB2	P1	Π6	50	50
PB3	P1	Π6	75	25
HA1	H1	Π3	25	75
HA2	H1	Π3	50	50
HA3	H1	Π3	75	25
HB1	H1	Π6	25	75
HB2	H1	Π6	50	50
HB3	H1	Π6	75	25
KA1	K1	Π3	25	75
KA2	K1	Π3	50	50
KA3	K1	Π3	75	25
KB1	K1	Π6	25	75
KB2	K1	Π6	50	50
KB3	K1	Π6	75	25

Χρησιμοποιήθηκε περιθλασιόμετρο τύπου Philips PW1820/00 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Εικ. 3.1). Το συγκεκριμένο περιθλασιόμετρο αποτελείται από μικροεπεξεργαστή PW1710/00, διαθέτει φίλτρο Ni για την λήψη CuKα ακτινοβολίας και λυχνία Cu. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 1,2 °/min και η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ είχε εύρος 3-63°. Της ακτινογράφησης των δειγμάτων προηγήθηκε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του οργάνου με τη χρήση ειδικού προτύπου καθαρού πυριτίου.



Εικόνα 3.1. Περιθλασιόμετρο ακτίνων X τύπου Philips PW1820/00 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας Α.Π.Θ.

Οι συνθήκες προετοιμασίας των παρασκευασμάτων και οι συνθήκες σάρωσης ήταν ίδιες για όλα τα δείγματα. Μετά την θραύση των δειγμάτων στο γουδί για τα εδαφικά υλικά ακολούθησε η κονιοποίηση του υλικού στο αχάτινο γουδί έως ότου φτάσει στο επιθυμητό μέγεθος κόκκων και τέλος, η τοποθέτηση των δειγμάτων σε ειδικές αντικειμενοφόρες πλάκες με τυχαίο προσανατολισμό.

Ο προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων βασίστηκε στις απαριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας των ορυκτολογικών φάσεων που αναγνωρίστηκαν. Ο προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των πρότυπων καρτελών περίθλασης του ICDD (International Center of Diffraction Data).

3.3. Χημική ανάλυση στερεών υλικών

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων των αργιλικών ορυκτών και των εδαφικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή των μειγμάτων για την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF) με φορητό εξοπλισμό (Bruker, S1 Titan) του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Για την ακρίβεια των χημικών αναλύσεων προηγήθηκε η βαθμονόμηση της συσκευής με βάση τα πρότυπα Geo-Exploration. Τα πρότυπα Geo-Exploration αναφέρονται σε πρότυπα ή

προδιαγραφές που χρησιμοποιούνται για τη βέλτιστη απόδοση και την παραγωγή αξιόπιστων και αντιπροσωπευτικών αποτελεσμάτων με βάση τα υλικά για τα οποία πραγματοποιείται χημική ανάλυση με τη χρήση φορητών αναλυτών XRF. Τα πρότυπα αυτά προσδιορίζουν τις συνθήκες μέτρησης και τις απαιτήσεις για την αξιολόγηση της ακρίβειας των μετρήσεων. Η βαθμονόμηση με βάση τα πρότυπα Geo-Exploration έχει ως στόχο την έρευνα και αξιολόγηση της χημικής σύστασης γεωλογικών υλικών, όπως πετρώματα, εδάφη, ορυκτά και κοιτάσματα και δίνει τη δυνατότητα ταυτόχρονης ανίχνευσης κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, καθώς μπορεί να ανιχνεύσει χημικά στοιχεία από το Mg έως το U. Χρησιμοποιείται για την ανίχνευση στοιχείων δεικτών συγκεκριμένων τύπων κοιτασμάτων, για τον έλεγχο της ρύπανσης σε μία περιοχή, αλλά και για την γεωχημική έρευνα των εδαφών (Bruker, n.d.).

Η μέθοδος της XRF παρέχει τη δυνατότητα ποσοτικού προσδιορισμού κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε στερεά και υγρά δείγματα με μετρήσεις υψηλής ακρίβειας από ίχνη έως μεγάλες συγκεντρώσεις. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν η ελάχιστη προετοιμασία των δειγμάτων, η γρήγορη εφαρμογή της και κυρίως, το γεγονός ότι είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος καθώς τα δείγματα δεν μεταβάλλονται κατά την εφαρμογή της μεθόδου και μπορούν να επανεξεταστούν και με άλλες μεθόδους (Κούη κ.α., 2015).

Η προετοιμασία των δειγμάτων μετά τη θραύση τους στο γουδί για τα εδαφικά υλικά, περιλαμβάνει τη κονιοποίηση τους και τέλος τη τοποθέτηση τους σε ειδικά καψάκια. Πραγματοποιήθηκε μέτρηση των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων των αρχικών, στερεών δειγμάτων των αργιλικών ορυκτών και των δειγμάτων εδαφικού υλικού.

3.4. Πειράματα έκπλυσης

Ο βαθμός έκπλυσης κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων από ένα μέσο μετά την επαφή του με το νερό αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν την κινητικότητα τους στο περιβάλλον και κατά συνέπεια, τις δυνητικές επιπτώσεις που μπορεί να επιφέρει στη βιοποικιλότητα και στην υγεία του ανθρώπου η αυξημένη συγκέντρωσή τους σε διάφορους τύπους αποβλήτων.

Σε πολλές χώρες της Ευρώπης έχουν αναπτυχθεί διάφορες δοκιμές με στόχο τον χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση των συστατικών που μπορούν να εκπλυθούν από διάφορους τύπους αποβλήτων. Οι δοκιμές αυτές εφαρμόζονται βασιζόμενες σε διεθνή πρότυπα με κύριο στόχο την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και την αντιμετώπιση τους. Τις κυριότερες δοκιμές τέτοιου τύπου αποτελούν οι παρακάτω δοκιμές συμμόρφωσης:

- Το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN-12457/1-4 (2003) για κοκκώδη στερεά απόβλητα και λάσπες,
- Οι δοκιμές επίδρασης του pH στην διαδικασία της έκπλυσης EN 14927-1 (2001) και EN 14997 (2006),

- Η δυναμική δοκιμή NEN 7343 (1995) και ISO 14405 και
- Η δοκιμή TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure).

Στην παρούσα εργασία έγινε εφαρμογή του Ευρωπαϊκού προτύπου EN-12457/1-4 (2003) για την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης των μειγμάτων των αργιλικών υλικών με τα εδαφικά υλικά. Το συγκεκριμένο πρότυπο αφορά δοκιμές έκπλυσης κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων από κοκκώδη απόβλητα και απόβλητα με μέγεθος κόκκων ιλύος σε συνθήκες εργαστηρίου και βασίζεται σε διαφορετικές αναλογίες υγρού-στερεού και μεγέθη κόκκων. Το πρότυπο αυτό αφορά κυρίως το ανόργανο περιεχόμενο των αποβλήτων, ενώ δεν λαμβάνεται υπόψη η επίδραση των μη-πολικών συστατικών ή των μικροβιολογικών διεργασιών στα οργανικά απόβλητα. Στόχος των δοκιμών είναι ο φυσικοχημικός προσδιορισμός των διαλυμάτων της έκπλυσης βάσει καθορισμένων μεθόδων.

Βασική αρχή του προτύπου αποτελεί η επαφή του στερεού δείγματος με ένα υγρό μέσο, συνήθως νερό, κάτω από ορισμένες συνθήκες και σε συγκεκριμένες αναλογίες. Προϋπόθεση για την εφαρμογή του προτύπου είναι τα συστατικά του δείγματος που θα χρησιμοποιηθεί στις δοκιμές να έχουν μέγεθος κόκκων μικρότερο των 4 mm. Το πρότυπο βασίζεται στην αρχή ότι η στερεή και η υγρή φάση βρίσκονται σε ισορροπία κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος. Μετά το πέρας της δοκιμής, η στερεή και η υγρή φάση διαχωρίζονται με τη μέθοδο της φυγοκέντρισης με επακόλουθη διήθηση και στη συνέχεια γίνεται η μέτρηση του pH, της αγωγιμότητας, του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του διαλύματος και τέλος, η χημική ανάλυση των εκπλυμάτων, με στόχο τον καθορισμό των χαρακτηριστικών των προϊόντων της δοκιμής έκπλυσης.

3.4.1. Εκτέλεση πειραμάτων έκπλυσης

Τα χρησιμοποιούμενα δείγματα πέρασαν από τη διαδικασία του κοσκινίσματος κατά την οποία τα σωματίδια που μένουν πάνω από το κόσκινο των 4 mm υπόκεινται σε θραύση ώστε το σύνολο των κόκκων του δείγματος να είναι μικρότερο των 4 mm. Ακολούθησε η παρασκευή των μειγμάτων αργιλικού υλικού-εδάφους τα οποία αποτελούν το στερεό υλικό, βάρους 10g το καθένα, σε συγκεκριμένες αναλογίες οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίν. 3.1. Η εφαρμογή του συγκεκριμένου προτύπου έκπλυσης πραγματοποιείται σε δύο στάδια, σε θερμοκρασία δωματίου ($20\pm 5^{\circ}\text{C}$).

Στο πρώτο στάδιο, τα 10g του στερεού δείγματος τοποθετούνται σε φιάλες πολυαιθυλενίου και σε αυτή προστίθενται 100 ml απιονισμένου νερού με βάση το πρότυπο που ορίζει την αναλογία στερεού προς υγρό σε 1:10, στη συγκεκριμένη περίπτωση, 10g/100ml. Τα δείγματα τοποθετούνται για $24\pm 0,5$ ώρες σε συσκευή περιστροφικής ανάδευσης. Για την εκτέλεση του πειράματος στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η συσκευή ανάδευσης Heidolph® τύπου Reax 20/12 που προκαλεί περιστροφική ανάδευση των φιαλών έως και 15rpm (Εικ. 3.2).



Εικόνα 3.2. Συσκευή ανάδευσης Heidolph® τύπου Reax 20/12 του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.



Εικόνα 3.3. Φυγόκεντρος τύπου Rotanda 460 του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ (Βούτα, 2018).

Ακολουθεί κατά το δεύτερο στάδιο ο διαχωρισμός του υγρού από το στερεό υλικό. Αρχικά, οι φιάλες αφαιρούνται από τη συσκευή ανάδευσης και αφήνονται σε ηρεμία για 15 ± 5 λεπτά ώστε να κατακαθίσουν άμεσα τα αδρόκοκκα σωματίδια που βρίσκονται σε αιώρηση. Στη συνέχεια

εφαρμόζεται φυγόκεντρικός διαχωρισμός υγρού/στερεού σε υψηλές ταχύτητες (>4000 rpm) για περίπου 5 λεπτά με φυγόκεντρο τύπου Rotanda 460 (Εικ. 3.3) και ακολουθεί το φιλτράρισμα του διαλύματος με μεμβράνες διήθησης υαλοβάμβακα 0,45 μm . Σε κάποια δείγματα εφαρμόστηκε διαχωρισμός με τη χρήση συσκευής διήθησης κενού υψηλής πίεσης (-100 kPa). Μετά τη διήθηση μετράται ο όγκος του διαλύματος με ογκομετρικούς κυλίνδρους ακρίβειας 1 % και η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επιπλέον, μετράται το pH και η θερμοκρασία του διαλύματος, με συσκευή τύπου HI2002-02 Edge® της εταιρείας Hanna Instruments.

Για την υλοποίηση των πειραμάτων έκπλυσης της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια και εξοπλισμός του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.

Το διάλυμα που λαμβάνεται μετά το στάδιο της διήθησης, αφού γίνουν οι μετρήσεις όγκου, pH, θερμοκρασίας και αγωγιμότητας, μοιράζεται σε ξεχωριστά φιαλίδια και αποθηκεύεται υπό κατάλληλες συνθήκες σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου EN ISO 5667-3, για την εκτέλεση περαιτέρω αναλύσεων.

3.4.2. Χημική ανάλυση διαλυμάτων έκπλυσης

Για τη χημική ανάλυση των διαλυμάτων έκπλυσης έγινε εφαρμογή της μέθοδου της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS). Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης αποτελεί μια από τις πιο αξιόπιστες μεθόδους που χρησιμοποιούνται στη σημερινή εποχή για τον ποσοτικό προσδιορισμό κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Τα βασικότερα πλεονεκτήματα της έναντι των άλλων μεθόδων είναι η υψηλή ευαισθησία με χαμηλά όρια ανιχνευσιμότητας, καθώς και η ταχύτητα, η καλή επαναληψιμότητα και η δυνατότητα αυτοματοποίησης. Η αδυναμία ταυτόχρονου προσδιορισμού πολλών στοιχείων αποτελεί μειονέκτημα της μεθόδου. Υπάρχουν δύο τεχνολογίες προσδιορισμού χημικών στοιχείων με τη μέθοδο της AAS, ο προσδιορισμός με τη χρήση φούρνου με φλόγα που εφαρμόζεται κυρίως για τον προσδιορισμό κύριων στοιχείων και ο προσδιορισμός με τη χρήση φούρνου γραφίτη που εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων, καθώς παρουσιάζει χαμηλότερα όρια ανιχνευσιμότητας (Τσόγκας, 2007).

Οι χημικές αναλύσεις της παρούσας εργασίας για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων στα διαλύματα έκπλυσης έγιναν στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης με τη χρήση φασματομέτρου τύπου Perkin Elmer Analyst 800 εφοδιασμένο με φούρνο γραφίτη (Εικ. 3.4).

Με τη μέθοδο της AAS ήταν δυνατός ο ποσοτικός προσδιορισμός των χημικών στοιχείων στα εξεταζόμενα διαλύματα έκπλυσης με βάση την απορρόφηση φωτός από τα ελεύθερα ιόντα των μετάλλων. Έγινε μέτρηση των παρακάτω ιχνοστοιχείων/βαρέων μετάλλων από τα διαλύματα

έκπλυσης, με τα αντίστοιχα όρια ανιχνευσιμότητας: Cr (10 $\mu\text{g/Kg}$), Mo (20 $\mu\text{g/Kg}$), Sb (20 $\mu\text{g/Kg}$), Cd (1 $\mu\text{g/Kg}$), Pb (10 $\mu\text{g/Kg}$), As (10 $\mu\text{g/Kg}$) και Se (20 $\mu\text{g/Kg}$).



Εικόνα 3.4. Φασματόμετρο Perkin Elmer AAnalyst 800 εξοπλισμένο με φούρνο γραφίτη του εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών Α.Π.Θ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. Ορυκτολογική ανάλυση των αρχικών υλικών

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων των αργιλικών υλικών πριν την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης. Στόχος της ορυκτολογικής ανάλυσης ήταν να εξακριβωθεί αν τα δείγματα των αργιλικών υλικών είναι καθαρά, δηλαδή αν αποτελούνται μόνο από ένα συγκεκριμένο αργιλικό ορυκτό ή εντοπίζονται και άλλες ορυκτολογικές φάσεις στη σύνθεσή τους και σε τι ποσοστό αυτές συμμετέχουν. Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης για τα τρία δείγματα των αργιλικών ορυκτών δίνονται στον Πίν. 4.1.

Πίνακας 4.1. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων των αργιλικών ορυκτών.

	P1	H1	K1
Σμεκτίτης	78	-	-
Παλυγορσκήτης	12	97	94
Χαλαζίας	10	-	1
Σερπεντίνης	-	3	5
Σύνολο	100	100	100

Το δείγμα P1 το οποίο προέρχεται από την περιοχή Πυλωροί στη λεκάνη των Βεντζίων χαρακτηρίζεται ως δείγμα σμεκτίτη. Με βάση την ορυκτολογική του ανάλυση, αποτελείται από σμεκτίτη σε ποσοστό 78% κ.β., ενώ στη σύνθεση του συμμετέχει παλυγορσκήτης σε ποσοστό 12% κ.β. και χαλαζίας σε ποσοστό 10% κ.β.

Το δείγμα H1 λήφθηκε από τη θέση Χαραμή και χαρακτηρίζεται ως δείγμα παλυγορσκήτη, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την ορυκτολογική του ανάλυση, καθώς αποτελείται από 97% κ.β. παλυγορσκήτη, ενώ στη σύνθεση του συμμετέχει και σερπεντίνης σε ποσοστό 3% κ.β.

Το δείγμα K1 αντιστοιχεί σε δείγμα παλυγορσκήτη και λήφθηκε από την περιοχή της Κνίδης, παρουσιάζει παρόμοια ορυκτολογική σύσταση με το δείγμα παλυγορσκήτη H1. Συγκεκριμένα, είναι ελαφρώς φτωχότερο σε παλυγορσκήτη (94% κ.β.) και πλουσιότερο σε σερπεντίνη (5% κ.β.).

Στα δύο δείγματα παλυγορσκήτη (H1 και K1) εντοπίζονται ποσότητες σερπεντίνης ο οποίος προέρχεται από τα πετρώματα του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου που εντοπίζονται στη περιοχή της λεκάνης των Βεντζίων απ' όπου λήφθηκαν και τα δείγματα των αργιλικών υλικών. Θεωρείται ότι ο σερπεντίνης κατέληξε στα στρώματα των αργίλων της περιοχής μέσω της αποσάθρωσης των σερπεντινωμένων οφιολιθικών πετρωμάτων και της απόθεσης των υλικών της αποσάθρωσης στα στρώματα των αργίλων κατά τον σχηματισμού τους (Kastritis et al., 2003). Το

μεγάλο σχετικά ποσοστό χαλαζία που εντοπίζεται στο δείγμα σμεκτίτη P1, αλλά και η απουσία σερπεντίνη μπορεί να αποδοθεί στην εγγύτητα του κοιτάσματος στη θέση Πυλωροί απ' όπου λήφθηκε το δείγμα, με τα κλαστικά υλικά της Μεσοελληνικής αύλακας που περιέχουν αρκετό χαλαζία, αλλά και τη μεγαλύτερη απόσταση από το οφιολιθικό σύμπλεγμα του Βούρινου σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα (Kaufhold et al., 2019).

Τα αποτελέσματα της παρούσας ορυκτολογικής ανάλυσης των αργιλικών υλικών βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα προηγούμενων μελετών της ορυκτολογικής σύστασης των αργίλων της περιοχής (Kastritis et al., 2003, Καντηράνης κ. α., 2005, Christidis et al., 2010, Kaufhold et al., 2019, Παπαδημητρίου, 2020).

4.2. Χημική ανάλυση των στερεών υλικών

Τους κυριότερους παράγοντες εμπλουτισμού, κυρίως των εδαφών, σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία αποτελούν οι ανθρώπινες δραστηριότητες και οι φυσικές διεργασίες. Στη δεύτερη περίπτωση, τα στοιχεία έχουν λιθογενή προέλευση, καταλήγουν δηλαδή στα εδάφη μέσω της αποσάθρωσης των περιβαλλόντων ή των μητρικών πετρωμάτων, μέσω ηφαιστειακών εκρήξεων ή μέσω της δράσης του νερού. Ο εμπλουτισμός των αργιλικών υλικών της παρούσας εργασίας σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία θεωρείται ότι είναι φυσικής προέλευσης, καθώς οφείλεται στον τρόπο σχηματισμού των δειγμάτων αυτών, δηλαδή από την αποσάθρωση και ακολούθως διαγένεση τεμαχιδίων κυρίως υπερβασικών πετρωμάτων.

Τα δείγματα των αργιλικών υλικών, αλλά και του εδάφους προέρχονται από περιοχές με παρουσία πολλών διαφορετικών τύπων πετρωμάτων, μεταξύ των οποίων και σημαντικές εμφανίσεις υπερβασικών πετρωμάτων. Επιπλέον, η περιοχή δειγματοληψίας του εδάφους (αστικός ιστός της πόλης της Πτολεμαΐδας) αποτελεί μια περιοχή με έντονη αστική, αγροτική, βιομηχανική και ευρύτερη εξορυκτική δραστηριότητα, με κυριότερο παράγοντα ανθρωπογενούς επιβάρυνσης των εδαφών σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία να αποτελεί η ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλείται από τη διασπορά της ιπτάμενης τέφρας. Δεδομένων των παραπάνω, στα εξεταζόμενα δείγματα των αργιλικών υλικών και του εδάφους υπολογίστηκε ο συντελεστής επιβάρυνσης τους σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Σύμφωνα με τον Håkanson (1980), οι τιμές του συντελεστή επιβάρυνσης διαχωρίζονται ως εξής:

- <1: Πτωχευμένο δείγμα
- 1-3: Μέτρια εμπλουτισμένο ή επιβαρυμένο δείγμα
- 3-6: Σημαντικά εμπλουτισμένο ή επιβαρυμένο δείγμα
- >6: Πολύ εμπλουτισμένο ή επιβαρυμένο δείγμα

4.2.1. Κύρια στοιχεία

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων των αργιλικών υλικών σε κύρια στοιχεία ως προς τα οποία πραγματοποιήθηκε ανάλυση και οι συντελεστές επιβάρυνσης με βάση τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού παρουσιάζονται στον Πίν. 4.2. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων εδάφους σε κύρια στοιχεία ως προς τα οποία πραγματοποιήθηκε ανάλυση και οι συντελεστές επιβάρυνσης ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού και τη παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών παρουσιάζονται στον Πίν. 4.3.

4.2.1.1. Αργιλικά ορυκτά

Το δείγμα σμεκτίτη (P1) αποτελείται κυρίως από SiO_2 (51,16% κ.β.) και Al_2O_3 (7,65% κ.β.), ενώ είναι πλούσιο σε Fe_2O_{3t} (14,37% κ.β.) και MgO (4,51% κ.β.). Σε μικρότερες ποσότητες (μικρότερες του 1% κ.β.) εντοπίζονται Na_2O , K_2O , CaO , MnO , και TiO_2 . Τα δείγματα παλυγορσκήτη αποτελούνται από SiO_2 σε ποσοστό 52,62-54,93% κ.β., Al_2O_3 σε ποσοστό 0,82-3,17% κ.β., Fe_2O_{3t} σε ποσοστό 6,93-11,89% κ.β. και MgO σε ποσοστό 10,1-14,92% κ.β. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων παλυγορσκήτη σε Na_2O , K_2O , CaO , MnO και TiO_2 είναι επίσης μικρή (μικρότερη του 1% κ.β.). Γενικότερα, το δείγμα σμεκτίτη εμφανίζεται φτωχότερο σε SiO_2 και MgO σε σχέση με τα δείγματα παλυγορσκήτη ενώ εμφανίζει σημαντικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Al_2O_3 και Fe_2O_{3t} . Αντιθέτως, τα δείγματα παλυγορσκήτη εμφανίζονται περισσότερο εμπλουτισμένα σε SiO_2 και MgO , ειδικότερα το δείγμα H1. Για το μεγαλύτερο ποσοστό του MgO που παρατηρείται στο δείγμα H1 ευθύνεται το μεγαλύτερο ποσοστό παλυγορσκήτη και η απουσία του σμεκτίτη από την ορυκτολογική σύσταση του δείγματος (Πίν. 4.2).

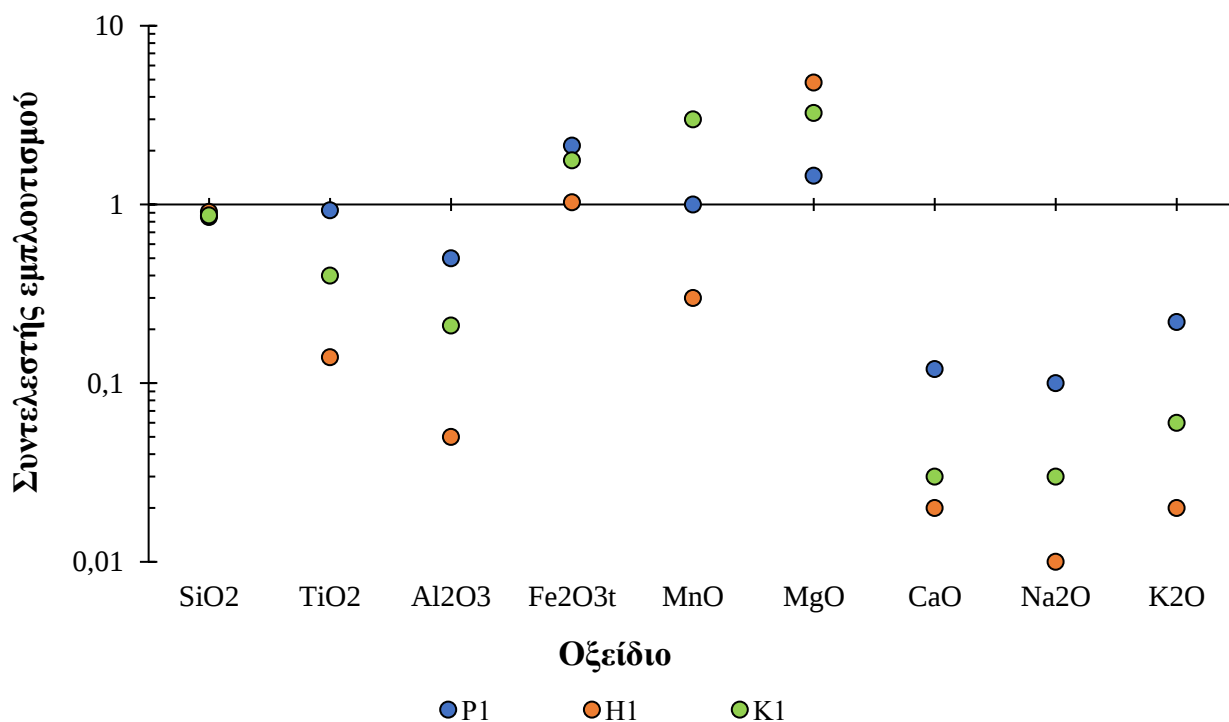
Με βάση τους συντελεστές εμπλουτισμού των εξεταζόμενων δειγμάτων, τα αργιλικά υλικά εμφανίζονται πτωχευμένα ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού σε SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O και K_2O ενώ εμφανίζονται μέτρια εμπλουτισμένα σε Fe_2O_{3t} . Όσον αφορά τα υπόλοιπα οξείδια, το δείγμα σμεκτίτη εμφανίζεται μέτρια εμπλουτισμένο σε MgO και MnO . Τα δείγματα παλυγορσκήτη εμφανίζονται σημαντικά εμπλουτισμένα σε MgO λόγω της απουσίας σμεκτίτη και του μεγαλύτερου ποσοστού του παλυγορσκήτη, όπως προέκυψε κατά την ορυκτολογική τους ανάλυση. Η σημαντικότερη διαφορά ανάμεσα στα δύο δείγματα εντοπίζεται στο συντελεστή εμπλουτισμού σε MnO όπου το δείγμα H1 είναι πτωχευμένο ενώ το δείγμα K1 σημαντικά εμπλουτισμένο (Διάγρ. 4.1).

Πίνακας 4.2. Περιεκτικότητα κύριων στοιχείων (% κ.β.) και συντελεστές εμπλουτισμού των αρχικών δειγμάτων αργιλικών υλικών (P1, H1 και K1).

Οξείδιο	Περιεκτικότητα (% κ.β)				Συντελεστής εμπλουτισμού		
	P1	H1	K1	Η.Φ. ¹	P1	H1	K1
SiO ₂	51,16	54,93	52,62	60,2	0,85	0,91	0,87
TiO ₂	0,65	0,1	0,28	0,7	0,93	0,14	0,4
Al ₂ O ₃	7,65	0,82	3,17	15,2	0,5	0,05	0,21
Fe ₂ O _{3t}	14,37	6,93	11,89	6,7	2,14	1,03	1,77
MnO	0,1	0,03	0,30	0,1	1	0,3	3
MgO	4,51	14,92	10,10	3,1	1,45	4,81	3,26
CaO	0,64	0,09	0,18	5,5	0,12	0,02	0,03
Na ₂ O	0,29	0,03	0,08	3	0,1	0,01	0,03
K ₂ O	0,65	0,05	0,16	2,9	0,22	0,02	0,06
L.O.I.	19,17	21,52	20,44				
Σύνολο	99,19	99,42	99,22				
(MgO+Fe ₂ O _{3t})/2	9,44	10,93	11,00	4,9			

L.O.I.: Απώλεια πύρωσης 1050 °C/2,5h

¹H.Φ: Μέση σύσταση ηπειρωτικού φλοιού (Mason and Moore, 1982, Kabata-Pendias, 2011), Συντελεστής εμπλουτισμού: Σύσταση δείγματος/Μέση σύσταση ηπειρωτικού φλοιού



Διάγραμμα 4.1. Διάγραμμα κανονικοποίησης κύριων στοιχείων των δειγμάτων των αργιλικών υλικών (P1, H1 και K1) με βάση τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού.

Η έντονη παρουσία του Fe και του Mg στα αργιλικά υλικά της λεκάνης των Βεντζίων, κυρίως στον παλυκορσική, αλλά και η μικρότερη περιεκτικότητά τους σε Al έχει εξακριβωθεί με βάση

προηγούμενες μελέτες που έχουν διεξαχθεί κατά καιρούς για τα κοιτάσματα της περιοχής (Kastritis et al., 2003, Καντηράνης κ. α., 2005, Christidis et al., 2010, Kaufhold et al., 2019, Παπαδημητρίου, 2020), γεγονός που αποδίδεται στους πρωτόλιθους που οδήγησαν στο σχηματισμό των αργίλων οι οποίοι ήταν φτωχοί σε Al και πλούσιοι σε Mg και Fe, με πιθανότερους πρωτόλιθους να αποτελούν οι σερπεντινωμένοι περιδοτίτες του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου που συνιστούν και το μεγαλύτερο μέρος του υποβάθρου της λεκάνης των Βεντζίων (Kastritis et al., 2003). Επιπλέον, πηγή Si για τον σχηματισμό των αργιλικών ορυκτών της περιοχής θεωρούνται τα κλαστικά υλικά της Μεσοελληνικής αύλακας. Επισημαίνεται ότι η αναλογία $(MgO+Fe_2O_3)/2$ είναι αρκετά υψηλή στα δείγματα παλυκορσκήτη, ενώ είναι μικρότερη στον σμεκτίτη, γεγονός που οι Kaufhold et al. (2019) απέδωσαν στην μεγαλύτερη απόσταση του κοιτάσματος στη θέση Πυλωροί από τα οφιολιθικά πετρώματα και στη μεγαλύτερη εγγύτητα με τα κλαστικά υλικά της Μεσοελληνικής αύλακας.

4.2.1.2. Εδάφη

Στα δείγματα εδάφους το SiO_2 κυμαίνεται μεταξύ 58-58,59% κ.β., το Al_2O_3 μεταξύ 13,36-13,65% κ.β., το Fe_2O_3 μεταξύ 7,2-7,42% κ.β. και το CaO μεταξύ 4,05-4,7% κ.β. Επιπλέον, εμφανίζονται MgO , K_2O και TiO_2 με περιεκτικότητες που κυμαίνονται μεταξύ 2,44-2,19% κ.β. και 2,26-2,32% κ.β. αντίστοιχα. Τέλος, σε μικρή περιεκτικότητα, κάτω του 1% κ.β., εμφανίζονται και στα δύο δείγματα TiO_2 , MnO , Na_2O , P_2O_5 και SO_3 (Πίν. 4.3).

Τα εδαφικά υλικά εμφανίζονται, με βάση τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού, πτωχευμένα σε SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 και SO_3 και μέτρια εμπλουτισμένα/επιβαρυμένα σε TiO_2 , Fe_2O_3 και MnO . Με βάση τη παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών, τα εξεταζόμενα δείγματα εδάφους εμφανίζονται πτωχευμένα σε SiO_2 , Na_2O και SO_3 και μέτρια εμπλουτισμένα/επιβαρυμένα στα υπόλοιπα οξείδια των κύριων στοιχείων. Η μόνη διαφορά παρατηρείται στο συντελεστή επιβάρυνσης σε Al_2O_3 όπου το δείγμα Π3 εμφανίζεται πτωχευμένο, ενώ το δείγμα Π6 μέτρια εμπλουτισμένο/επιβαρυμένο (Διάγρ. 4.2 και 4.3).

Η χημική σύσταση των εδαφών της λεκάνης καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη σύσταση των πετρωμάτων στα περιθώρια της, επηρεάζεται όμως και από τις δραστηριότητες του ανθρώπου οι οποίες στην περιοχή είναι έντονες. Η λεκάνη της Πτολεμαΐδας αποτελεί τη σημαντικότερη λιγνιτοφόρο λεκάνη της Ελλάδας στην οποία εδώ και δεκαετίες λαμβάνει χώρα εξόρυξη και καύση λιγνίτη, αποτελεί όμως και μία περιοχή με σημαντική αγροτική δραστηριότητα. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2, τα περιθώρια της λεκάνης αποτελούνται κυρίως από ανθρακικά πετρώματα, σημαντικές εμφανίσεις οφιολιθικών πετρωμάτων και γρανιτικές διεισδύσεις. Η παρουσία Al, Na και K στα εδάφη της περιοχής μπορεί να αποδοθεί στην αποσάθρωση των γρανιτικών και

γενεσιακών πετρωμάτων του κρυσταλλοσχιστώδους υποβάθρου της Πελαγονικής. Ο Fe, το Mg και το Mn είναι στοιχεία που βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα υπερβασικά πετρώματα. Ο εμπλουτισμός των εδαφών σε Ca αποδίδεται στα ανθρακικά πετρώματα των περιθωρίων, η παρουσία του όμως μπορεί να αποδοθεί και στην διασπορά και εναπόθεση της ιπτάμενης τέφρας επί των ανώτερων εδαφικών οριζόντων, ιδιαίτερα σε περιοχές πλησίον των ατμοηλεκτρικών σταθμών, καθώς η ιπτάμενη τέφρα που παράγεται κατά τη καύση του λιγνίτη της περιοχής χαρακτηρίζεται ως ασβεστιτική. Η ασβεστιτική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας αποδίδεται στη συνεξόρυξη λιγνίτη και ενδιάμεσων στειρών στρωμάτων, κυρίως μάργας και μαργαϊκού ασβεστολίθου (Kolovos et al., 2000). Τέλος, η παρουσία P αποδίδεται στην οργανική ύλη που εξορύσσεται στη λεκάνη, αλλά και στην χρήση λιπασμάτων και εντομοκτόνων, συνεπώς η προέλευση του είναι διττή, λιθογενής και ανθρωπογενής. Η παραπάνω εκτίμηση της προέλευσης των κύριων στοιχείων στα εδάφη της λεκάνης της Πτολεμαΐδας έρχεται σε συμφωνία με διάφορες μελέτες έχουν διεξαχθεί κατά καιρούς με στόχο τη γεωχημική μελέτη των εδαφών και την εκτίμηση της προέλευσης των κύριων στοιχείων σε αυτά (Georgakopoulos et al., 1996, 2002, Φιλίππιδης κ.α., 1997, Μουχτάρης κ.ά., 1999, 2000, Sachanidis et al., 2000, Iordanidis et al., 2001, Petaloti et al. 2006, Kazakis et al. 2017, 2018).

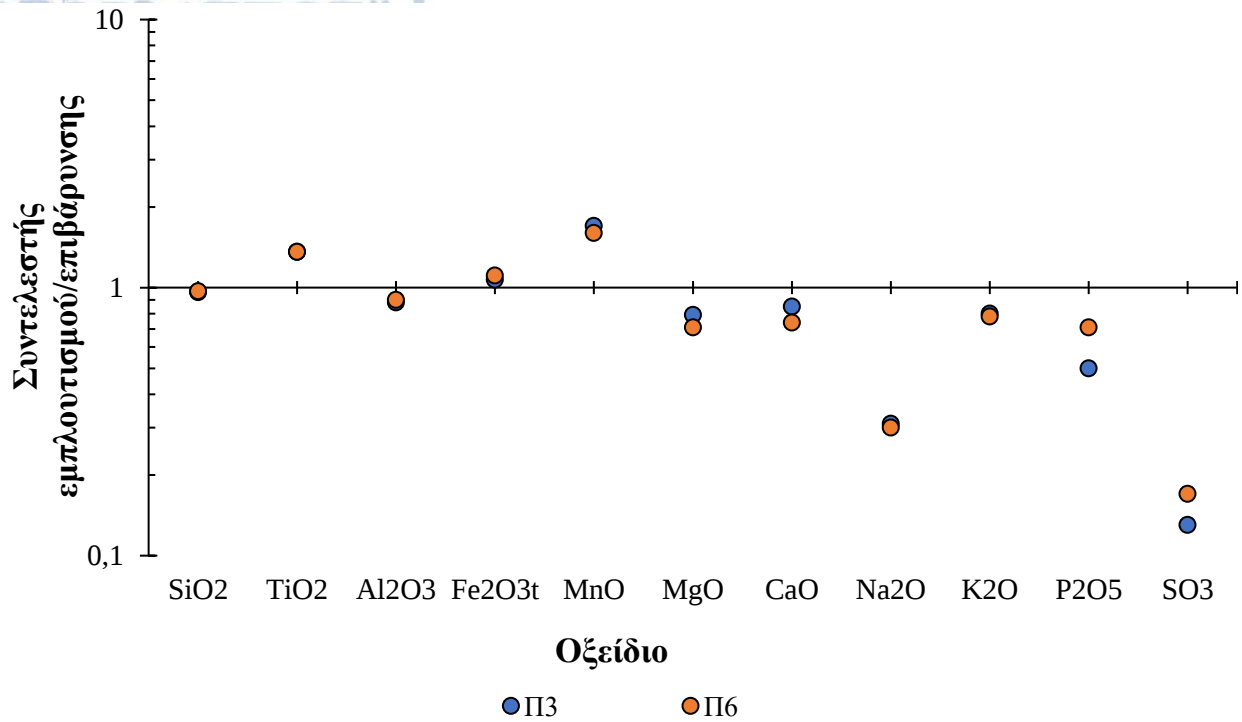
Πίνακας 4.3. Περιεκτικότητα κύριων στοιχείων (% κ.β.) και συντελεστές εμπλουτισμού/επιβάρυνσης των αρχικών δειγμάτων του εδαφικού υλικού (Π3 και Π6).

Οξείδιο	Περιεκτικότητα (% κ.β)				Συντελεστής εμπλουτισμού/επιβάρυνσης			
	Π3	Π6	Η.Φ.	Π.Μ.Σ.Ε.	Π3 ¹	Π6 ¹	Π3 ²	Π6 ²
SiO ₂	58,00	58,59	60,2	66,3	0,96	0,97	0,87	0,88
TiO ₂	0,95	0,95	0,7	0,5	1,36	1,36	1,9	1,9
Al ₂ O ₃	13,36	13,65	15,2	13,6	0,88	0,9	0,98	1
Fe ₂ O _{3t}	7,2	7,42	6,7	3,7	1,07	1,11	1,95	2,01
MnO	0,17	0,16	0,1	0,07	1,7	1,6	2,43	2,29
MgO	2,44	2,19	3,1	1,5	0,79	0,71	1,63	1,46
CaO	4,7	4,05	5,5	3,4	0,85	0,74	1,38	1,19
Na ₂ O	0,93	0,90	3	1,6	0,31	0,3	0,58	0,56
K ₂ O	2,32	2,26	2,9	1,8	0,8	0,78	1,29	1,26
P ₂ O ₅	0,12	0,17	0,24	0,1	0,5	0,71	1,2	1,7
SO ₃	0,08	0,10	0,6	0,4	0,13	0,17	0,2	0,25
L.O.I.	9,34	9,36						
Σύνολο	99,61	99,80						

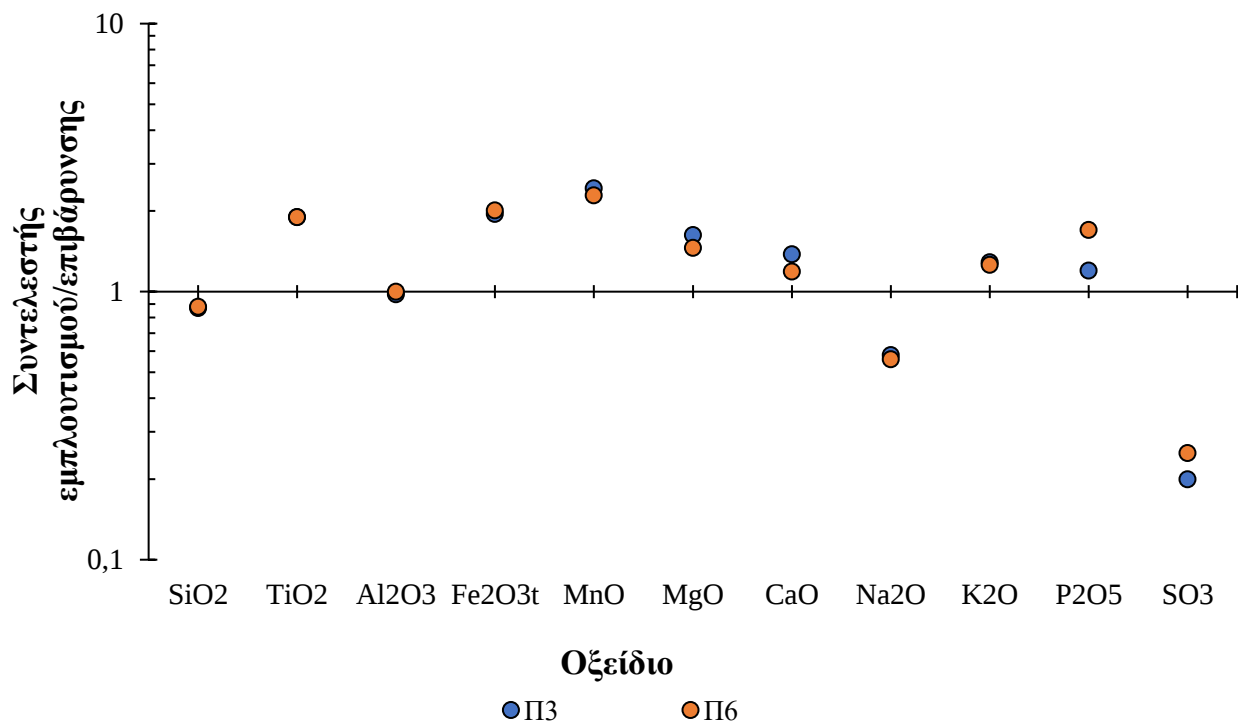
L.O.I.: Απώλεια πύρωσης 1050 °C/2,5h

Η.Φ: Μέση σύσταση ηπειρωτικού φλοιού (Mason and Moore, 1982), Π.Μ.Σ.Ε.: Παγκόσμια μέση σύσταση εδαφών (Kabata-Pendias, 2011),

¹: Σύσταση δείγματος/Μέση σύσταση ηπειρωτικού φλοιού, ²: Σύσταση δείγματος/Παγκόσμια μέση σύσταση εδαφών.



Διάγραμμα 4.2. Διάγραμμα κανονικοποίησης κύριων στοιχείων των εδαφικών δειγμάτων (Π3 και Π6) με βάση τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού.



Διάγραμμα 4.3. Διάγραμμα κανονικοποίησης κύριων στοιχείων των εδαφικών δειγμάτων (Π3 και Π6) με βάση τη παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών.

4.2.2. Ιχνοστοιχεία

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων των αργιλικών υλικών σε ιχνοστοιχεία ως προς τα οποία πραγματοποιήθηκε ανάλυση και οι συντελεστές εμπλουτισμού/επιβάρυνσης με βάση τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού παρουσιάζονται στον Πίν. 4.4, ενώ των εδαφών παρουσιάζονται στον Πίν. 4.5. Σχετικά με τους συντελεστές εμπλουτισμού/επιβάρυνσης, σημειώνεται ότι για τα στοιχεία για τα οποία πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση αλλά δεν ανιχνεύθηκαν, μπορεί να θεωρηθεί ότι τα δείγματα εμφανίζονται πτωχευμένα.

4.2.2.1. Αργιλικά ορυκτά

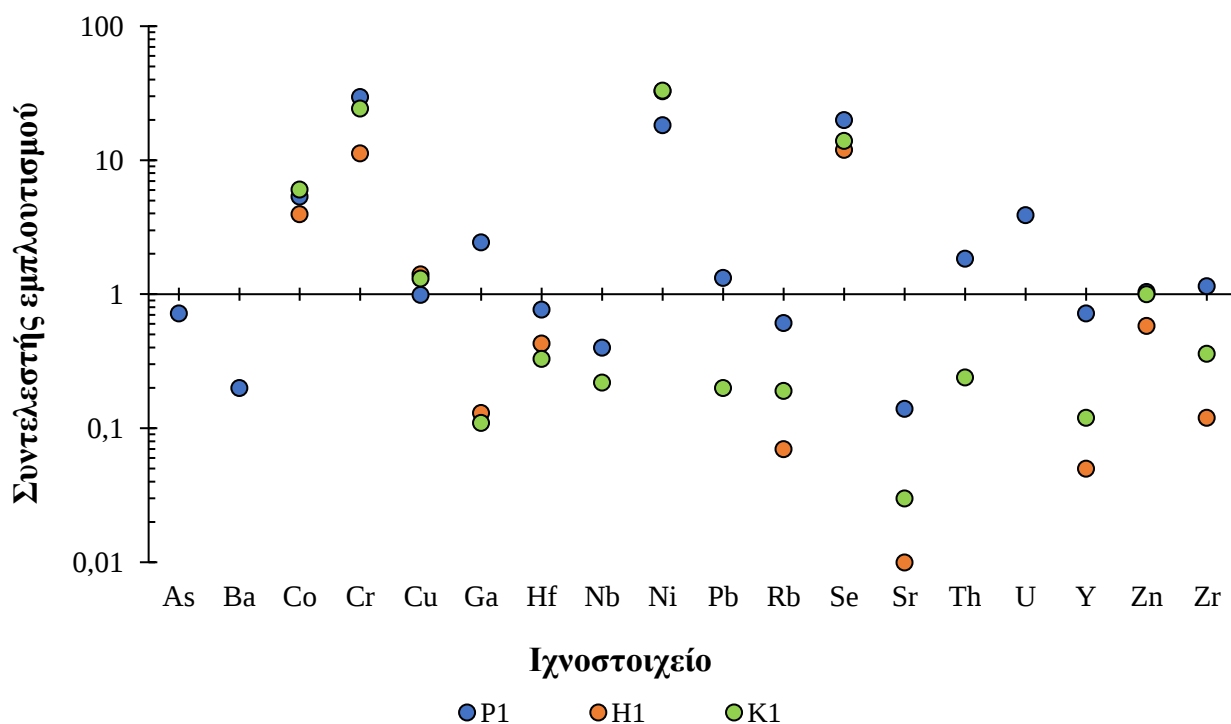
Και τα τρία δείγματα των αργιλικών υλικών παρουσιάζουν πολύ μεγάλη περιεκτικότητα, όπως ήταν αναμενόμενο από τις συνθήκες σχηματισμού τους, σε Cr (1126,6-2972,7 ppm) και Ni (1371-2487 ppm). Επιπλέον, σημαντική είναι και η περιεκτικότητα τους σε Co (99,3-151 ppm) και Zr (20-189 ppm). Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία που συμμετέχουν στη χημική σύσταση των δειγμάτων των αργιλικών υλικών βρίσκονται σε μικρότερες ποσότητες (Πίν. 4.4).

Πίνακας 4.4. Περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων (ppm) και συντελεστές εμπλουτισμού των δειγμάτων αργιλικών υλικών (P1, H1 και K1).

Ιχνοστοιχείο	Περιεκτικότητα (ppm)				Συντελεστής εμπλουτισμού		
	P1	H1	K1	Η.Φ. ¹	P1	H1	K1
As	1,3	-	-	1,8	0,72	-	-
Ba	86,3	-	-	425	0,2	-	-
Co	134,3	99,3	151	25	5,37	3,97	6,04
Cr	2972,7	1126,6	2435,6	100	29,73	11,27	24,36
Cu	54,7	77,3	72,3	55	0,99	1,41	1,31
Ga	36,6	2	1,7	15	2,44	0,13	0,11
Hf	2,3	1,3	1	3	0,77	0,43	0,33
Nb	8,0	-	4,3	20	0,4	-	0,22
Ni	1371	2462,6	2487	75	18,28	32,83	33,16
Pb	17,3	-	2,6	15	1,33	-	0,2
Rb	54,6	6,3	16,7	90	0,61	0,07	0,19
Se	1,0	0,6	0,7	0,05	20	12	14
Sr	52,3	3,7	12,2	375	0,14	0,01	0,03
Th	13,3	-	1,7	7,2	1,85	-	0,24
U	7	-	-	2	3,89	-	-
Y	23,7	1,6	4	33	0,72	0,05	0,12
Zn	73	40,7	70	70	1,04	0,58	1
Zr	189	20	59,3	165	1,15	0,12	0,36

¹Η.Φ: Μέση σύσταση ηπειρωτικού φλοιού (Mason and Moore, 1982, Kabata-Pendias, 2011), Συντελεστής επιβάρυνσης: Σύσταση δείγματος/Μέση σύσταση ηπειρωτικού φλοιού

Όσον αφορά τους συντελεστές εμπλουτισμού και τα τρία δείγματα εμφανίζονται πτωχευμένα ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού σε As, Ba, Hf, Nb, Rb, Sr και Y και πολύ εμπλουτισμένα σε Cr, Ni και Se. Για τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στους συντελεστές επιβάρυνσης ανάμεσα στα τρία δείγματα. Το δείγμα σμεκτίτη (P1) εμφανίζεται πτωχευμένο σε Cu, μέτρια εμπλουτισμένο σε Ga, Pb, Th, Zn και Zr και σημαντικά εμπλουτισμένο σε Co και U. Τα δύο δείγματα παλυνγορσκήτη (H1 και K1) παρουσιάζουν περισσότερες ομοιότητες μεταξύ τους σε σχέση με το δείγμα σμεκτίτη. Και τα δύο δείγματα εμφανίζονται πτωχευμένα σε Ga, Pb, Th και Zr και μέτρια εμπλουτισμένα σε Cu. Η διαφορές τους εντοπίζονται στον συντελεστή εμπλουτισμού του Co όπου το δείγμα H1 εμφανίζεται σημαντικά εμπλουτισμένο, ενώ το K1 πολύ εμπλουτισμένο και του Zn όπου το δείγμα H1 εμφανίζεται πτωχευμένο, ενώ το δείγμα K1 μέτρια εμπλουτισμένο (Διάγρ. 4.4).



Διάγραμμα 4.4. Διάγραμμα κανονικοποίησης ιχνοστοιχείων των δειγμάτων των αργιλικών υλικών (P1, H1 και K1) με βάση τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού.

Η σημαντική επιβάρυνση των αργιλικών υλικών της λεκάνης των Βεντζίων σε Cr, Ni, Co και Se έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες μελέτες (Kastritis et al., 2003, Christidis et al., 2010, Kaufhold et al., 2019, Παπαδημητρίου, 2020) και αποδίδεται στα υπερβασικά πετρώματα του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου και τα κλαστικά ιζήματα τα οποία αποτελούν τους πρωτόλιθους που οδήγησαν στο σχηματισμό των αργιλικών ορυκτών (Kaufhold et al., 2019), ενώ το Se σχετίζεται ιδιαίτερα με το κλάσμα της αργίλου (Kabata-Pendias, 2011). Σχετικά με τα

υπόλοιπα ιχνοστοιχεία, το Ga εμφανίζεται σε αυξημένες συγκεντρώσεις στα αργιλικά ιζήματα και σχετίζεται με τα αργιλικά ορυκτά, ενώ το Hf σχετίζεται με τα υπερβασικά πετρώματα (Kabata-Pendias, 2011). Η προέλευση όλων των ιχνοστοιχείων στα κοιτάσματα αργιλικών ορυκτών της περιοχής πρέπει να θεωρηθεί λιθογενής, καθώς τα ιχνοστοιχεία μεταφέρθηκαν σε αυτά από τους πρωτόλιθους κατά το στάδιο σχηματισμού των κοιτασμάτων.

4.2.2.2. Εδάφη

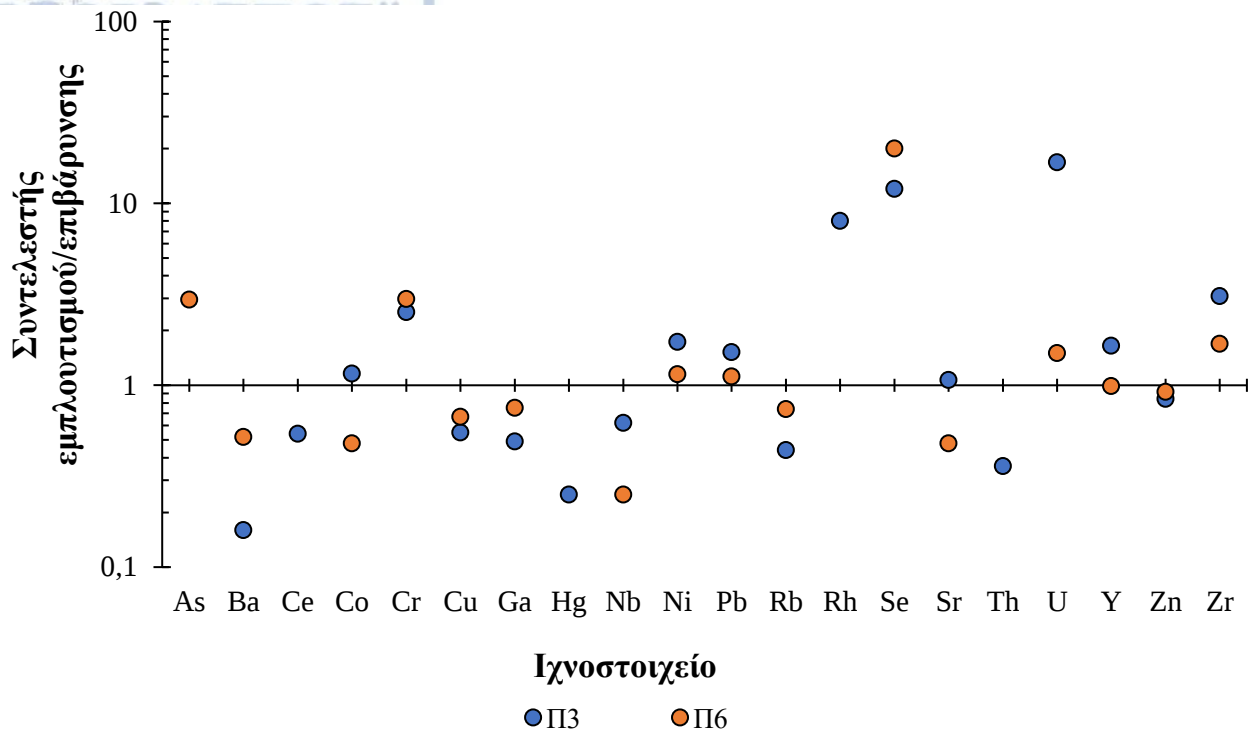
Στα δείγματα εδάφους, τα ιχνοστοιχεία με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα αποτελούν το Ba (70-219 ppm), το Cr (252-298 ppm), το Ni (86,3-130 ppm), το Sr (181,7-403 ppm) και το Zr (279-509,6 ppm). Σε μικρότερες ποσότητες εντοπίζονται Cu (30-36,7 ppm), Rb (40-66,7 ppm), Y (32,6-54,3 ppm) και Zn (58,7-64,6 ppm), ενώ τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία για τα οποία πραγματοποιήθηκε μέτρηση συμμετέχουν σε μικρές ποσότητες (Πίν. 4.5).

Πίνακας 4.5. Περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων (ppm) και συντελεστές εμπλουτισμού/επιβάρυνσης των αρχικών δειγμάτων του εδαφικού υλικού (Π3 και Π6).

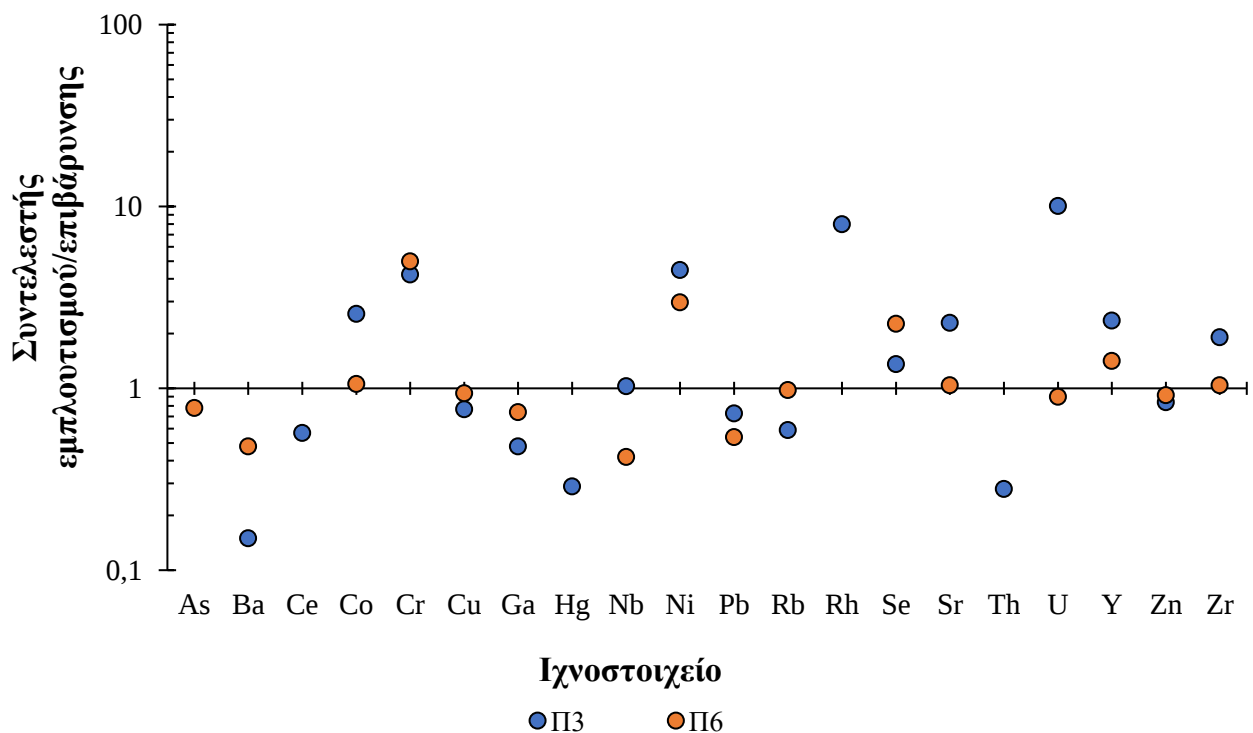
Ιχνοστοιχείο	Περιεκτικότητα (ppm)				Συντελεστής εμπλουτισμού/επιβάρυνσης			
	Π3	Π6	Η.Φ.	Π.Μ.Σ.Ε.	Π3 ¹	Π6 ¹	Π3 ²	Π6 ²
As	-	5,33	1,8	6,83	-	2,96	-	0,78
Ba	70	219	425	460	0,16	0,52	0,15	0,48
Ce	32,3	-	60	56,7	0,54	-	0,57	-
Co	29	12	25	11,3	1,16	0,48	2,57	1,06
Cr	252	298	100	59,5	2,52	2,98	4,24	5,01
Cu	30	36,7	55	38,9	0,55	0,67	0,77	0,94
Ga	7,3	11,3	15	15,2	0,49	0,75	0,48	0,74
Hg	0,02	-	0,07	0,07	0,25	-	0,29	-
Nb	12,3	5	20	12	0,62	0,25	1,03	0,42
Ni	130	86,3	75	19	1,73	1,15	4,48	2,98
Pb	19,7	14,6	15	27	1,52	1,12	0,73	0,54
Rb	40	66,7	90	68	0,44	0,74	0,59	0,98
Rh	0,04	-	0,005	-	8	-	8	-
Se	0,6	1	0,05	0,44	12	20	1,36	2,27
Sr	403	181,7	375	175	1,07	0,48	2,3	1,04
Th	2,6	-	7,2	9,2	0,36	-	0,28	-
U	30,3	2,7	2	3	16,83	1,5	10,1	0,9
Y	54,3	32,6	33	23	1,65	0,99	2,36	1,42
Zn	58,7	64,6	70	70	0,84	0,92	0,84	0,92
Zr	509,6	279	165	267	3,09	1,69	1,91	1,04

Η.Φ: Μέση σύσταση ηπειρωτικού φλοιού (Mason and Moore, 1982), Π.Μ.Σ.Ε.: Παγκόσμια μέση σύσταση εδαφών (Kabata-Pendias, 2011),

¹: Σύσταση δείγματος/Μέση σύσταση ηπειρωτικού φλοιού, ²: Σύσταση δείγματος/Παγκόσμια μέση σύσταση εδαφών.



Διάγραμμα 4.5. Διάγραμμα κανονικοποίησης ιχνοστοιχείων των δειγμάτων των εδαφικών υλικών (Π3 και Π6) με βάση τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού.



Διάγραμμα 4.6. Διάγραμμα κανονικοποίησης ιχνοστοιχείων των δειγμάτων των εδαφικών υλικών (Π3 και Π6) με βάση παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών.

Τα δύο δείγματα εδάφους εμφανίζονται πτωχευμένα ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού σε Ba, Ce, Cu, Ga, Hg, Nb, Rb, Th και Zn, μέτρια εμπλουτισμένα/επιβαρυμένα σε Cr, Ni και Pb και πολύ εμπλουτισμένα/επιβαρυμένα σε Se. Όσον αφορά τα υπόλοιπα στοιχεία, το δείγμα Π3 εμφανίζεται μέτρια εμπλουτισμένο/επιβαρυμένο σε Co, Sr και Y, σημαντικά εμπλουτισμένο/επιβαρυμένο σε Zr και πολύ εμπλουτισμένο/επιβαρυμένο σε Rh και U. Το δείγμα Π6 εμφανίζεται πτωχευμένο σε Co, Sr και Y και μέτρια εμπλουτισμένο/επιβαρυμένο σε As, U και Zr. Με βάση τη παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών, τα δύο δείγματα εμφανίζονται πτωχευμένα σε As, Ba, Ce, Cu, Ga, Hg, Pb, Rb, Th και Zn, μέτρια εμπλουτισμένα/επιβαρυμένα σε Co, Se, Sr, Y και Zr και σημαντικά εμπλουτισμένα/επιβαρυμένα σε Cr. Για τα υπόλοιπα στοιχεία, το δείγμα Π3 εμφανίζεται μέτρια εμπλουτισμένο/επιβαρυμένο σε Nb, σημαντικά εμπλουτισμένο/επιβαρυμένο σε Ni και πολύ εμπλουτισμένο/επιβαρυμένο σε Rh και U, ενώ το δείγμα Π6 εμφανίζεται πτωχευμένο σε Nb και U και μέτρια εμπλουτισμένο/επιβαρυμένο σε Ni (Διάγρ. 4.5 και 4.6).

Έχουν γίνει κατά καιρούς μελέτες (Georgakopoulos et al., 1996, 2002, Φιλιππίδης κ.α., 1997, Μουχτάρης κ.ά., 1999, 2000, Sachanidis et al., 2000, Iordanidis et al., 2001, Petaloti et al. 2006, Kazakis et al. 2017, 2018) με στόχο την διερεύνηση της λιθογενούς ή ανθρωπογενούς προέλευσης των ιχνοστοιχείων στα εδάφη της λεκάνης της Πτολεμαΐδας, δεδομένου ότι σε αυτή λαμβάνει χώρα έντονη βιομηχανική, εξορυκτική και αγροτική δραστηριότητα, ενώ λιθολογικά αποτελείται από ποικίλους σχηματισμούς.

Στοιχεία λιθογενούς προέλευσης θεωρούνται τα Ba, Rb, Nb, Th, U και Zr τα οποία σχετίζονται με τα K-ούχα αργιλοπυριτικά ορυκτά, με πιθανή προέλευση την αποσάθρωση των γρανιτικών και γνευσιακών πετρωμάτων του κρυσταλλοσχιστώδους υποβάθρου της Πελαγονικής που εμφανίζεται στα περιθώρια της λεκάνης (Petrotou et al., 2012). Επίσης, λιθογενούς εν μέρει προέλευσης στοιχεία θεωρούνται το As, το Co, το Cr και το Ni που σχετίζονται με τα υπερβασικά πετρώματα της περιοχής, το Rh που αποτελεί μέταλλο της ομάδας της πλατίνας και εμφανίζεται στα υπερβασικά πετρώματα και το Y και ο Zn που σχετίζονται με το σχηματισμό των οξειδίων του Fe και του Mn. Επιπλέον, το As εμφανίζεται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες τις μέσης τιμής του φλοιού της Γης στο οργανικό μέρος των ανθράκων (Kabata-Pendias, 2011).

Λιθογενούς προέλευσης θεωρείται και το Sr το οποίο βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες της μέσης τιμής του φλοιού της Γης στα ανθρακικά πετρώματα, τα οποία στη συγκεκριμένη περιοχή αποτελούν σημαντικές εμφανίσεις στα περιθώρια της λεκάνης. Το Se είναι στοιχείο που βρίσκεται έντονα εμπλουτισμένο στον άνθρακα και εμφανίζεται στις θειούχες και τις οργανικές του ενώσεις (Kabata-Pendias, 2011). Τέλος, στοιχεία ανθρωπογενούς προέλευσης θεωρούνται ο Cu, το Cd, ο Pb και ο Zn τα οποία προέρχονται από την εκτεταμένη χρήση

φωσφορικών και άλλων λιπασμάτων και εντομοκτόνων (Petrotou et al., 2012) και ο Hg ο οποίος βρίσκεται στη σύσταση των ανθράκων και απελευθερώνεται ως πτητικό στοιχείο κατά τη καύση (Kabata-Pendias, 2011).

Πρέπει να τονισθεί ότι η παραπάνω κατηγοριοποίηση αφορά την προέλευση των ιχνοστοιχείων στα εδάφη και όχι τους παράγοντες εμπλουτισμού τους σε αυτά, καθώς πολλά στοιχεία εμφανίζονται στα εδάφη της λεκάνης ως αποτέλεσμα διάβρωσης των περιβαλλόντων πετρωμάτων, όμως ο εμπλουτισμός τους σε αυτά κατά θέσεις αποδίδεται σε ανθρωπογενείς διεργασίες, κυρίως στην απόθεση της ιπτάμενης τέφρας στα εδάφη κοντά στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (Sachanidis et. al., 2000).

Η σημαντική επιβάρυνση της ιπτάμενης τέφρας σε διάφορα ιχνοστοιχεία έχει αναφερθεί σε διάφορες μελέτες που έχουν διεξαχθεί κατά καιρούς (Georgakopoulos et al., 1996, Φιλίππιδης κ.α., 1997, Μουχτάρης κ.α., 1999, 2000, Sachanidis et al., 2000, Iordanidis et al., 2001, Petaloti et al. 2006, Kazakis et al. 2017, 2018). Σημαντικός παράγοντας εμπλουτισμού της ιπτάμενης τέφρας σε ιχνοστοιχεία αποτελεί η συνεξόρυξη λιγνίτη και ενδιάμεσων στείων σχηματισμών, κυρίως μάργας και μαργαϊκού ασβεστολίθου (Kolonos et al., 2000), οι οποίοι δεν καίγονται και παραμένουν μαζί με τα ανόργανα συστατικά του λιγνίτη σχηματίζοντας τη τέφρα. Έχει αποδειχθεί ότι ο εμπλουτισμός των εδαφών της περιοχής σε ορισμένα στοιχεία και σε ορισμένες θέσεις μπορεί να αποδοθεί στην απόθεση της ιπτάμενης τέφρας στα εδάφη. Οι Kazakis et al. (2017, 2018) διαπίστωσαν ότι η υψηλή συγκέντρωση Cr και Ni στα εδάφη πλησίον των ατμοηλεκτρικών σταθμών μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία λόγω διασποράς και εναπόθεσης της ιπτάμενης τέφρας σε συνδυασμό με το κλαστικό υλικό υπερβασικής σύστασης που διαβρώνεται και συναποτίθεται εντός του λιγνίτη ή στους ενδιάμεσους στείρους σχηματισμούς. Τέλος, οι Γεωργακόπουλος κ.α. (2002) συμπέραναν ότι η υψηλή συγκέντρωση Se στη συγκεκριμένη περιοχή αποδίδεται κυρίως στη διαδικασία εκμετάλλευσης του λιγνίτη και την εκπομπή και μεταφορά της ιπτάμενης τέφρας, και δευτερευόντως στη διάβρωση των περιβαλλόντων πετρωμάτων.

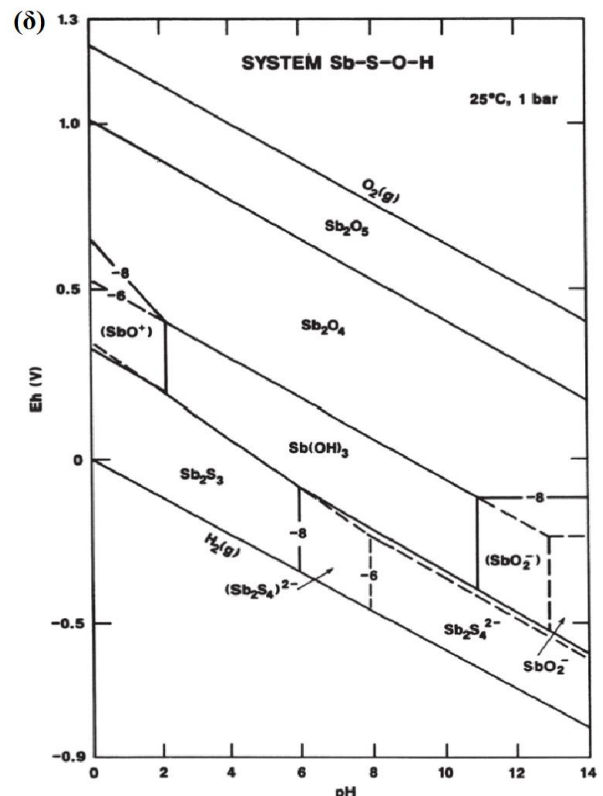
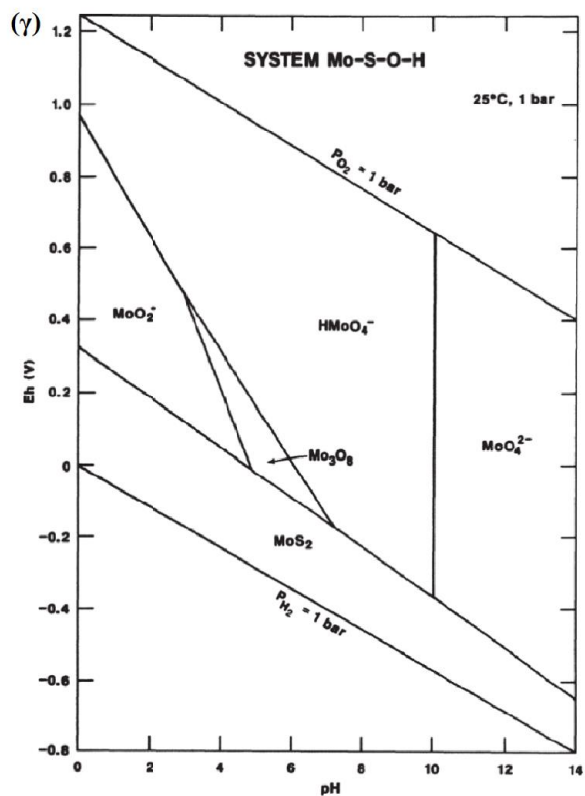
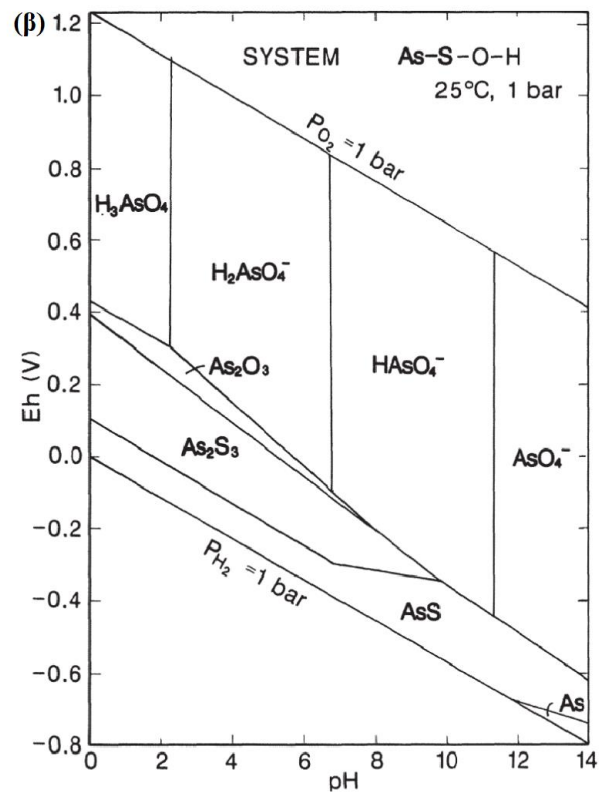
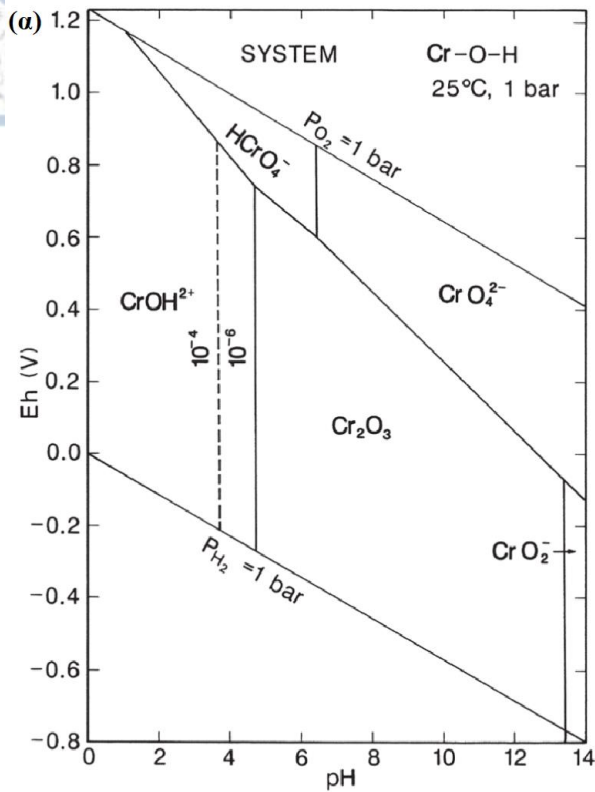
4.3. Πειράματα έκπλυσης

Το pH αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα ο οποίος ελέγχει την αποδέσμευση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων από ένα μέσο μετά την επαφή του με το νερό (Komonweeraket et al., 2015, Xu et al., 2017). Οι Król et al. (2020) συμπέραναν ότι η αποδέσμευση βαρέων μετάλλων είναι εντονότερη σε όξινες συνθήκες και μειώνεται σημαντικά με την αύξηση του pH, με εξαίρεση τον Pb και το Cd, η αποδέσμευση των οποίων αυξάνεται με την αύξηση του pH (Fytianos et al, 1998, Xu et al., 2017). Σε παρόμοια αποτελέσματα όσον αφορά την επίδραση του pH κατέληξαν κατά καιρούς και άλλες μελέτες (Hansen and Fisher, 1980, Querol et al., 2001). Οι Dijkstra et al.

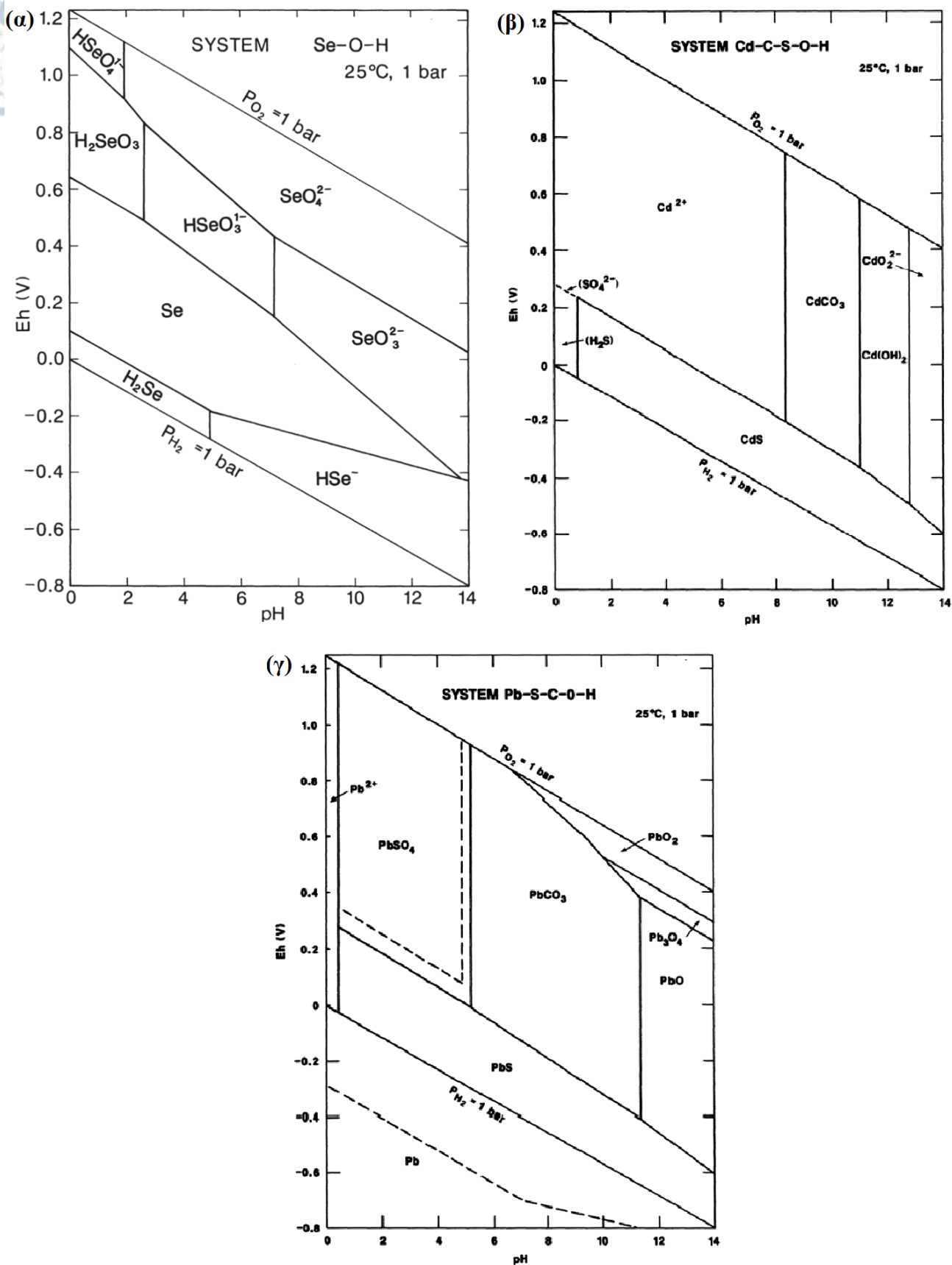
(2004) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αποδέσμευση των βαρέων μετάλλων μειώνεται σημαντικά κατά τη μετάβαση από όξινο σε ουδέτερο pH, ενώ αυξάνεται ξανά κατά τη μετάβαση σε αλκαλικό pH, παρουσιάζοντας το μικρότερο βαθμό εκπλυσιμότητας σε ουδέτερες συνθήκες. Σε μικρότερο βαθμό, η αποδέσμευση ελέγχεται από τη θερμοκρασία, την αρχική συγκέντρωση των στοιχείων και την κατανομή τους στη δομή του μέσου (Hansen and Fisher, 1980). Οι Querol et al. (2001) συμπέραναν ότι το Ba, το Cr, το Rb και το Sr αποδεσμεύονται σε μεγαλύτερο βαθμό σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Επίσης συμπέραναν ότι η εκπλυσιμότητα του As παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Ca είναι μικρή, ενώ αυξάνεται σε υψηλές αναλογίες υγρού/στερεού.

Στις εικόνες 4.1 και 4.2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Eh-pH για τα στοιχεία για τα οποία πραγματοποιήθηκε μέτρηση στα διαλύματα έκπλυσης. Από τα διαγράμματα αυτά μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη διαλυτότητα και τη σταθερότητα των χημικών στοιχείων σε διάφορες συνθήκες pH και είναι χρήσιμα στη κατανόηση της συμπεριφοράς των χημικών στοιχείων και ενώσεων στα υδατικά διαλύματα. Με βάση τα διαγράμματα αυτά σχετικά με τη διαλυτότητα των χημικών στοιχείων για τα οποία πραγματοποιήθηκε ανάλυση σε συνάρτηση με τη τιμή του pH συμπεραίνεται ότι (Brookins, 1988, Kabata-Pendias, 2011, Hindersmann and Mansfeldt, 2014):

- Το χρώμιο (Cr) παρουσιάζει βαθμό διαλυτότητας που διαφέρει ανάμεσα στις δύο οξειδωτικές του φάσεις. Το τρισθενές χρώμιο (Cr^{3+}) εμφανίζει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε όξινες τιμές pH (3-6). Το εξασθενές χρώμιο (Cr^{6+}) παρουσιάζει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε αλκαλικές τιμές pH (>7), ενώ η τιμή της διαλυτότητας του αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του pH.
- Το αρσενικό (As) παρουσιάζει επίσης διαφορετικό βαθμό διαλυτότητας ανάμεσα στις οξειδωτικές του φάσεις. Το τρισθενές αρσενικό (As^{3+}) το οποίο είναι το πιο τοξικό και ευκίνητο από όλες τις μορφές του, παρουσιάζει τη μέγιστη διαλυτότητα σε τιμές pH 7-9.
- Το μολυβδαίνιο (Mo) εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές διαλυτότητας σε αλκαλικές τιμές pH (>7) όταν βρίσκεται στην εξασθενή μορφή του (Mo^{6+}) η οποία αυξάνεται σημαντικά όσο το pH μεταβαίνει προς περισσότερο αλκαλικές τιμές, ενώ όταν βρίσκεται στην τετρασθενή μορφή του (Mo^{4+}), η διαλυτότητα του αυξάνεται σε pH 2-7.
- Το αντιμόνιο (Sb) εμφανίζει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε ουδέτερες έως αλκαλικές τιμές pH, ενώ η διαλυτότητα του αυξάνεται με την αύξηση του pH.
- Το σελήνιο (Se) εμφανίζει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε αλκαλικές τιμές pH, ενώ η διαλυτότητα του αυξάνεται σημαντικά όσο αυξάνεται η τιμή του pH.
- Το κάδμιο (Cd) είναι περισσότερο διαλυτό σε όξινες έως ελαφρώς όξινες συνθήκες, ενώ σε τιμές pH > 7 η διαλυτότητα του μειώνεται σημαντικά.
- Ο μόλυβδος (Pb) εμφανίζει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε όξινες έως ουδέτερες τιμές pH (4-7).



Εικόνα 4.1. Διαγράμματα Eh-pH των συστημάτων Cr-O-H (α), As-S-O-H (β), Mo-S-O-H (γ) και Sb-S-O-H (δ) (Brookins, 1988).



Εικόνα 4.2. Διαγράμματα Eh-pH των συστημάτων Se-O-H (α), Cd-S-O-H (β) και Pb-S-C-O-H (γ) (Brookins, 1988).

Στους Πίν. 4.6-4.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των φυσικοχημικών παραμέτρων και των χημικών αναλύσεων των διαλυμάτων έκπλυσης των μειγμάτων των αργιλικών υλικών με τα εδάφη. Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων αφορούν μετρήσεις του όγκου των διαλυμάτων μετά την έκπλυση, του pH, της θερμοκρασίας και της αγωγιμότητας. Ειδικότερα για τα μείγματα που αποτελούνται από 100% κ.β. έδαφος, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας και πριν την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης. Στα εκπλύματα πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση των ιχνοστοιχείων/βαρέων μετάλλων: Αντιμόνιο (Sb), Αρσενικό (As), Κάδμιο (Cd), Μολυβδαίνιο (Mo), Μόλυβδος (Pb), Σελήνιο (Se) και Χρώμιο (Cr). Η μεταβολή της συγκέντρωσης των παραπάνω ιχνοστοιχείων στα εκπλύματα σε συνάρτηση με τη μεταβολή του ποσοστού των αργιλικών υλικών και του εδάφους στα μείγματα απεικονίζεται στα διαγράμματα 4.7-4.12.

4.3.1. Μείγματα σμεκτίτη (P1) και εδαφικού υλικού (Π3)

Η τιμή του pH του δείγματος εδάφους (Π3, μείγμα E1) πριν την έκπλυση ισούται με 8,5. Μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης, το pH του μειώνεται στο 7,3, ενώ το pH του δείγματος σμεκτίτη (P1, μείγμα A1) μετά την έκπλυση έχει τιμή 8,5. Στα μείγματα PA1-PA3 το pH κυμαίνεται μεταξύ 8,3-9,6. Το pH χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο στο δείγμα εδάφους και μεταβαίνει σε αλκαλικό όσο αυξάνεται το ποσοστό του σμεκτίτη στα μείγματα. Παρατηρείται ότι στα εκπλύματα των μειγμάτων που περιέχεται σμεκτίτης σε διαφορετικές αναλογίες, το pH παραμένει σχετικά σταθερό με εξαίρεση το δείγμα PA3 που εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή pH (9,6) και θερμοκρασίας (23,0°C), ενώ στο δείγμα που περιέχει 100% κ.β. έδαφος (E1), το pH εμφανίζει την ελάχιστη τιμή. Η αύξηση του pH των διαλυμάτων έκπλυσης επηρεάζεται κυρίως από την προσθήκη του σμεκτίτη και αποδίδεται στη δέσμευση H^+ στις επιφανειακές θέσεις του σμεκτίτη, ενώ η σχετική σταθερότητα του pH των μειγμάτων αποδίδεται στη ρυθμιστική ικανότητα που διαθέτουν τα αργιλικά ορυκτά, για την οποία ευθύνεται η υψηλή ιοντοανταλλακτική τους ικανότητα. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων έκπλυσης τη στιγμή που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των φυσικοχημικών τους παραμέτρων παρουσιάζει μικρό εύρος της τάξεως του 1°C (22,0-23,0°C) που δεν επηρεάζει τις τιμές του pH.

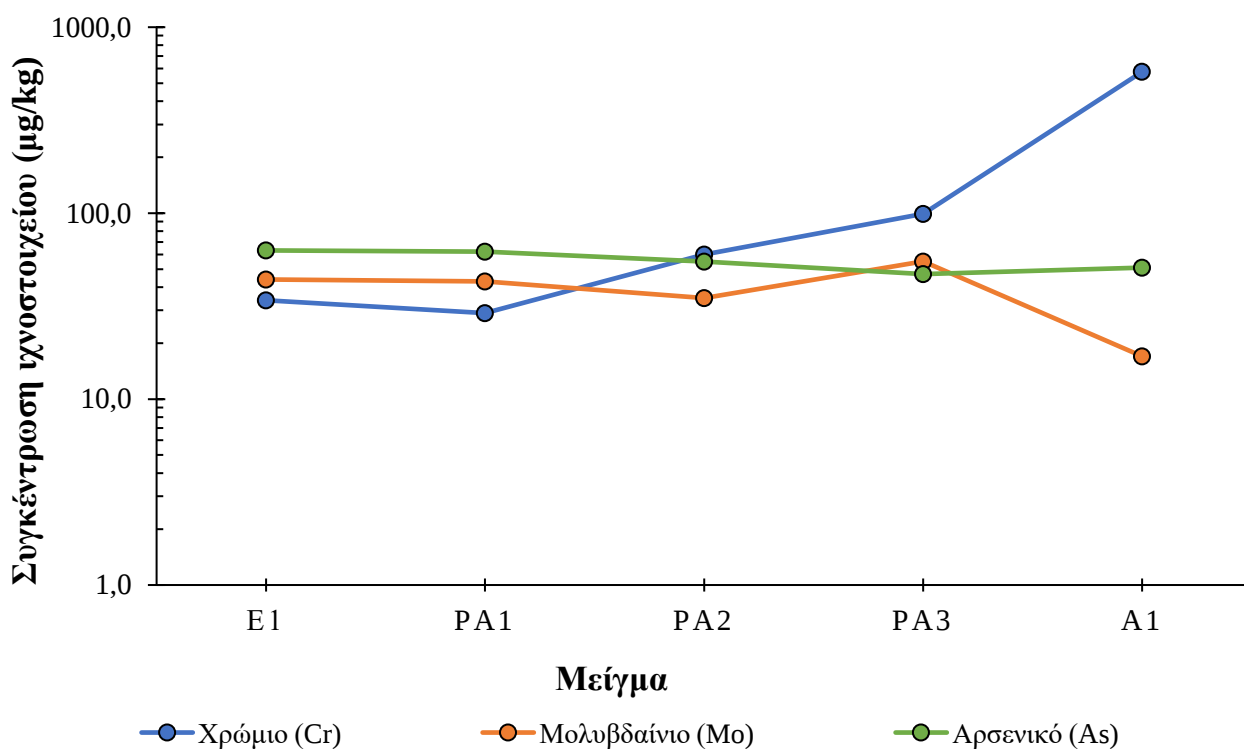
Η αγωγιμότητα μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό του σμεκτίτη στα μείγματα και κυμαίνεται μεταξύ 0,17-0,06 mS/cm, παρουσιάζοντας την ελάχιστη τιμή στο διάλυμα του δείγματος σμεκτίτη (A1). Παρόμοια τάση εμφανίζει και ο όγκος των διαλυμάτων έκπλυσης ο οποίος κυμαίνεται μεταξύ 92-82 ml και μειώνεται σταδιακά όσο αυξάνεται το ποσοστό του σμεκτίτη στα μείγματα, καθώς ο σμεκτίτης, όπως και τα περισσότερα αργιλικά ορυκτά, έχει τη τάση να συγκρατεί περισσότερο νερό στη δομή του σε σχέση με το έδαφος.

Πίνακας 4.6. Φυσικοχημικές παράμετροι πριν και μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης και χημικές παράμετροι μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης των εξεταζόμενων μειγμάτων του δείγματος αργιλικού υλικού P1 με το δείγμα εδαφικού υλικού Π3.

Προσδιοριζόμενη Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανίχνευσης	100% Π3	PA1 25P1-75Π3	PA2 50P1-50Π3	PA3 75P1-25Π3	100% P1
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ							
<i>Πριν την έκπλυση</i>							
pH	-	-	8,5	-	-	-	-
Θερμοκρασία	°C	-	22,0	-	-	-	-
<i>Μετά την έκπλυση</i>							
Όγκος	ml	-	92	87	85	86	82
pH	-	-	7,3	8,3	8,9	9,6	8,5
Θερμοκρασία	°C	-	22,1	22,4	22,8	23,0	22,0
Αγωγιμότητα	mS/cm	-	0,16	0,17	0,16	0,14	0,06
ΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ							
<i>Ιχνοστοιχεία</i>							
Αντιμόνιο (Sb)	μg/kg	20	bdl	25	23	bdl	25
Αρσενικό (As)	μg/kg	10	63	62	55	47	51
Κάδμιο (Cd)	μg/kg	1	bdl	bdl	bdl	bdl	2
Μολυβδαίνιο (Mo)	μg/kg	20	44	43	35	55	bdl
Μόλυβδος (Pb)	μg/kg	10	bdl	bdl	bdl	bdl	11
Σελήνιο (Se)	μg/kg	20	bdl	30	bdl	bdl	31
Χρώμιο (Cr)	μg/kg	10	34	29	60	99	575
bdl: Κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit)							

Η αποδέσμευση του Cr αυξάνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό του σμεκτίτη στα μείγματα δείχνοντας ως επικρατούσα πηγή προέλευσης τον σμεκτίτη, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τη χημική ανάλυση των αρχικών υλικών, κατά την οποία προέκυψε ότι η περιεκτικότητα του σμεκτίτη σε Cr είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του εδάφους, λόγω της επίδρασης των οφιολιθικών πετρωμάτων του Βούρινου. Επιπλέον, το Cr παρουσιάζει υψηλότερο βαθμό διαλυτότητας με την αύξηση του pH, γεγονός το οποίο, σε συνδυασμό με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα που παρουσιάζει στο δείγμα σμεκτίτη, ευθύνεται για την αποδέσμευση του σε μεγαλύτερο βαθμό από τον σμεκτίτη σε σχέση με το έδαφος. Η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του Cr σημειώνεται στο διάλυμα έκπλυσης του δείγματος σμεκτίτη (A1) και είναι ίση με 575 μg/kg, τιμή 17 φορές μεγαλύτερη από αυτή του διαλύματος του δείγματος εδάφους, ενώ στο διάλυμα του μείγματος που περιέχει έδαφος σε ποσοστό 75% κ.β., η περιεκτικότητα σε Cr είναι κάτω από 35 μg/kg.

Η αποδέσμευση του As στα διαλύματα έκπλυσης εμφανίζει πτωτική τάση όσο αυξάνεται το ποσοστό του σμεκτίτη στα μείγματα. Συγκεκριμένα το As εμφανίζει τη μέγιστη τιμή συγκέντρωσης στο διάλυμα έκπλυσης του δείγματος εδάφους (E1) η οποία ισούται με 63 $\mu\text{g/kg}$. Με τη μείωση του ποσοστού του εδάφους στα μείγματα, η συγκέντρωση μειώνεται σταδιακά μέχρι το διάλυμα του μείγματος PA3 που αποτελείται από 25% κ.β. έδαφος και 75% κ.β. σμεκτίτη, το οποίο παρουσιάζει την ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης (47 $\mu\text{g/kg}$), ενώ στο διάλυμα του δείγματος σμεκτίτη (A1) η συγκέντρωση αυξάνεται ελαφρώς στα 51 $\mu\text{g/kg}$. Με βάση τη χημική ανάλυση των αρχικών υλικών και σε συνδυασμό με την μελέτη της απελευθέρωσης του στα διαλύματα έκπλυσης, συμπεραίνεται ότι το As απελευθερώνεται στα διαλύματα έκπλυσης σε μικρότερο βαθμό από τον σμεκτίτη και σε μεγαλύτερο βαθμό από το έδαφος. Στη μεγαλύτερη αποδέσμευση του As από το έδαφος συμβάλλει το γεγονός ότι το As παρουσιάζει υψηλότερη διαλυτότητα σε ουδέτερες έως ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες pH.



Διάγραμμα 4.7. Μεταβολή της συγκέντρωσης ($\mu\text{g/kg}$) των ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης των μειγμάτων του δείγματος αργιλικού ορυκτού P1 με το δείγμα εδαφικού υλικού Π3.

Το Mo και το Sb παρουσιάζουν μία ενδιαμέση συμπεριφορά. Το Mo παρουσιάζει γενικά πτωτική τάση όσο μειώνεται το ποσοστό του εδάφους στα μείγματα με εξαίρεση το διάλυμα PA3 στο οποίο η περιεκτικότητα του αυξάνεται ελαφρώς, λόγω της αύξησης της διαλυτότητας του Mo σε αλκαλικές συνθήκες pH, ενώ στο διάλυμα A1 το Mo δεν ανιχνεύεται, δείχνοντας ως πιθανότερη προέλευση το έδαφος, δεδομένου ότι στα διαλύματα στα οποία ανιχνεύεται δεν παρουσιάζει

σημαντική μεταβολή όσο αυξάνεται το ποσοστό το σμεκτίτη στα μείγματα. Συνεπώς φαίνεται ότι το συγκεκριμένο δείγμα σμεκτίτη δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό στην απορρόφηση του Mo.

Το Sb στο διάλυμα έκπλυσης του δείγματος εδάφους (E1) βρίσκεται κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας. Ανιχνεύεται μερικώς στα διαλύματα των μειγμάτων που περιέχουν σμεκτίτη, με εξαίρεση το διάλυμα του μείγματος PA3 που περιέχει 25% κ.β. έδαφος και 75% κ.β. σμεκτίτη. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων, στα οποία ανιχνεύεται κυμαίνεται μεταξύ 23-25 $\mu\text{g/kg}$, τιμές λίγο πάνω από το όριο ανιχνευσιμότητας που είναι τα 20 $\mu\text{g/kg}$. Το γεγονός ότι στο διάλυμα του δείγματος εδάφους (E1) το Sb δεν ανιχνεύεται, ενώ στο διάλυμα του δείγματος σμεκτίτη (A1) παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του η οποία ισούται με 25 $\mu\text{g/kg}$, αποδίδεται στην αύξηση της διαλυτότητας του σε αλκαλικές τιμές pH.

Παρόμοια τάση παρουσιάζει και το Se με μικρότερη όμως περιεκτικότητα, καθώς στα περισσότερα διαλύματα δεν ανιχνεύεται, παρουσιάζοντας τη μέγιστη τιμή εκπλυσιμότητας στο διάλυμα (A1) του δείγματος σμεκτίτη (31 mg/kg). Τόσο το δείγμα εδάφους όσο και το δείγμα σμεκτίτη εμφανίζονται εμπλουτισμένα σε Se, φαίνεται όμως ότι απελευθερώνεται στα διαλύματα έκπλυσης κυρίως από τον σμεκτίτη που παρουσιάζει υψηλότερο pH σε σχέση με το έδαφος καθώς η διαλυτότητα του Se αυξάνεται με την αύξηση του pH.

Το Cd και ο Pb βρίσκονται κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας στα διαλύματα έκπλυσης του δείγματος εδάφους (E1) και των μειγμάτων (PA1-PA3) και ανιχνεύονται μόνο στο διάλυμα έκπλυσης του δείγματος σμεκτίτη (A1) παρουσιάζοντας συγκέντρωση ίση με 2 $\mu\text{g/Kg}$ και 11 $\mu\text{g/Kg}$, αντίστοιχα.

4.3.2. Μείγματα σμεκτίτη (P1) και εδαφικού υλικού (Π6)

Η τιμή του pH του δείγματος εδάφους (Π6, μείγμα E2) πριν την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης ισούται με 8,6 ενώ μετά την έκπλυση μειώνεται στο 7,5. Η τιμή του pH των διαλυμάτων έκπλυσης του δείγματος σμεκτίτη (P1, μείγμα A1) αλλά και των μειγμάτων PB1-PB3 μετρήθηκε μόνο μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης. Για το διάλυμα έκπλυσης του σμεκτίτη η τιμή του pH είναι 8,5. Το pH παρουσιάζει την ελάχιστη τιμή στο διάλυμα του δείγματος εδάφους όπου χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο, ενώ με την προσθήκη του σμεκτίτη στα μείγματα το pH αυξάνεται, γίνεται ελαφρώς αλκαλικό και παραμένει σχεδόν σταθερό καθώς κυμαίνεται μεταξύ 8,1-8,4, εμφανίζοντας τη μέγιστη τιμή στο διάλυμα του δείγματος σμεκτίτη. Η αύξηση του pH επηρεάζεται κυρίως από τον σμεκτίτη λόγω της δέσμευσης H^+ στις επιφανειακές θέσεις του και της ρυθμιστικής ικανότητας του λόγω υψηλής ιοντοανταλλακτικής ικανότητας. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων έκπλυσης στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων παρουσιάζει μικρή διακύμανση της τάξεως των 0,3°C (22,0-22,3°C) που δεν επηρεάζει τις τιμές του pH.

Η αγωγιμότητα παρουσιάζει μία γενικότερη μείωση όσο αυξάνεται η συμμετοχή του σμεκτίτη στα μείγματα με εξαίρεση το διάλυμα PB1 το οποίο παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή (0,21 mS/cm). Η αγωγιμότητα των διαλυμάτων έκπλυσης κυμαίνεται μεταξύ 0,06-0,21 mS/cm και ο όγκος μεταξύ 82-90 ml ενώ μειώνεται σταδιακά όσο αυξάνεται το ποσοστό του σμεκτίτη στα μείγματα καθώς ο σμεκτίτης έχει την τάση να συγκρατεί το νερό στη δομή του.

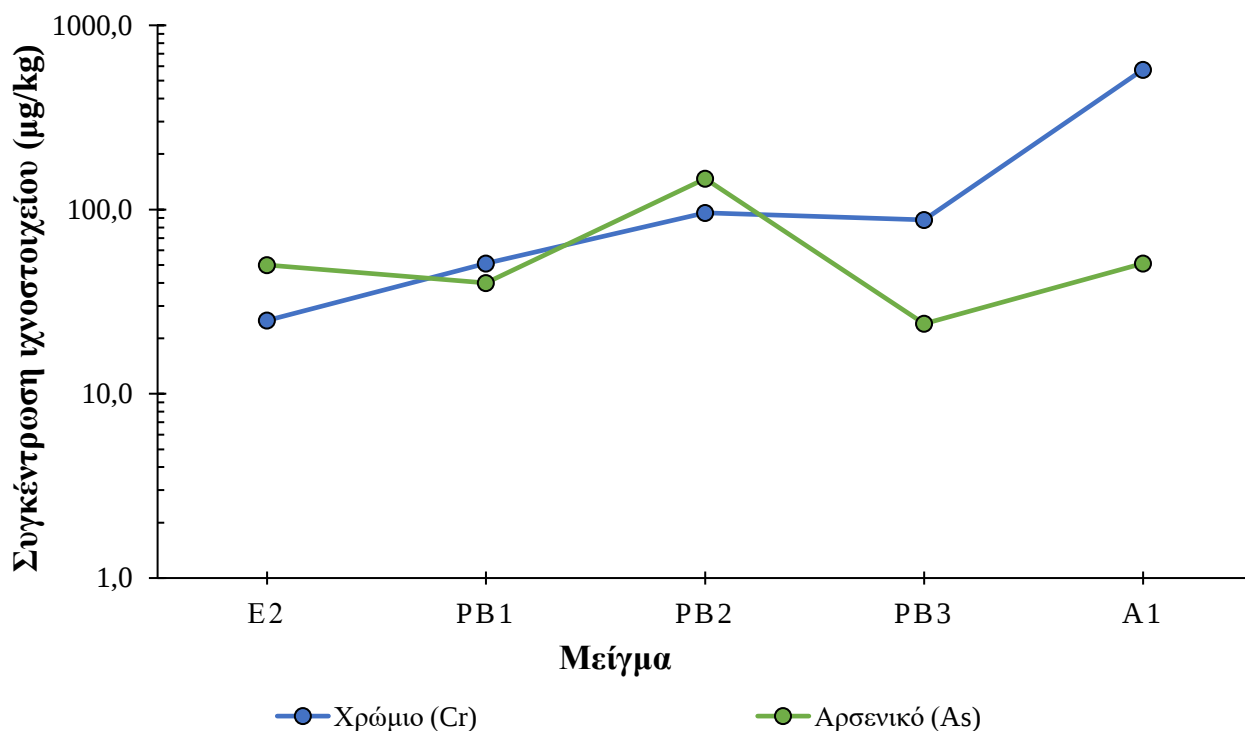
Πίνακας 4.7. Φυσικοχημικές παράμετροι πριν και μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης και χημικές παράμετροι μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης των εξεταζόμενων μειγμάτων του δείγματος αργιλικού ορυκτού P1 με το δείγμα εδαφικού υλικού Π6.

Προσδιοριζόμενη Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανίχνευσης	100% Π6	PB1 25P1-75Π6	PB2 50P1-50Π6	PB3 75P1-25Π6	100% P1
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ							
<i>Πριν την έκπλυση</i>							
pH	-	-	8,6	-	-	-	-
Θερμοκρασία	°C	-	22,1	-	-	-	-
<i>Μετά την έκπλυση</i>							
Όγκος	ml	-	90	85	84	83	82
pH	-	-	7,5	8,4	8,1	8,1	8,5
Θερμοκρασία	°C	-	22,1	22,3	22,3	22,3	22,0
Αγωγιμότητα	mS/cm	-	0,18	0,21	0,18	0,14	0,06
ΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ							
<i>Ιχνοστοιχεία</i>							
Αντιμόνιο (Sb)	μg/Kg	20	bdl	21	bdl	bdl	25
Αρσενικό (As)	μg/Kg	10	50	40	147	24	51
Κάδμιο (Cd)	μg/Kg	1	bdl	bdl	3	5	2
Μολυβδαίνιο (Mo)	μg/Kg	20	44	43	47	24	bdl
Μόλυβδος (Pb)	μg/Kg	10	bdl	bdl	bdl	bdl	11
Σελήνιο (Se)	μg/Kg	20	bdl	23	bdl	bdl	31
Χρώμιο (Cr)	μg/Kg	10	25	51	96	88	575

bdl: Κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit)

Από τα ιχνοστοιχεία για τα οποία πραγματοποιήθηκε μέτρηση της περιεκτικότητας τους, αυτό που θεωρείται ότι απελευθερώνεται κυρίως από τον σμεκτίτη στα διαλύματα έκπλυσης είναι το Cr, η συγκέντρωση του οποίου παρουσιάζει θετική συσχέτιση με το ποσοστό του σμεκτίτη στα μείγματα. Η απελευθέρωση του Cr στα διαλύματα κατά κύριο λόγο από τον σμεκτίτη έρχεται σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των αρχικών υλικών με βάση την οποία

το δείγμα σμεκτίτη εμφανίζει σημαντικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Cr σε σχέση με το δείγμα εδάφους, λόγω της επίδρασης των οφιολιθικών πετρωμάτων του Βούρινου. Επιπλέον, το Cr παρουσιάζει υψηλότερη διαλυτότητα σε αλκαλικές συνθήκες pH η οποία αυξάνεται περισσότερο όσο αυξάνεται το pH. Η συγκέντρωση του Cr παρουσιάζει την ελάχιστη τιμή στο διάλυμα έκπλυσης του δείγματος εδάφους (E2) η οποία ισούται με 25 $\mu\text{g/Kg}$ ενώ στο διάλυμα του δείγματος σμεκτίτη (A1) εμφανίζει τη μέγιστη τιμή συγκέντρωσης του (575 $\mu\text{g/Kg}$) η οποία είναι 23 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το διάλυμα του δείγματος εδάφους.



Διάγραμμα 4.8. Μεταβολή της συγκέντρωσης ($\mu\text{g/Kg}$) των ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης των μειγμάτων του δείγματος αργιλικού ορυκτού P1 με το δείγμα εδαφικού υλικού Π6.

Το As παρουσιάζει ιδιόμορφη συμπεριφορά. Στα εκπλύματα των δειγμάτων εδάφους (E2) και σμεκτίτη (A1) η τιμή της συγκέντρωσης του είναι ίση με 50 $\mu\text{g/Kg}$ και 51 $\mu\text{g/Kg}$ αντίστοιχα. Στα διαλύματα έκπλυσης PB1 (75% κ.β. έδαφος-20% κ.β. σμεκτίτης) και PB3 (25% κ.β. έδαφος-75% κ.β. σμεκτίτης) οι τιμές της συγκέντρωσης μειώνονται στα 40 $\mu\text{g/Kg}$ και 24 $\mu\text{g/Kg}$ αντίστοιχα, ενώ στο διάλυμα του μείγματος PB2 το οποίο περιέχει εδαφικό υλικό και σμεκτίτη σε ίσες αναλογίες, η τιμή της συγκέντρωσης αυξάνεται ξανά εμφανίζοντας τη μέγιστη τιμή η οποία ισούται με 147 $\mu\text{g/Kg}$. Το γεγονός αυτό ενισχύει τη θεωρία ότι το As στα διαλύματα έκπλυσης προέρχεται τόσο από το έδαφος όσο και από τον σμεκτίτη, ενώ η μεταβολή της συγκέντρωσης του As επηρεάζεται και από τη μεταβολή της διαλυτότητας του σε συνάρτηση με το pH. Φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του σμεκτίτη στα μείγματα, η απελευθέρωση του As περιορίζεται, ενώ όταν το εδαφικό

υλικό και ο σμεκτίτης βρίσκονται σε ίσες αναλογίες, το As αποδεσμεύεται στα διαλύματα τόσο από το έδαφος όσο και από τον σμεκτίτη, η συγκέντρωση που εμφανίζεται είναι σωρευτική κι έτσι ο σμεκτίτης δεν συμβάλλει στην δέσμευση του.

Πιθανότερη προέλευση του Mo στα διαλύματα έκπλυσης αποτελεί το δείγμα εδάφους καθώς η συγκέντρωση του παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές στα δείγματα που περιέχουν έδαφος σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50% κ.β. Η συγκέντρωση μειώνεται κατά 50% περίπου στο μείγμα PB3 το οποίο περιέχει σμεκτίτη σε ποσοστό 75% κ.β., ενώ στο δείγμα που περιέχει 100% κ.β. σμεκτίτη το Mo δεν ανιχνεύεται. Η συγκέντρωση του στα διαλύματα έκπλυσης στα οποία ανιχνεύεται κυμαίνεται μεταξύ 24-47 $\mu\text{g/Kg}$. Η απελευθέρωση του Mo στα διαλύματα έκπλυσης αλλά και η δέσμευση του από τον σμεκτίτη επηρεάζεται μόνο όταν το ποσοστό του σμεκτίτη στα μείγματα είναι πάνω από 75% κ.β. Η συγκέντρωση του στα διαλύματα έκπλυσης των μειγμάτων που περιέχεται σμεκτίτης σε μεγάλο ποσοστό φαίνεται ότι επηρεάζεται κυρίως από την δέσμευση του από αυτόν και σε μικρότερο βαθμό από τη μεταβολή του pH.

Το Sb δεν ανιχνεύεται στα περισσότερα διαλύματα έκπλυσης, ενώ στο διάλυμα του μείγματος PB1 που αποτελείται από 75% κ.β. έδαφος και 25% κ.β. σμεκτίτη, εμφανίζει τιμή ελάχιστα πάνω από το όριο ανιχνευσιμότητας. Το διάλυμα έκπλυσης που παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή συγκέντρωσης σε Sb είναι το A1 (25 $\mu\text{g/Kg}$) το οποίο αποτελείται κατά 100% κ.β. από σμεκτίτη. Παρατηρείται ότι τα δύο διαλύματα στα οποία το Sb ανιχνεύεται, παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές pH, οπότε φαίνεται ότι η εκπλυσιμότητα του Sb επηρεάζεται από την αύξηση της διαλυτότητας του με την αύξηση της τιμής του pH.

Το Cd βρίσκεται κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας στα διαλύματα του δείγματος εδάφους (E1) και του μείγματος PB1 το οποίο περιέχει έδαφος σε ποσοστό 75% κ.β. Η συγκέντρωση του Cd στα διαλύματα στα οποία ανιχνεύεται κυμαίνεται μεταξύ 2-5 $\mu\text{g/Kg}$ εμφανίζοντας την μέγιστη τιμή στο διάλυμα PB3.

Ο Pb βρίσκεται κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας στα διαλύματα έκπλυσης του δείγματος εδάφους (E2) και των όλων των μειγμάτων (PB1-PB3), ενώ ανιχνεύεται μόνο στο διάλυμα έκπλυσης του δείγματος σμεκτίτη (A1) με τη τιμή της συγκέντρωσης του να βρίσκεται ελάχιστα πάνω από το όριο ανιχνευσιμότητας (11 $\mu\text{g/Kg}$).

Τέλος, το Se βρίσκεται σε περιεκτικότητες κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας σε όλα τα διαλύματα έκπλυσης εκτός του PB1 το οποίο εμφανίζει τιμή λίγο πάνω από το όριο ανιχνευσιμότητας (23 $\mu\text{g/Kg}$) και αποτελείται κατά 75% κ.β. από έδαφος και 25% κ.β. από σμεκτίτη. Δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για την πηγή απελευθέρωσης του Se στα διαλύματα έκπλυσης καθώς με βάση τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των αρχικών υλικών προέκυψε ότι το δείγμα εδάφους Π6 και το δείγμα σμεκτίτη P1 έχουν την ίδια περιεκτικότητα σε

Se (1ppm). Παρατηρείται ότι στα εξεταζόμενα διαλύματα έκπλυσης, το σελήνιο ανιχνεύεται μόνο στα δύο διαλύματα με το υψηλότερο pH (PB1 και P1), συνεπώς η εκπλυσιμότητα του επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το pH.

4.3.3. Μείγματα παλυγορσκίτη (H1) και εδαφικού υλικού (Π3)

Το δείγμα εδάφους (Π3, μείγμα E1) παρουσιάζει pH 8,5 πριν την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης, ενώ μετά την έκπλυση, το pH του μειώνεται στο 7,2. Το διάλυμα έκπλυσης του δείγματος παλυγορσκίτη (H1, μείγμα A2) παρουσιάζει pH 9,5. Το pH των διαλυμάτων έκπλυσης κυμαίνεται από ουδέτερο στα μείγματα με μεγάλο ποσοστό εδάφους έως αλκαλικό στο δείγμα παλυγορσκίτη. Παρατηρείται ότι στα διαλύματα των μειγμάτων που περιέχουν έως και 50% κ.β. έδαφος, το pH μεταβάλλεται σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με αυτά των μειγμάτων που περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό παλυγορσκίτη, καθώς κυμαίνεται μεταξύ 6,8-7,6 ενώ αυξάνεται στο 8,3 και στη συνέχεια στο 9,5 στα δείγματα με 75% κ.β. και 100% κ.β. παλυγορσκίτη αντίστοιχα. Η αύξηση του pH επηρεάζεται από την προσθήκη του παλυγορσκίτη λόγω της δέσμευσης H^+ στις επιφανειακές θέσεις του. Η τιμή του pH των μειγμάτων δεν παρουσιάζει σταθερότητα όπως στα μείγματα του σμεκτίτη καθώς ο παλυγορσκίτης διαθέτει μικρότερη ιοντοανταλλακτική ικανότητα, άρα και χαμηλότερη ρυθμιστική ικανότητα. Αντιθέτως, παρατηρείται σταθερότητα του pH στα διαλύματα των μειγμάτων στα οποία περιέχεται έως και 50% κ.β. έδαφος, συνεπώς στα διαλύματα αυτά το pH επηρεάζεται από το CaO και το $Ca(OH)_2$ του εδάφους. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων στη οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων κυμαίνεται μεταξύ 22,0-22,7 °C, παρουσιάζοντας μικρό εύρος που δεν επηρεάζει τις τιμές του pH.

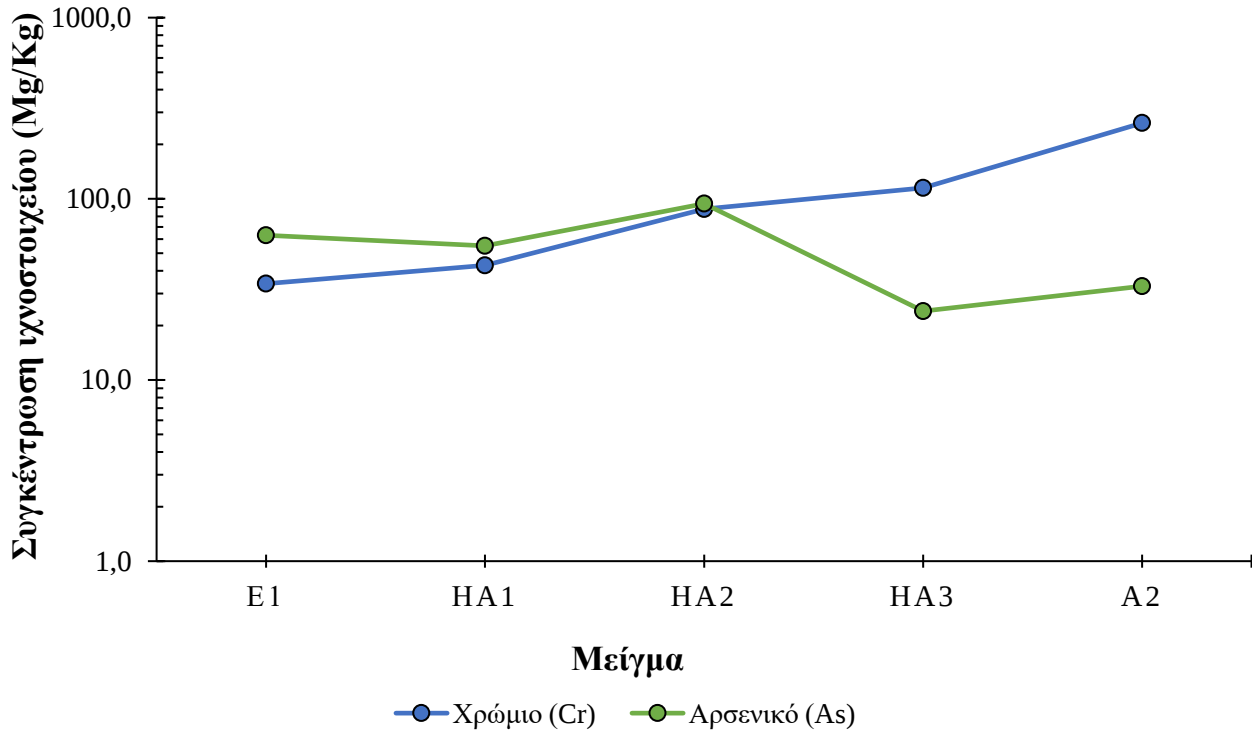
Η αγωγιμότητα κυμαίνεται μεταξύ 0,04-0,16 mS/cm και παρουσιάζει γενικότερη μείωση όσο αυξάνεται η συμμετοχή του παλυγορσκίτη στα μείγματα, εμφανίζοντας τη μέγιστη τιμή στο διάλυμα του δείγματος εδάφους (E1) και την ελάχιστη στο διάλυμα του δείγματος παλυγορσκίτη (A2), όπως και ο όγκος των διαλυμάτων έκπλυσης ο οποίος κυμαίνεται μεταξύ 80-92 ml και μειώνεται σταδιακά όσο αυξάνεται το ποσοστό του παλυγορσκίτη στα μείγματα καθώς ο παλυγορσκίτης συγκρατεί περισσότερο νερό στη δομή του απ' ότι το έδαφος.

Με βάση τα ιχνοστοιχεία για τα οποία πραγματοποιήθηκε μέτρηση της συγκέντρωσής τους στα διαλύματα έκπλυσης, μηδενική σχεδόν εκπλυσιμότητα στις παρούσες συνθήκες pH παρουσιάζει το Cd, ο Pb και το Se, οι συγκεντρώσεις των οποίων ενώ μετρήθηκαν, βρέθηκε ότι είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας στα διαλύματα έκπλυσης των αρχικών υλικών και όλων των μειγμάτων τους.

Πίνακας 4.8. Φυσικοχημικές παράμετροι πριν και μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης και χημικές παράμετροι μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης των εξεταζόμενων μειγμάτων του δείγματος αργιλικού ορυκτού H1 με το δείγμα εδαφικού υλικού Π3.

Προσδιοριζόμενη Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανίχνευσης	100% Π3	HA1 25H1-75Π3	HA2 50H1-50Π3	HA3 75H1-25Π3	100% H1
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ							
<i>Πριν την έκπλυση</i>							
pH	-	-	8,5	-	-	-	-
Θερμοκρασία	°C	-	22,0	-	-	-	-
<i>Μετά την έκπλυση</i>							
Όγκος	ml	-	92	88	82	82	80
pH	-	-	7,2	6,8	7,6	8,3	9,5
Θερμοκρασία	°C	-	22,1	22,7	22,0	22,1	22,5
Αγωγιμότητα	mS/cm	-	0,16	0,14	0,13	0,10	0,04
ΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ							
<i>Ιχνοστοιχεία</i>							
Αντιμόνιο (Sb)	μg/Kg	20	bdl	bdl	bdl	bdl	21
Αρσενικό (As)	μg/Kg	10	63	55	94	24	33
Κάδμιο (Cd)	μg/Kg	1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Μολυβδαίνιο (Mo)	μg/Kg	20	44	84	26	28	bdl
Μόλυβδος (Pb)	μg/Kg	10	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Σελήνιο (Se)	μg/Kg	20	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Χρώμιο (Cr)	μg/Kg	10	34	43	88	115	262
bdl: Κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit)							

Το Cr είναι το μοναδικό ιχνοστοιχείο από αυτά για τα οποία πραγματοποιήθηκε μέτρηση, η συγκέντρωση του οποίου αυξάνεται στα διαλύματα έκπλυσης όσο αυξάνεται το ποσοστό του παλυγορσκήτη στα μείγματα, γεγονός το οποίο οφείλεται στην αύξηση της διαλυτότητας του με την αύξηση του pH αλλά και στην υψηλότερη συγκέντρωση που παρουσιάζει στο δείγμα παλυγορσκήτη σε σχέση με το έδαφος, λόγω της επίδρασης των οφιολιθικών πετρωμάτων του Βούρινου. Το Cr παρουσιάζει την μικρότερη συγκέντρωση στο διάλυμα έκπλυσης του δείγματος εδάφους (E1) η οποία ισούται με 34 μg/Kg, και τη μέγιστη στο διάλυμα έκπλυσης του δείγματος παλυγορσκήτη (A2) η οποία είναι ίση με 262 μg/Kg. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του Cr στο διάλυμα έκπλυσης του δείγματος παλυγορσκήτη είναι περίπου 8 φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση του στο διάλυμα του δείγματος εδάφους.



Διάγραμμα 4.9. Μεταβολή της συγκέντρωσης (μg/Kg) των ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης των μειγμάτων του δείγματος αργιλικού ορυκτού H1 με το δείγμα εδαφικού υλικού Π3.

Το As παρουσιάζει μία ενδιαμέση συμπεριφορά καθώς εμφανίζει τη μέγιστη τιμή συγκέντρωσης στο διάλυμα HA2 (94 μg/Kg) το οποίο περιέχει εδαφικό υλικό και παλυγορσκίτη σε ίσες αναλογίες. Στα εκπλύματα των δειγμάτων εδάφους (E1) και παλυγορσκίτη (A2) η τιμή της συγκέντρωσης του As είναι ίση με 63 μg/Kg και 33 μg/Kg αντίστοιχα. Στα διαλύματα HA1 (75% κ.β. έδαφος-20% κ.β. παλυγορσκίτης) και HA3 (25% κ.β. έδαφος-75% κ.β. παλυγορσκίτης) οι τιμές της συγκέντρωσης μειώνονται στα 55 μg/Kg και 24 μg/Kg αντίστοιχα ενώ στο διάλυμα HB2 το οποίο περιέχει έδαφος και παλυγορσκίτη σε ίσες αναλογίες, η τιμή της συγκέντρωσης αυξάνεται ξανά εμφανίζοντας τη μέγιστη τιμή. Γενικότερα τα διαλύματα των μειγμάτων με ποσοστό πάνω από 75% κ.β. έδαφος, εμφανίζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις As σε σχέση με αυτά των μειγμάτων με πάνω από 75% κ.β. παλυγορσκίτη, ενώ η ελάχιστη τιμή της συγκέντρωσης σε As εμφανίζεται στο διάλυμα HA3 (24 μg/Kg). Συνεπώς το As στα διαλύματα έκπλυσης προέρχεται σε μεγαλύτερο βαθμό από το έδαφος αλλά στην απελευθέρωση του συμβάλλει και ο παλυγορσκίτης. Την αποδέσμευση του As στα διαλύματα επηρεάζει και το pH καθώς η διαλυτότητα του As είναι υψηλότερη σε τιμές pH 7-9. Η συγκέντρωση του As παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές στα διαλύματα με pH ανάμεσα σε αυτές τις τιμές, με εξαίρεση το διάλυμα HA3. Φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του παλυγορσκίτη στα μείγματα, η απελευθέρωση του As περιορίζεται, ενώ όταν το έδαφος και ο παλυγορσκίτης βρίσκονται σε ίσες αναλογίες, το As αποδεσμεύεται στα διαλύματα σε μεγαλύτερο βαθμό από το έδαφος και σε

μικρότερο από τον παλυγορσκήτη, η συγκέντρωση που εμφανίζεται είναι σωρευτική κι έτσι ο παλυγορσκήτης δεν συμβάλλει στην δέσμευση του.

Το Mo παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή της συγκέντρωσης του στα διαλύματα έκπλυσης των μειγμάτων στα οποία περιέχεται πάνω από 75% κ.β. έδαφος, ενώ παρουσιάζει τη μέγιστη συγκέντρωση στο διάλυμα HA1 (84 $\mu\text{g/Kg}$). Η συγκέντρωση του Mo μειώνεται σημαντικά όσο αυξάνεται το ποσοστό του παλυγορσκήτη στα μείγματα, ενώ στο διάλυμα έκπλυσης του δείγματος παλυγορσκήτη (A2), δεν ανιχνεύεται, υποδεικνύοντας ως πηγή αποδέσμευσης του στα εκπλύματα το έδαφος. Η συγκέντρωση του στα διαλύματα έκπλυσης στα οποία ανιχνεύεται κυμαίνεται μεταξύ 26-84 $\mu\text{g/Kg}$, και επηρεάζεται από τις μεταβολές του pH κυρίως στα διαλύματα των μειγμάτων με ποσοστό εδάφους μεγαλύτερο του 75% κ.β. Στα δείγματα με μεγάλο ποσοστό παλυγορσκήτη (>50% κ.β.), η συγκέντρωση του Mo επηρεάζεται κυρίως από την δέσμευση του από τον παλυγορσκήτη. Συμπεραίνεται ότι το συγκεκριμένο δείγμα παλυγορσκήτη είναι αποτελεσματικό στη δέσμευση του Mo όταν το ποσοστό του στα μείγματα είναι πάνω από 50% κ.β.

Αντιθέτως, η συγκέντρωση του Sb βρίσκεται κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας στα διαλύματα έκπλυσης των μειγμάτων στα οποία περιέχεται έδαφος, ενώ ανιχνεύθηκε μόνο στο διάλυμα του δείγματος που περιέχει 100% κ.β. παλυγορσκήτη (A2). Σημειώνεται ότι ακόμα και στο διάλυμα A2 στο οποίο ανιχνεύεται το Sb, η συγκέντρωσή του είναι ελάχιστη πάνω από το όριο ανιχνευσιμότητας. Αυτό αποδεικνύει ότι το Sb παρουσιάζει μικρή εκπλυσιμότητα στα εξεταζόμενα δείγματα, η οποία επηρεάζεται από την αύξηση του pH.

4.3.4. Μείγματα παλυγορσκήτη (H1) και εδαφικού υλικού (Π6)

Η τιμή pH του δείγματος εδάφους (Π6, μείγμα E2) ισούται με 8,6, μετά την έκπλυση μειώνεται στο 7,5, ενώ το pH του διαλύματος έκπλυσης του δείγματος παλυγορσκήτη (H1, μείγμα A2) είναι 9,5. Το pH των διαλυμάτων έκπλυσης HB1-HB3 κυμαίνεται μεταξύ 7,4-9,5 και μεταβαίνει από ουδέτερο στο διάλυμα του δείγματος εδάφους σε αλκαλικό όσο αυξάνεται το ποσοστό του παλυγορσκήτη στα μείγματα. Παρατηρείται ότι στα μείγματα που περιέχεται έδαφος, το pH των διαλυμάτων έκπλυσης μεταβάλλεται σε μικρό βαθμό, ενώ αυξάνεται στο διάλυμα του δείγματος παλυγορσκήτη. Η αύξηση του pH επηρεάζεται από την προσθήκη του παλυγορσκήτη λόγω της δέσμευσης H^+ στις επιφανειακές θέσεις του, ενώ η τιμή του pH των διαλυμάτων έκπλυσης των μειγμάτων επηρεάζεται από το CaO και το Ca(OH)_2 του εδάφους. Η θερμοκρασία των εκπλυμάτων στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων παρουσιάζει μικρή διακύμανση της τάξεως του 1,3°C (21,6-22,9°C) η οποία δεν επηρεάζει τις τιμές του pH.

Η αγωγιμότητα των διαλυμάτων έκπλυσης κυμαίνεται μεταξύ 0,04-0,18 mS/cm και παρουσιάζει μείωση όσο αυξάνεται το ποσοστό του παλυγορσκήτη στα μείγματα, εμφανίζοντας την μέγιστη τιμή στο διάλυμα του δείγματος εδάφους (E2) και την ελάχιστη στο διάλυμα του

δείγματος παλυγορσκήτη (A2). Παρόμοια τάση εμφανίζει και ο όγκος των διαλυμάτων ο οποίος κυμαίνεται μεταξύ 80-92 ml και μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό του παλυγορσκήτη στα μείγματα λόγω της ικανότητας συγκράτησης νερού στη δομή του.

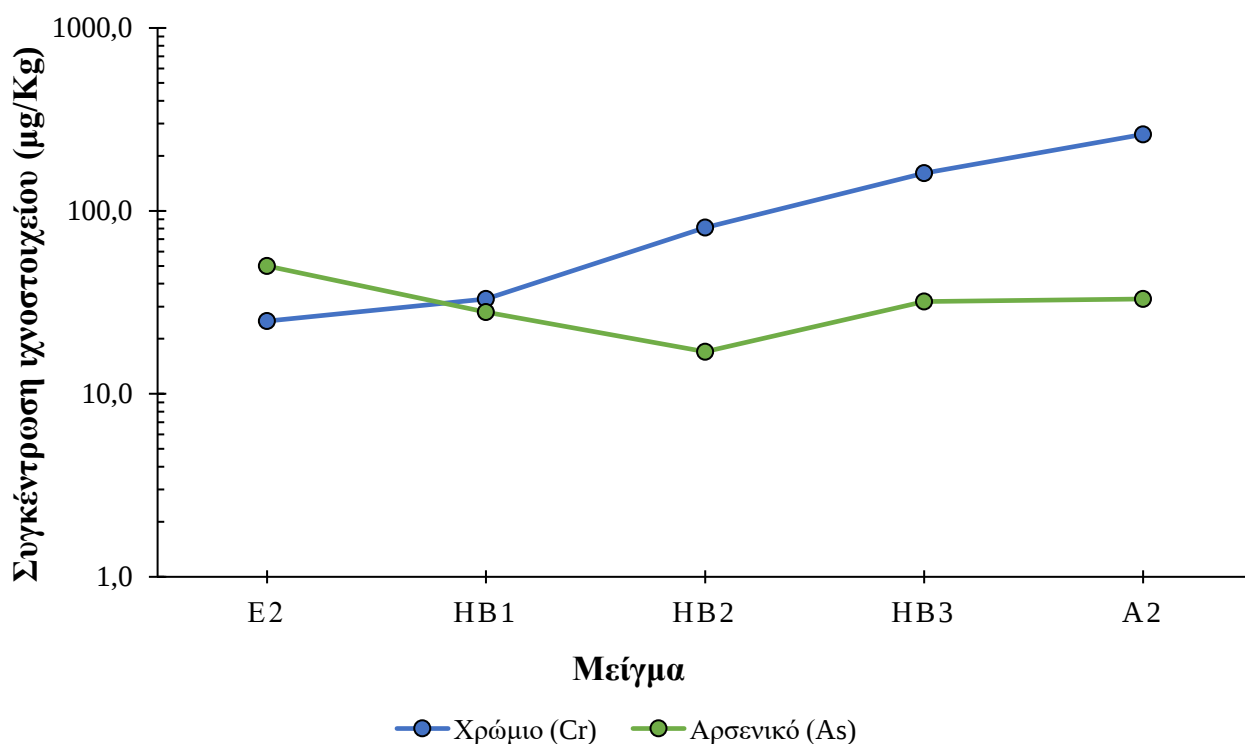
Πίνακας 4.9. Φυσικοχημικές παράμετροι πριν και μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης και χημικές παράμετροι μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης των εξεταζόμενων μειγμάτων του δείγματος αργιλικού ορυκτού H1 με το δείγμα εδαφικού υλικού Π6.

Προσδιοριζόμενη Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανίχνευσης	100% Π6	HB1 25H1-75Π6	HB2 50H1-50Π6	HB3 75H1-25Π6	100% H1
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ							
<i>Πριν την έκπλυση</i>							
pH	-	-	8,6	-	-	-	-
Θερμοκρασία	°C	-	22,1	-	-	-	-
<i>Μετά την έκπλυση</i>							
Όγκος	ml	-	90	92	83	84	80
pH	-	-	7,5	7,4	8,6	7,5	9,5
Θερμοκρασία	°C	-	22,1	22,5	22,9	21,6	22,5
Αγωγιμότητα	mS/cm	-	0,18	0,15	0,13	0,10	0,04
ΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ							
<i>Ιχνοστοιχεία</i>							
Αντιμόνιο (Sb)	μg/Kg	20	bdl	bdl	bdl	bdl	21
Αρσενικό (As)	μg/Kg	10	50	28	17	32	33
Κάδμιο (Cd)	μg/Kg	1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Μολυβδαίνιο (Mo)	μg/Kg	20	44	36	55	bdl	bdl
Μόλυβδος (Pb)	μg/Kg	10	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Σελήνιο (Se)	μg/Kg	20	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Χρώμιο (Cr)	μg/Kg	10	25	33	81	161	262
bdl: Κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit)							

Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία που εκπλύνονται, μηδενική σχεδόν εκπλυσσιμότητα στις παρούσες συνθήκες pH παρουσιάζουν το Cd, ο Pb και το Se η περιεκτικότητα των οποίων μετρήθηκε και βρέθηκε κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας στα διαλύματα έκπλυσης των αρχικών υλικών και όλων των μειγμάτων τους.

Η συγκέντρωση του Cr στα διαλύματα έκπλυσης παρουσιάζει θετική συσχέτιση με το ποσοστό του παλυγορσκήτη καθώς αυξάνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό του στα μείγματα. Το Cr εμφανίζει την ελάχιστη συγκέντρωση του στο διάλυμα έκπλυσης του δείγματος εδάφους (E2)

η οποία ισούται με 25 $\mu\text{g/Kg}$, και τη μέγιστη τιμή στο διάλυμα του δείγματος παλυγορσκήτη (A2) η οποία φτάνει τα 262 $\mu\text{g/Kg}$, παρουσιάζοντας συνεχώς αυξητική τάση, χωρίς δηλαδή να εκδηλώνονται διακυμάνσεις στη τιμή της συγκέντρωσης του. Συγκεκριμένα, από τον παλυγορσκήτη εκπλύνεται 10,5 φορές περισσότερο Cr σε σχέση με το έδαφος. Σε αυτό συμβάλλει και η υψηλότερη διαλυτότητα που παρουσιάζει το Cr σε αλκαλικές τιμές pH όπως αυτή του διαλύματος έκπλυσης του δείγματος παλυγορσκήτη, σε σχέση με το ελαφρώς αλκαλικό pH που παρουσιάζει το δείγμα εδάφους. Συμπεραίνεται ότι το Cr στα διαλύματα έκπλυσης προέρχεται κυρίως από το δείγμα παλυγορσκήτη. Το δείγμα εδάφους ενώ όπως προέκυψε από τη χημική ανάλυση των αρχικών υλικών, εμφανίζεται σημαντικά επιβαρυνμένο σε Cr, συμβάλλει ελάχιστα στην αποδέσμευση του σε σχέση με τον παλυγορσκήτη ο οποίος είναι πολύ επιβαρυνμένος λόγω της επίδρασης των οφιολιθικών πετρωμάτων του Βούρινου.



Διάγραμμα 4.10. Μεταβολή της συγκέντρωσης ($\mu\text{g/Kg}$) των ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης των μειγμάτων του δείγματος αργιλικού ορυκτού H1 με το δείγμα εδαφικού υλικού Π6.

Το As παρουσιάζει ενδιαμέση συμπεριφορά καθώς εμφανίζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα διαλύματα έκπλυσης του δείγματος εδάφους E2 (50 $\mu\text{g/Kg}$) και του δείγματος παλυγορσκήτη A2 (33 $\mu\text{g/Kg}$) σε σχέση με τα διαλύματα των μειγμάτων τους στα οποία η συγκέντρωση μειώνεται, εμφανίζοντας την ελάχιστη τιμή στο διάλυμα του μείγματος HB2 (17 $\mu\text{g/Kg}$) το οποίο αποτελείται από έδαφος και παλυγορσκήτη σε ίσες αναλογίες. Συνεπώς το As εκπλύνεται σε μεγαλύτερο βαθμό από το έδαφος, στην απελευθέρωση του όμως συμβάλλει σε μικρότερο βαθμό και ο

παλυγκορσκίτης. Η απελευθέρωση του As δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από τη μεταβολή του pH, επηρεάζεται όμως από την παρουσία του παλυγκορσκίτη στα μείγματα καθώς φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του παλυγκορσκίτη, η απελευθέρωση του As περιορίζεται, ενώ όταν το έδαφος και ο παλυγκορσκίτης βρίσκονται σε ίσες αναλογίες ο παλυγκορσκίτης συμβάλλει σε κάποιο βαθμό στην δέσμευση του.

Το Mo ανιχνεύθηκε μόνο στα διαλύματα έκπλυσης των μειγμάτων που περιέχουν πάνω από 50% κ.β. έδαφος, ενώ εμφανίζει τη μέγιστη συγκέντρωση στο διάλυμα του μείγματος HB2 (55 $\mu\text{g/Kg}$) το οποίο περιέχει έδαφος και παλυγκορσκίτη σε ίσες αναλογίες. Η συγκέντρωση του Mo στα εκπλύματα στα οποία ανιχνεύεται, κυμαίνεται μεταξύ 36-55 $\mu\text{g/Kg}$. Η συγκέντρωση σε αυτά τα διαλύματα παρουσιάζει κάποιες διακυμάνσεις, οι οποίες επηρεάζονται από τη μεταβολή του pH, χωρίς όμως η συγκέντρωση να μειώνεται σημαντικά. Ουσιαστική μείωση παρατηρείται όσο αυξάνεται το ποσοστό του παλυγκορσκίτη και συγκεκριμένα στα διαλύματα του μείγματος HB3, που περιέχει παλυγκορσκίτη σε ποσοστό μεγαλύτερο του 75% κ.β. και του δείγματος παλυγκορσκίτη (A2), στα οποία το Mo δεν ανιχνεύεται. Στα διαλύματα με τη μεγαλύτερη συμμετοχή του παλυγκορσκίτη στα μείγματα, η συγκέντρωση επηρεάζεται κυρίως από τη δέσμευση του Mo από τον παλυγκορσκίτη και όχι από το pH. Συμπεραίνεται ότι, το Mo στα διαλύματα έκπλυσης αποδεσμεύεται από το έδαφος, ενώ η απελευθέρωση του στα διαλύματα αλλά και η δέσμευση του από τον παλυγκορσκίτη επηρεάζεται μόνο όταν το ποσοστό του παλυγκορσκίτη στα μείγματα είναι πάνω από 75% κ.β.

Το Sb ανιχνεύεται μόνο στο διάλυμα έκπλυσης του παλυγκορσκίτη (A2) ενώ στα διαλύματα των μειγμάτων δεν ανιχνεύθηκε. Έτσι μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι πηγή απελευθέρωσης Sb στα διαλύματα έκπλυσης αποτελεί ο παλυγκορσκίτης. Σημειώνεται ότι και στο διάλυμα A2 στο οποίο ανιχνεύεται, η συγκέντρωση του είναι ελάχιστα πάνω από το όριο ανιχνευσιμότητας. Αυτό υποδεικνύει ότι το Sb παρουσιάζει χαμηλό βαθμό εκπλυσιμότητας από τα εξεταζόμενα μείγματα, η οποία επηρεάζεται από την αύξηση του pH.

4.3.5. Μείγματα παλυγκορσκίτη (K1) και εδαφικού υλικού (Π3)

Το pH του δείγματος εδάφους (Π3, μείγμα E1) ισούται με 8,5, ενώ μετά την έκπλυση μειώνεται στο 7,3. Το pH των διαλυμάτων του δείγματος παλυγκορσκίτη (K1, μείγμα A3) και των μειγμάτων του εδάφους με τον παλυγκορσκίτη μετρήθηκε μόνο μετά την έκπλυση και για το δείγμα παλυγκορσκίτη βρέθηκε ότι ισούται με 10,4, ενώ για τα μείγματα KA1-KA3 κυμαίνεται μεταξύ 7,8-8,3. Το pH χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο στο διάλυμα του δείγματος εδάφους, ενώ όσο αυξάνεται το ποσοστό του παλυγκορσκίτη στα μείγματα, μεταβαίνει σε ελαφρώς βασικό και στο διάλυμα του παλυγκορσκίτη (A3) σε βασικό. Στα διαλύματα των μειγμάτων που περιέχεται έδαφος, το pH αυξάνεται σε μικρό βαθμό ενώ η μεταβολή είναι πολύ μεγαλύτερη στο διάλυμα του

δείγματος παλυγορσκήτη (Α3). Συγκεκριμένα, ανάμεσα στα διαλύματα των μειγμάτων Ε1 και ΚΑ3 που περιέχουν το μεγαλύτερο (100% κ.β.) και το μικρότερο ποσοστό εδάφους (25% κ.β.) αντίστοιχα, η διαφορά του pH είναι ένας βαθμός, ενώ ανάμεσα στο διάλυμα του μείγματος ΚΑ3 το οποίο περιέχει 75% κ.β. παλυγορσκήτη και 25% κ.β. έδαφος και του δείγματος Α3 που περιέχει 100% κ.β. παλυγορσκήτη, η διαφορά είναι 2,1 βαθμοί. Η αύξηση του pH επηρεάζεται από την προσθήκη του παλυγορσκήτη λόγω της δέσμευσης H^+ στις επιφανειακές θέσεις του, ενώ η τιμή του pH των διαλυμάτων έκπλυσης των μειγμάτων επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το CaO και το $Ca(OH)_2$ του εδάφους. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων έκπλυσης στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων παρουσιάζει μικρό εύρος της τάξεως του $1,2^{\circ}C$ ($20,9-22,1^{\circ}C$) που δεν επηρεάζει τις τιμές του pH.

Πίνακας 4.10. Φυσικοχημικές παράμετροι πριν και μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης και χημικές παράμετροι μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης των εξεταζόμενων μειγμάτων του δείγματος αργιλικού ορυκτού Κ1 με το δείγμα εδαφικού υλικού Π3.

Προσδιοριζόμενη Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανίχνευσης	100% Π3	ΚΑ1 25Κ1-75Π3	ΚΑ2 50Κ1-50Π3	ΚΑ3 75Κ1-25Π3	100% Κ1
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ							
Πριν την έκπλυση							
pH	-	-	8,5	-	-	-	-
Θερμοκρασία	$^{\circ}C$	-	22,0	-	-	-	-
Μετά την έκπλυση							
Όγκος	ml	-	92	85	80	78	74
pH	-	-	7,3	7,8	8,1	8,3	10,4
Θερμοκρασία	$^{\circ}C$	-	22,1	21,4	20,9	21,3	21,8
Αγωγιμότητα	mS/cm	-	0,16	0,16	0,12	0,11	0,02
ΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ							
Ιχνοστοιχεία							
Αντιμόνιο (Sb)	μg/Kg	20	bdl	24	bdl	bdl	bdl
Αρσενικό (As)	μg/Kg	10	63	10	bdl	10	bdl
Κάδμιο (Cd)	μg/Kg	1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Μολυβδαίνιο (Mo)	μg/Kg	20	44	89	25	22	bdl
Μόλυβδος (Pb)	μg/Kg	10	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Σελήνιο (Se)	μg/Kg	20	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Χρώμιο (Cr)	μg/Kg	10	34	296	700	1330	1425
bdl: Κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit)							

Η αγωγιμότητα των εξεταζόμενων διαλυμάτων παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση με το ποσοστό του παλυγορσκήτη καθώς μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό του στα μείγματα και κυμαίνεται μεταξύ 0,02-0,16 mS/cm, εμφανίζοντας την ελάχιστη τιμή στο διάλυμα έκπλυσης του δείγματος παλυγορσκήτη (A3) και τη μέγιστη στα διαλύματα E1 και KA1 που περιέχουν έδαφος σε ποσοστό 100% κ.β. και 75% κ.β. αντίστοιχα. Ο όγκος των διαλυμάτων έκπλυσης παρουσιάζει παρόμοια τάση καθώς κυμαίνεται μεταξύ 74-92 ml και μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό του παλυγορσκήτη στα μείγματα λόγω της συγκράτησης νερού στη δομή του.

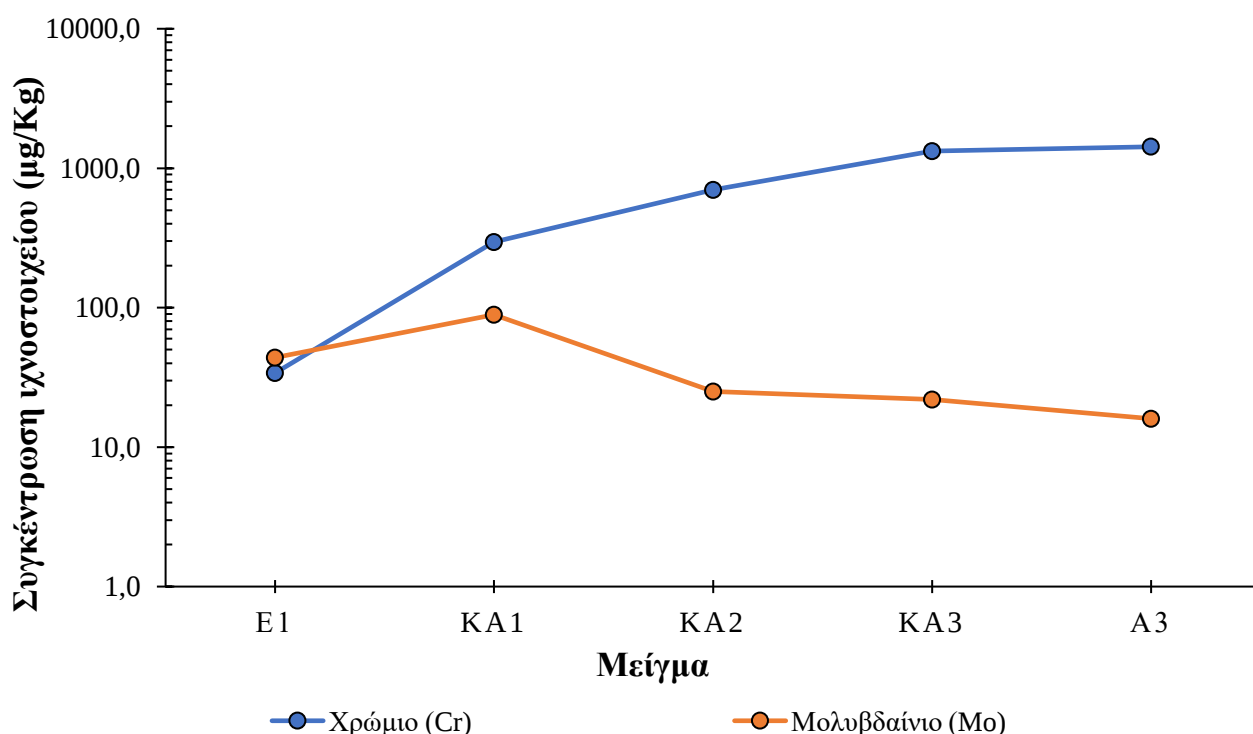
Από τα ιχνοστοιχεία για τα οποία πραγματοποιήθηκε ανάλυση, το Cd, ο Pb και το Se παρουσιάζουν μηδενική εκπλυσιμότητα καθώς δεν ανιχνεύθηκαν στα διαλύματα έκπλυσης των αρχικών υλικών και όλων των μειγμάτων τους.

Η συγκέντρωση του Cr στα διαλύματα έκπλυσης των εξεταζόμενων μειγμάτων παρουσιάζει αύξηση όσο αυξάνεται το ποσοστό του παλυγορσκήτη στα μείγματα. Η αύξηση του παλυγορσκήτη στα μείγματα προκαλεί αύξηση του pH των διαλυμάτων έκπλυσης και κατά συνέπεια, αύξηση της διαλυτότητας του Cr. Την ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης παρουσιάζει το διάλυμα του δείγματος εδάφους (E1) η οποία είναι ίση με 34 μg/Kg, ενώ η μέγιστη τιμή εμφανίζεται στο διάλυμα του δείγματος παλυγορσκήτη (K1) και ισούται με 1425 μg/Kg. Η αποδέσμευση του Cr δεν γίνεται εξολοκλήρου από τον παλυγορσκήτη αλλά συμβάλλει σε αυτή και το δείγμα εδάφους αν και σε πολύ μικρότερο βαθμό. Επισημαίνεται ότι από τον παλυγορσκήτη αποδεσμεύεται 42 φορές περισσότερο Cr σε σχέση με το έδαφος.

Το As παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή συγκέντρωσης του στο διάλυμα έκπλυσης του δείγματος εδάφους (E1) η οποία ισούται με 63 μg/Kg, ενώ στα διαλύματα των μειγμάτων KA1 και KA3 που αποτελούνται από 75% κ.β. έδαφος-25% κ.β. παλυγορσκήτη και 25% κ.β. έδαφος-75% κ.β. παλυγορσκήτη αντίστοιχα, ανιχνεύεται οριακά (παρουσιάζει συγκέντρωση ίση με το όριο ανιχνευσιμότητας). Στα διαλύματα του μείγματος KA2 που περιέχει έδαφος και παλυγορσκήτη σε ίσες αναλογίες και του δείγματος A3 που αποτελείται από 100% κ.β. παλυγορσκήτη, το As δεν ανιχνεύεται. Είναι φανερό ότι το As στα διαλύματα έκπλυσης προέρχεται από το έδαφος λαμβάνοντας υπόψη και τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των αρχικών υλικών. Επίσης φαίνεται ότι ο παλυγορσκήτης είναι πολύ αποτελεσματικός στην δέσμευση του As στα εξεταζόμενα μείγματα καθώς η συγκέντρωση του στα διαλύματα έκπλυσης των μειγμάτων που περιέχεται παλυγορσκήτης είναι πολύ μικρή έως μηδενική.

Το Mo ανιχνεύθηκε μόνο στα διαλύματα έκπλυσης των μειγμάτων που περιέχουν πάνω από 25% κ.β. έδαφος, εμφανίζει τη μέγιστη συγκέντρωση του στο διάλυμα του μείγματος KA1 (89 μg/Kg) το οποίο περιέχει έδαφος σε ποσοστό 75% κ.β., ενώ στο διάλυμα του δείγματος παλυγορσκήτη (A3) δεν ανιχνεύεται. Η συγκέντρωση του Mo στα διαλύματα έκπλυσης στα οποία

ανιχνεύεται, κυμαίνεται μεταξύ 22-89 $\mu\text{g/Kg}$, ενώ εμφανίζει σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα διαλύματα των μειγμάτων στα οποία περιέχεται πάνω από 75% κ.β. έδαφος (44-89 $\mu\text{g/Kg}$) σε σχέση με αυτά των μειγμάτων που περιέχουν έδαφος σε ποσοστό 25-50% κ.β. (22-25 $\mu\text{g/Kg}$) στα οποία παρατηρείται σημαντική μείωση της συγκέντρωσης. Στα διαλύματα των μειγμάτων που περιέχουν πάνω από 75% κ.β. έδαφος, η απελευθέρωση του Mo επηρεάζεται από το pH ενώ στα διαλύματα με μεγαλύτερη συμμετοχή του παλυγορσκήτη στα μείγματα (>50% κ.β.), η συγκέντρωση επηρεάζεται κυρίως από τη δέσμευση του Mo από τον παλυγορσκήτη και όχι από το pH. Μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το Mo αποδεσμεύεται στα διαλύματα έκπλυσης από το έδαφος, ενώ φαίνεται ότι μπορεί να δεσμευτεί από τον παλυγορσκήτη όταν το ποσοστό αυτού στα μείγματα είναι μεγαλύτερο από 50% κ.β.



Διάγραμμα 4.11. Μεταβολή της συγκέντρωσης ($\mu\text{g/Kg}$) των ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης των μειγμάτων του δείγματος αργιλικού ορυκτού K1 με το δείγμα εδαφικού υλικού Π3.

Το Sb στα διαλύματα έκπλυσης των εξεταζόμενων δειγμάτων ανιχνεύεται μόνο στο διάλυμα του μείγματος KA1 το οποίο αποτελείται από 75% κ.β. έδαφος και 25% κ.β. παλυγορσκήτη, εμφανίζοντας συγκέντρωση που ισούται με 24 $\mu\text{g/Kg}$. Στα υπόλοιπα διαλύματα δεν ανιχνεύεται κι έτσι δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για την πηγή απελευθέρωσης του στα διαλύματα έκπλυσης. Συμπεραίνεται ότι το Sb παρουσιάζει μικρό βαθμό εκπλυσιμότητας στα διαλύματα έκπλυσης των εξεταζόμενων δειγμάτων, η οποία επηρεάζεται από την αύξηση του pH, αλλά και από τη δέσμευση του από τον παλυγορσκήτη.

4.3.6. Μείγματα παλυγορσκίτη (K1) και εδαφικού υλικού (Π6)

Το δείγμα εδάφους (Π6, μείγμα E2) έχει pH 8,6 πριν την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης, ενώ μετά την έκπλυση, το pH του μειώνεται στο 7,5. Το pH των διαλυμάτων έκπλυσης του δείγματος παλυγορσκίτη (K1, μείγμα A3) και των μειγμάτων του εδάφους με τον παλυγορσκίτη μετρήθηκε μόνο μετά την έκπλυση και για το δείγμα παλυγορσκίτη βρέθηκε ότι είναι ίσο με 10,4, ενώ για τα μείγματα KB1-KB3 κυμαίνεται μεταξύ 7,9-8,9. Το pH χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο στο διάλυμα του δείγματος εδάφους, ενώ όσο αυξάνεται το ποσοστό του παλυγορσκίτη στα μείγματα το pH μεταβαίνει από ελαφρώς βασικό σε βασικό στο διάλυμα του δείγματος παλυγορσκίτη (A3). Παρατηρείται ότι στα διαλύματα έκπλυσης των μειγμάτων στα οποία περιέχεται έδαφος, το pH αυξάνεται με μικρό ρυθμό ενώ η μεταβολή είναι πολύ μεγαλύτερη στο διάλυμα του δείγματος παλυγορσκίτη (A3). Επισημαίνεται ότι ανάμεσα στα διαλύματα των μειγμάτων E2 και KB3 που περιέχουν το μεγαλύτερο (100% κ.β.) και το μικρότερο ποσοστό εδάφους (25% κ.β.) αντίστοιχα, η διαφορά του pH είναι 1,4 βαθμός, ενώ ανάμεσα στο διάλυμα του μείγματος KB3 το οποίο περιέχει 75% κ.β. παλυγορσκίτη και 25% κ.β. έδαφος και του δείγματος A3 που περιέχει 100% κ.β. παλυγορσκίτη, η διαφορά είναι 1,5 βαθμοί. Συνεπώς η αύξηση του pH επηρεάζεται από την προσθήκη του παλυγορσκίτη λόγω της δέσμευσης H^+ στις επιφανειακές θέσεις του, ενώ η τιμή του pH των διαλυμάτων έκπλυσης των μειγμάτων επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το CaO και το $Ca(OH)_2$ του εδάφους. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων παρουσιάζει μικρό εύρος της τάξεως του $1^\circ C$ ($21,1-22,1^\circ C$) που δεν επηρεάζει τις τιμές του pH.

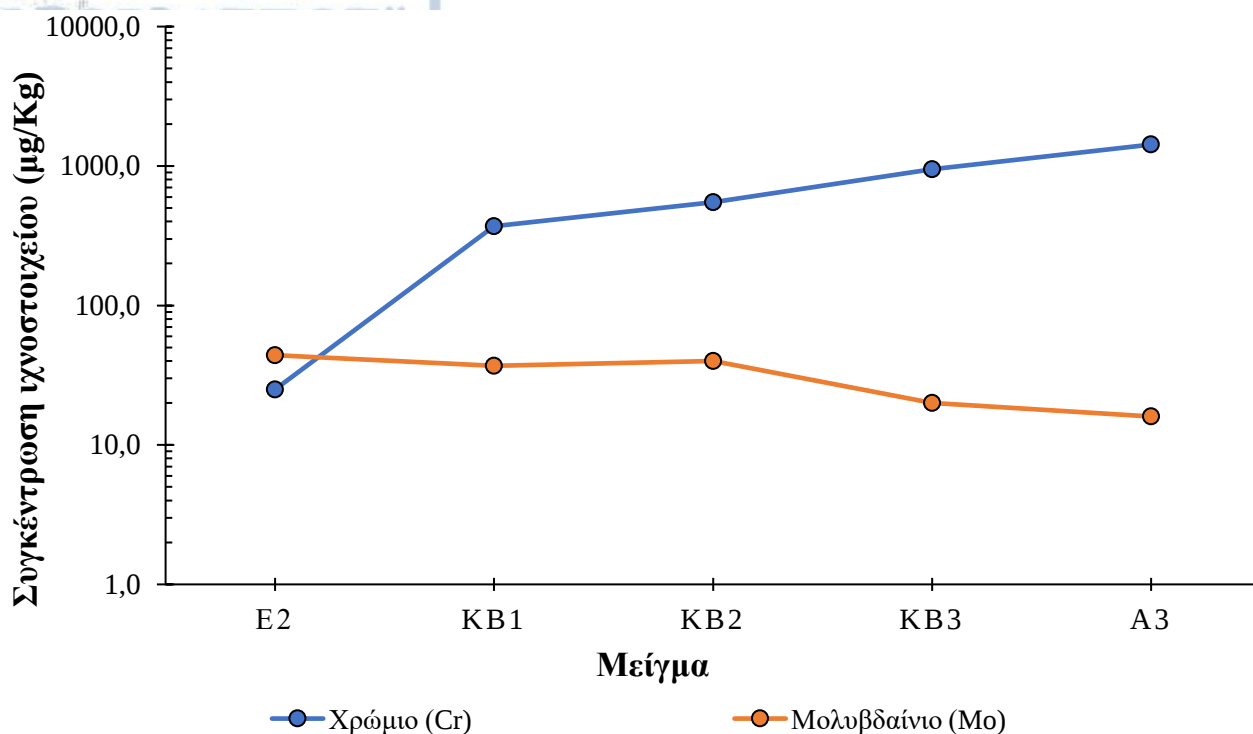
Η αγωγιμότητα των διαλυμάτων έκπλυσης παρουσιάζει μείωση όσο αυξάνεται το ποσοστό του παλυγορσκίτη στα μείγματα και κυμαίνεται μεταξύ 0,02-0,18 mS/cm παρουσιάζοντας την ελάχιστη τιμή στο διάλυμα του δείγματος παλυγορσκίτη (A3) και τη μέγιστη στα διαλύματα έκπλυσης E2 και KB1 που περιέχουν έδαφος σε ποσοστό 100% κ.β. και 75% κ.β. αντίστοιχα. Ο όγκος των διαλυμάτων έκπλυσης εμφανίζει παρόμοια τάση με την αγωγιμότητα καθώς κυμαίνεται μεταξύ 74-90 ml και μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό του παλυγορσκίτη στα μείγματα, ο οποίος όπως και τα περισσότερα αργιλικά ορυκτά, έχει τη τάση να συγκρατεί σημαντικές ποσότητες νερού στη δομή του.

Με βάση τη συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στα διαλύματα έκπλυσης για τα οποία πραγματοποιήθηκε μέτρηση, μηδενική εκπλυσιμότητα στις παρούσες συνθήκες pH παρουσιάζουν το Cd, ο Pb και το Se η συγκέντρωση των οποίων στα διαλύματα των αρχικών υλικών και όλων των μειγμάτων τους βρίσκεται κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

Πίνακας 4.11. Φυσικοχημικές παράμετροι πριν και μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης και χημικές παράμετροι μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης των εξεταζόμενων μειγμάτων του δείγματος αργιλικού ορυκτού K1 με το δείγμα εδαφικού υλικού Π6.

Προσδιοριζόμενη Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανίχνευσης	100% Π6	KB1 75K1-25Π6	KB2 50K1-50Π6	KB3 75K1-25Π6	100% K1
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ							
<i>Πριν την έκπλυση</i>							
pH	-	-	8,6	-	-	-	-
Θερμοκρασία	°C	-	22,1	-	-	-	-
<i>Μετά την έκπλυση</i>							
Όγκος	ml	-	90	85	82	78	74
pH	-	-	7,5	7,9	8,3	8,9	10,4
Θερμοκρασία	°C	-	22,1	21,1	21,4	21,5	21,8
Αγωγιμότητα	mS/cm	-	0,18	0,18	0,14	0,11	0,02
ΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ							
<i>Ιχνοστοιχεία</i>							
Αντιμόνιο (Sb)	μg/Kg	20	bdl	33	39	31	bdl
Αρσενικό (As)	μg/Kg	10	50	11	bdl	bdl	bdl
Κάδμιο (Cd)	μg/Kg	1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Μολυβδαίνιο (Mo)	μg/Kg	20	44	37	40	20	bdl
Μόλυβδος (Pb)	μg/Kg	10	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Σελήνιο (Se)	μg/Kg	20	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Χρώμιο (Cr)	μg/Kg	10	25	370	550	950	1425
bdl: Κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit)							

Η συγκέντρωση του Cr στα διαλύματα έκπλυσης των εξεταζόμενων μειγμάτων παρουσιάζει αύξηση όσο αυξάνεται το ποσοστό του παλυγορσκίτη στα μείγματα. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα του δείγματος παλυγορσκίτη σε Cr σε σχέση με το δείγμα εδάφους, αλλά και στην αύξηση της διαλυτότητας του όσο το pH μεταβαίνει σε αλκαλικές τιμές. Η ελάχιστη τιμή της συγκέντρωσης, η οποία ισούται με 25 μg/Kg, καταγράφεται στο διάλυμα του δείγματος εδάφους (E2), ενώ η μέγιστη τιμή εμφανίζεται στο διάλυμα του παλυγορσκίτη (A3) και είναι ίση με 1425 μg/Kg. Η αποδέσμευση του Cr στα διαλύματα γίνεται κυρίως από τον παλυγορσκίτη όμως συμβάλλει σε αυτή και το δείγμα εδάφους, αν και σε μικρότερο βαθμό. Επισημαίνεται ότι από το δείγμα παλυγορσκίτη αποδεσμεύεται 57 φορές περισσότερο Cr σε σχέση με το δείγμα εδάφους το οποίο είναι αναμενόμενο λόγω της επίδρασης των οφιολιθικών πετρωμάτων του Βούρινου.



Διάγραμμα 4.12. Μεταβολή της συγκέντρωσης (μg/Kg) των ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης των μειγμάτων του δείγματος αργιλικού ορυκτού K1 με το δείγμα εδαφικού υλικού Π6.

Το As ανιχνεύεται στα διαλύματα έκπλυσης του δείγματος εδάφους (E2) και του μείγματος KB1 τα οποία περιέχουν 100% κ.β. έδαφος και 75% κ.β. έδαφος-25% κ.β. παλυγορσκήτη αντίστοιχα. Συγκεκριμένα στο διάλυμα KB1 η συγκέντρωση του As είναι ελάχιστα πάνω από το όριο ανιχνευσιμότητας ενώ η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του η οποία ισούται με 50 μg/Kg, καταγράφεται στο διάλυμα έκπλυσης του δείγματος εδάφους (E2). Είναι φανερό ότι το As αποδεσμεύεται στα διαλύματα έκπλυσης εξ' ολοκλήρου από το έδαφος καθώς στον παλυγορσκήτη δεν ανιχνεύεται με βάση και τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των αρχικών υλικών. Επιπλέον συμπεραίνεται ότι ο παλυγορσκήτης είναι πολύ αποτελεσματικός στην δέσμευση του As στα εξεταζόμενα μείγματα, καθώς η συγκέντρωση του στα διαλύματα των μειγμάτων που περιέχεται παλυγορσκήτης ακόμα και σε ποσοστό 25% κ.β. είναι πολύ μικρή έως μηδενική.

Το Mo ανιχνεύθηκε μόνο στα διαλύματα έκπλυσης των μειγμάτων στα οποία περιέχεται έδαφος ενώ στο διάλυμα του δείγματος παλυγορσκήτη (A3) βρίσκεται κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας. Η συγκέντρωση του Mo στα διαλύματα στα οποία ανιχνεύεται κυμαίνεται μεταξύ 44-20 μg/Kg, ενώ εμφανίζεται σε σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα διαλύματα των μειγμάτων που περιέχουν πάνω από 50% κ.β. έδαφος (37-44 μg/Kg) σε σχέση με του μείγματος KB3 που περιέχει έδαφος σε ποσοστό 25% κ.β., η περιεκτικότητα του οποίου ισούται με 20 μg/Kg. Στα διαλύματα των μειγμάτων που περιέχουν πάνω από 50% κ.β. έδαφος, η

απελευθέρωση του Mo επηρεάζεται από το pH ενώ στα διαλύματα με μεγαλύτερη συμμετοχή του παλυγορσκήτη στα μείγματα (>75% κ.β.), η συγκέντρωση επηρεάζεται κυρίως από τη δέσμευση του Mo από τον παλυγορσκήτη και όχι από το pH. Συμπεραίνεται ότι το Mo αποδεσμεύεται στα διαλύματα έκπλυσης από το έδαφος, ενώ φαίνεται ότι μπορεί να δεσμευτεί έως κάποιο βαθμό από τον παλυγορσκήτη όταν το ποσοστό αυτού στα μείγματα είναι μεγαλύτερο από 75% κ.β.

Ενώ η συγκέντρωση του Sb στα διαλύματα έκπλυσης του δείγματος εδάφους (E2) και του δείγματος παλυγορσκήτη (A3) δεν ανιχνεύεται, στα διαλύματα των μειγμάτων τους φαίνεται ότι αποδεσμεύεται κάποια ποσότητα Sb. Η συγκέντρωσή του στα διαλύματα στα οποία ανιχνεύεται, κυμαίνεται μεταξύ 31-39 µg/Kg, με τη μέγιστη τιμή συγκέντρωσης να εντοπίζεται στο διάλυμα του μείγματος KB2 το οποίο αποτελείται από 50% κ.β. έδαφος και 50% κ.β. παλυγορσκήτη. Ένας λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό είναι ότι πιθανόν απελευθερώνεται Sb και από το δείγμα εδάφους και τον παλυγορσκήτη σε μικρές ποσότητες από το καθένα οι οποίες δεν ανιχνεύονται, ενώ στα μείγματα τους η συγκέντρωση του είναι σωρευτική. Η αποδέσμευση του Sb στα διαλύματα των μειγμάτων που περιέχεται έδαφος σε ποσοστό έως 50% κ.β. επηρεάζεται από την αύξηση του pH, ενώ στα διαλύματα των μειγμάτων με ποσοστό παλυγορσκήτη μεγαλύτερο του 75% κ.β. η συγκέντρωση του Sb επηρεάζεται από την δέσμευση του από τον παλυγορσκήτη καθώς φαίνεται ότι λαμβάνει χώρα δέσμευση του Sb, τουλάχιστον σε μικρό βαθμό.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα αποδέσμευσης βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα αστικά εδάφη στο νερό και η ταυτόχρονη δέσμευση τους από αργιλικά υλικά που περιείχαν δύο διαφορετικά αργιλικά ορυκτά, σε μείγματα με διαφορετικές αναλογίες αργιλικού υλικού-εδάφους. Πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων αργιλικών υλικών, συγκεκριμένα πλούσιων σε σμεκτίτη και παλυγορσκήτη από τα κοιτάσματα αργίλων στη λεκάνη των Βεντζίων στο Νομό Γρεβενών και δειγμάτων εδάφους από δύο κεντρικά πάρκα της πόλης της Πτολεμαΐδας στο Νομό Κοζάνης. Μελετήθηκε η ορυκτολογική και χημική σύσταση των δειγμάτων των αργιλικών υλικών και η χημική σύσταση των δειγμάτων εδάφους, με στόχο τη διερεύνηση και την αξιολόγηση των εξεταζόμενων αργιλικών υλικών σχετικά με τη πιθανή χρήση τους στην εξυγίανση ρυπασμένων αστικών εδαφών, μέσω της επιλογής του βέλτιστου μείγματος το οποίο επιτρέπει την ελάχιστη αποδέσμευση βαρέων μετάλλων στο νερό.

Σημαντικό ρόλο στην επιλογή των αργιλικών ορυκτών ως μέσο εξυγίανσης διαδραματίζει το γεγονός ότι τα ορυκτά αυτά παρουσιάζουν προτίμηση στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων καθώς εμφανίζουν μεγαλύτερη συγγένεια με αυτά σε σχέση με άλλα στοιχεία όπως τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες. Επιπλέον, χαρακτηρίζονται ως υλικά με σημαντική δεσμευτική ικανότητα λόγω της τάσης τους να απορροφούν και να συγκρατούν χημικά στοιχεία, μόρια και ενώσεις στη δομή τους, είναι ευρέως διαδεδομένα, εξορύσσονται σχετικά εύκολα, είναι χαμηλού κόστους, φυσικώς εμφανιζόμενα και μη τοξικά.

Το μεγάλο ποσοστό χαλαζία που εντοπίζεται στο δείγμα σμεκτίτη P1, αλλά και η απουσία σερπεντίνη αποδίδεται στην εγγύτητα του κοιτάσματος στη θέση Πυλωροί απ' όπου λήφθηκε το δείγμα, με τα κλαστικά υλικά της Μεσοελληνικής αύλακας που είναι πλούσια σε χαλαζία, και στη μεγαλύτερη απόσταση από το οφιολιθικό σύμπλεγμα του Βούρινου σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Τα δείγματα H1 και K1 αντιπροσωπεύουν δείγματα παλυγορσκήτη, με το δείγμα H1 να θεωρείται μεγαλύτερης καθαρότητας καθώς στην ορυκτολογική του σύσταση συμμετέχουν λιγότερες ορυκτολογικές φάσεις. Γενικότερα και τα τρία δείγματα των αργιλικών ορυκτών είναι καθαρά και πλούσια σε αργιλικές φάσεις (>90% κ.β.).

Το γεγονός ότι τα συγκεκριμένα αργιλικά ορυκτά εμφανίζονται πτωχευμένα σε Al_2O_3 και εμπλουτισμένα σε Fe_2O_3 και MgO , ενώ εμφανίζουν πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις σε Co , Cr , Ni και Se αποδίδεται στους πρωτόλιθους που οδήγησαν στο σχηματισμό των αργίλων οι οποίοι ήταν πτωχευμένοι σε Al και πλούσιοι σε Mg και Fe . Ιδιαίτερα το Se σχετίζεται με το κλάσμα της αργίλου. Τους πρωτόλιθους αυτούς αποτελούν τα υπερβασικά πετρώματα του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου που βρίσκονται σε εκτεταμένες εμφανίσεις στην περιοχή και

αποτελούν μέρος του υποβάθρου της λεκάνης των Βεντζίων, και τα κλαστικά υλικά αυτών που καταλήγουν στα αργιλικά ορυκτά μέσω της αποσάθρωσης κατά το σχηματισμό των κοιτασμάτων.

Η παρουσία του Al, του K, του Na και των ιχνοστοιχείων Ba, Rb, Nb, Th, U και Zr στα δείγματα εδάφους αποδίδεται στην αποσάθρωση των γρανιτικών και γνευσιακών πετρωμάτων του κρυσταλλοσχιστώδους υποβάθρου της Πελαγονικής που εντοπίζεται στα περιθώρια της λεκάνης. Η επιβάρυνση σε Fe, Mg, Mn, Cr, Ni, Co, As και Rh οφείλεται στα υπερβασικά πετρώματα που εμφανίζονται κυρίως στα περιθώρια της λεκάνης αλλά και στην απόθεση της ιπτάμενης τέφρας στους εδαφικούς ορίζοντες, ενώ το Y και ο Zn σχετίζονται με τα οξείδια του Fe και Mn. Ο εμπλουτισμός των δειγμάτων εδάφους σε Ca και Sr αποδίδεται στα ανθρακικά πετρώματα των περιθωρίων της λεκάνης αλλά και στην απόθεση της ιπτάμενης τέφρας εντός των εδαφικών οριζόντων, ιδιαίτερα σε περιοχές πλησίον των ατμοηλεκτρικών σταθμών. Τέλος, το As, ο Hg και το Se αποτελούν στοιχεία που σχετίζονται με τους άνθρακες και προέρχονται από την απόθεση της ιπτάμενης τέφρας, ενώ ο Cu, το Cd, ο Pb και ο Zn προέρχονται πιθανόν από την εκτεταμένη χρήση φωσφορικών και άλλων λιπασμάτων και εντομοκτόνων στην περιοχή.

Μετά την εκτέλεση των πειραμάτων έκπλυσης προέκυψε ότι η τιμή του pH των δειγμάτων εδάφους μειώνεται σε σχέση με την τιμή πριν την έκπλυση. Στα διαλύματα έκπλυσης παρατηρείται μια γενικότερη αύξηση του pH όσο αυξάνεται το ποσοστό των αργιλικών ορυκτών στα μείγματα και μειώνεται το ποσοστό του εδάφους σε αυτά. Η τιμή της αγωγιμότητας παρουσιάζει μείωση όσο αυξάνεται το ποσοστό των αργιλικών ορυκτών στα μείγματα και μειώνεται αυτό του εδάφους.

Τα αργιλικά ορυκτά απελευθερώνουν στην υγρή φάση πολύ μεγάλες ποσότητες Cr (262-1425 $\mu\text{g/Kg}$), ενώ σε μικρότερες ποσότητες αποβάλλονται από τα δείγματα P1 και H1 As (33-51 $\mu\text{g/Kg}$) και Sb (21-25 $\mu\text{g/Kg}$) και από το δείγμα P1 επιπλέον Se (31 $\mu\text{g/Kg}$), Pb (11 $\mu\text{g/Kg}$) και Cd (2 $\mu\text{g/Kg}$). Τα δείγματα εδάφους απελευθερώνουν στην υγρή φάση Cr (25-34 $\mu\text{g/Kg}$), Mo (44 $\mu\text{g/Kg}$) και As (50-63 $\mu\text{g/Kg}$). Από τα μείγματα αργιλικών ορυκτών-εδάφους απελευθερώνεται στην υγρή φάση Cr, Mo, Sb, Cd, As και Se.

Η αποδέσμευση του Cr αυξάνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό των αργιλικών ορυκτών στα μείγματα υποδεικνύοντας ξεκάθαρα ως κύρια πηγή αποδέσμευσης τα αργιλικά ορυκτά, ενώ από τα δείγματα εδάφους, αποδεσμεύονται πολύ μικρότερες ποσότητες. Αναφέρεται ότι από τα αργιλικά ορυκτά αποδεσμεύεται έως και 57 φορές περισσότερο Cr σε σχέση με τα εδάφη.

Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Mo, οι οποίες επηρεάζονται και από την τιμή pH, εντοπίζονται στα διαλύματα έκπλυσης των μειγμάτων που περιέχουν πάνω από 50% κ.β. έδαφος. Στα μείγματα όπου το αργιλικό ορυκτό είναι ο σμεκτίτης, η συγκέντρωση του Mo στα εκπλύματα δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή όσο αυξάνεται το ποσοστό του σμεκτίτη, ενώ σε αυτά όπου περιέχεται παλυγορσκίτης, η συγκέντρωση του Mo μειώνεται όταν περιέχεται τουλάχιστον 75%

κ.β. παλυγορσκήτης. Στα διαλύματα των μειγμάτων που υπερισχύουν τα αργιλικά ορυκτά, η συγκέντρωση του Mo επηρεάζεται από τη δέσμευση του από αυτά και όχι από το pH.

Η απελευθέρωση του Sb στα διαλύματα έκπλυσης ελέγχεται κατά κύριο λόγο από τη τιμή του pH, καθώς η συγκέντρωση του στα διαλύματα αυξάνεται με την αύξηση του pH, ενώ φαίνεται ότι λαμβάνει χώρα δέσμευση του Sb από το δείγμα K1.

Cd αποδεσμεύεται μόνο από τα μείγματα του σμεκτίτη (P1) και του δείγματος εδάφους Π6 που περιέχουν πάνω από 50% κ.β. σμεκτίτη.

Το As εμφανίζει μεγαλύτερη εκπλυσιμότητα στα διαλύματα των μειγμάτων του σμεκτίτη (P1) με το δείγμα εδάφους Π6, καθώς τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε As, ενώ παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του στα διαλύματα επηρεάζεται από τη μεταβολή του pH. Συμπεραίνεται ότι το δείγμα παλυγορσκήτη K1 είναι πολύ αποτελεσματικό στη δέσμευση του As ακόμα και σε αναλογίες 75% κ.β. έδαφος-25% κ.β. παλυγορσκήτης, καθώς στα μείγματα στα οποία περιέχεται, η συγκέντρωση του As επηρεάζεται μόνο από τη δέσμευση του από τον παλυγορσκήτη και όχι από το pH.

Se απελευθερώνεται από τα μείγματα που περιέχουν 75% κ.β. έδαφος-25% κ.β. σμεκτίτη (PA1 και PB1). Παρόλο που τα δείγματα των αργιλικών ορυκτών και του εδάφους είναι πολύ επιβαρυνμένα σε Se, φαίνεται ότι τα αργιλικά ορυκτά αποδεσμεύουν μεγαλύτερες ποσότητες Se στην υγρή φάση λόγω του υψηλότερου pH που παρουσιάζουν το οποίο έχει ως συνέπεια την αύξηση της διαλυτότητάς του Se.

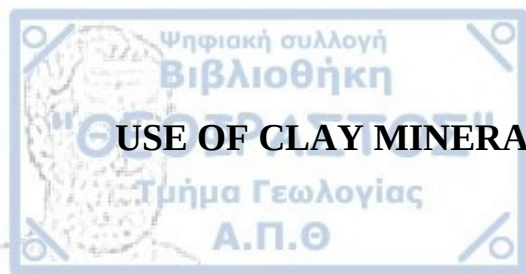
Τα αργιλικά ορυκτά είναι υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μείωση της εκπλυσιμότητας των βαρέων μετάλλων. Τα εξεταζόμενα αργιλικά ορυκτά κατά τη χρήση τους χωρίς επεξεργασία εμφανίζουν υψηλές τιμές pH, οι οποίες ευνοούν την αποδέσμευση των περισσότερων από τα εξεταζόμενα βαρέα μέταλλα, κι έτσι δεν είναι αποτελεσματικά στη δέσμευση τους. Τα συγκεκριμένα αργιλικά ορυκτά μετά από επεξεργασία ή και προσθήκη συγκεκριμένων προσθέτων με στόχο την επίτευξη χαμηλότερων συνθηκών pH, δύναται να αποτελέσουν υλικά ικανά για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων, καθιστώντας τα κατάλληλα για τις συγκεκριμένες περιβαλλοντικές εφαρμογές. Συνεπώς απαιτείται περεταίρω έρευνα και μελέτη σχετικά με τους μηχανισμούς απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα αστικά εδάφη με τη χρήση αργιλικών ορυκτών μετά από επεξεργασία με στόχο τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους.



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετήθηκε η εκπλυσιμότητα των βαρέων μετάλλων από μείγματα αργιλικών ορυκτών, συγκεκριμένα σμεκτίτη (P1) και παλυγορσκήτη (H1 και K1) από τη λεκάνη των Βεντζίων και ρυπασμένων αστικών εδαφών (Π3 και Π6) από δύο κεντρικά πάρκα της πόλης της Πτολεμαΐδας. Προετοιμάστηκαν είκοσι τρία δείγματα με διαφορετικά % κ.β. ποσοστά αργιλικού ορυκτού και εδάφους. Τα δείγματα των αργιλικών ορυκτών είναι καθαρά και πλούσια σε αργιλικές φάσεις. Συγκεκριμένα, το δείγμα σμεκτίτη περιέχει 78% κ.β. σμεκτίτη, 12% κ.β. παλυγορσκήτη και 10% κ.β. χαλαζία, ενώ τα δείγματα παλυγορσκήτη περιέχουν 94-97% κ.β. παλυγορσκήτη, 0-1% κ.β. χαλαζία και 3-5% κ.β. σερπεντίνη. Με βάση τις χημικές αναλύσεις, τα δείγματα των αργιλικών ορυκτών εμφανίζονται ως προς τη μέση σύσταση του φλοιού της Γης, μέτρια εμπλουτισμένα σε Fe_2O_3 και μέτρια έως σημαντικά εμπλουτισμένα σε MgO , ενώ τα δείγματα P1 και K1 εμφανίζονται επιπλέον μέτρια και σημαντικά εμπλουτισμένα σε MnO αντίστοιχα. Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία, τα δείγματα των αργιλικών ορυκτών εμφανίζονται σημαντικά έως πολύ εμπλουτισμένα σε Co, Cr, Ni και Se, ενώ το δείγμα P1 εκτός των προαναφερθέντων εμφανίζεται σημαντικά εμπλουτισμένο και σε U. Τα δείγματα εδάφους με βάση τη παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών, εμφανίζονται σημαντικά εμπλουτισμένα/επιβαρυνμένα σε Cr, ενώ το δείγμα Π3 εμφανίζεται επιπλέον σημαντικά εμπλουτισμένο/επιβαρυνμένο σε Ni και πολύ εμπλουτισμένο/επιβαρυνμένο σε Rh και U. Στις παρούσες συνθήκες pH, τα αργιλικά ορυκτά αποβάλλουν στην υγρή φάση σημαντικές ποσότητες Cr, ενώ σε μικρότερες ποσότητες αποβάλλονται από τα δείγματα P1 και H1, As και Sb και από το δείγμα P1, επιπλέον Se, Pb και Cd. Τα δείγματα εδάφους απελευθερώνουν στην υγρή φάση As, Cr και Mo. Από τα μείγματα αργιλικών ορυκτών-εδάφους απελευθερώνεται στην υγρή φάση Cr, Mo, Sb, Cd, As και Se, ενώ η αποδέσμευση των περισσότερων βαρέων μετάλλων επηρεάζεται από τη μεταβολή του pH. Τα εξεταζόμενα αργιλικά ορυκτά στις παρούσες συνθήκες pH, δεν συμβάλλουν σημαντικά στη δέσμευση βαρέων μετάλλων. Μετά από επεξεργασία ή και προσθήκη συγκεκριμένων προσθέτων με στόχο την επίτευξη χαμηλότερων συνθηκών pH, τα εξεταζόμενα αργιλικά ορυκτά δύναται να αποτελέσουν υλικά ικανά για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων, καθιστώντας τα κατάλληλα για τις συγκεκριμένες περιβαλλοντικές εφαρμογές.





USE OF CLAY MINERALS FOR THE SANITIZATION OF POLLUTED URBAN SOILS

By Anna A. Litsiou

(MSc-thesis, Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, Greece)

ABSTRACT

The leachability of heavy metals from mixtures of clay minerals, specifically smectite (P1) and palygorskite (H1 and K1) from Ventzia basin, and polluted urban soils (P3 and P6) from two central parks in the city of Ptolemaida, were studied. Twenty-three samples were prepared, consisting of different % by weight percentages of clay minerals and soils. The clay mineral samples are pure and abundant in clay phases. Precisely, the sample of smectite consists of 78 wt% smectite, 12 wt% palygorskite and 10 wt% quartz, while the samples of palygorskite consist of 94-97 wt% palygorskite, 0-1 wt% quartz and 3-5 wt% serpentine. Based on the chemical analyses, the clay mineral samples are, compared to the average composition of the continental crust, moderately enriched in Fe_2O_3 and moderately to considerably enriched in MgO, while the samples P1 and K1 are additionally moderately and considerably enriched in MnO, respectively. In respect to trace elements, the clay mineral samples are considerably to very enriched in Co, Cr, Ni and Se, while the sample P1 except for the aforementioned, is considerably enriched in U. The soil samples, compared to the global average composition of soils, are considerably contaminated/enriched in Cr, while the sample P3 is additionally considerably contaminated/enriched in Ni and very contaminated/enriched in Rh and U. At the current pH conditions, clay minerals leach into the liquid phase major amounts of Cr, while in slighter amounts As and Sb from the samples P1 and H1 and additionally Se, Pb and Cd from the sample P1 are leached. The soil samples leach into the liquid phase As, Cr and Mo. From the clay mineral-soil mixtures, Cr, Mo, Sb, Cd, As and Se are leached into the liquid phase, while the release of most of heavy metals is influenced by the variations of pH. The examined clay minerals at the current pH conditions, do not contribute significantly to the capturing of heavy metals. After processing or addition of specific additives with the objective of attaining lower pH conditions, the examined clay minerals may be capable of capturing heavy metals, rendering them suitable for the specified environmental applications.



Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Appelo, C.A.J. and Postma, D. 2004. *Geochemistry, Groundwater & Pollution*. CRC Press. Balkema, Rotterdam. 2, pp. 648.
- Bergaya, F. and Lagaly, G. 2006. General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G. (Eds.) *Handbook of clay science. Developments in clay science*. Elsevier. 1, 1-18.
- Bergaya, F., Lagaly, G. and Vayer, M. 2006. Cation and anion exchange. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G. (Eds.) *Handbook of clay science. Developments in clay science*. Elsevier. 1, 979-1001.
- Brady, N.C. and Weil, R.R. 2008. *The nature and properties of soils*. Pearson Education Inc., Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey. 14, pp. 980.
- Brigatti, M.F., Galán, E. and Theng, B.K.G. 2006. Structures and mineralogy of clay minerals. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G. (Eds.) *Handbook of clay science. Developments in clay science*. Elsevier. 1, 19-86.
- Brookins, D.G. 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag, New York. 8, pp. 176.
- Burlakovs, J., Vincevica-Gaile, Z., Stapkevica, M. and Klavins, M. 2014. Modified clay as soil amendment for remediation: studies of leaching and sorption kinetics. *Mineral Processing. 14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM*. p.9.
- Chibowski, E. 2011. Flocculation and Dispersion Phenomena in Soils. In: Gliński, J., Horabik, J., Lipiec, J. (Eds) *Encyclopedia of Agrophysics. Encyclopedia of Earth Sciences Series*. Springer, Dordrecht. 301-304.
- Christidis, G.E. 2011. Industrial Clays. *EMU Notes in Mineralogy*, 9(9), 341-414.
- Christidis, G.E. and Eberl, D.D. 2003. Determination of layer-charge characteristics of smectites. *Clays and Clay Minerals*. 51(6), 644-655.
- Christidis, G.E., Blum, A.E. and Eberl, D.D. 2006. Influence of layer charge and charge distribution of smectites on the flow behaviour and swelling of bentonites. *Applied Clay Science*. 34, 125-138.
- Christidis, G.E., Katsiki, P., Pratikakis, A. and Kacandes, G. 2010. Rheological properties of palygorskite-smectite suspensions from the Ventzia Basin. *Bulletin of Geological Society of Greece*, 43(5), 2562-2569.

- Churchman, G.J., Gates, W.P., Theng, B.K.G., and Yuan, G. 2006. Clays and clay minerals for pollution control. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G. (Eds.) *Handbook of clay science. Developments in clay science*. Elsevier. 1, 625-675.
- Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L. and Comans, R.N.J. 2004. Leaching of heavy metals from contaminated soils: An experimental and modeling study. *Environmental Science & Technology*, 38(16), 4390-4395.
- Eisenhour, D. and Reisch, F. 2006. Bentonite. In Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M. and Krukowski, S.T. (Eds.), *Industrial Minerals & Rocks. Commodities, Markets, and Uses*. Society of Mining Metallurgy and Exploration Inc. Littleton, Colorado. 7, 357-368.
- European Standard EN-12457/1-4. 2003. *Characterisation of waste - Leaching- Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction)*, pp. 27.
- Filippidis, A. and Georgakopoulos, A. 1992. Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece. *Fuel*. 71(4), 373-376.
- Fuchs, Y. 2005. Clays, Economic Uses. In: Selley, R.C., Cocks, L.R.M. and Plimer, I.R. (Eds.) *Encyclopedia of Geology*. Elsevier ltd. 1, 366-370.
- Fytianos, K., Tsaniklidi, B. and Voudrias, E. 1998. Leachability of heavy metals in Greek fly ash from coal combustion. *Environmental International*. 24(4), 477-486.
- Galán, E. 2006. Genesis of clay minerals. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G. (Eds.) *Handbook of clay science. Developments in clay science*. Elsevier. 1, 1129-1162.
- Georgakopoulos, A., Kassoli-Fournaraki, A. and Filippidis, A. 1992. Morphology, mineralogy and chemistry of the fly ash from Ptolemais lignite basin (Greece) in relation to some problems in human health. *Trends in Mineralogy*. 1, 301-305.
- Georgakopoulos, A., Filippidis, A. and Kassoli-Fournaraki, A. 1994. Morphology and trace element contents of the fly ash from Main and Northern lignite fields, Ptolemais, Greece. *Fuel*. 73(11), 1802-1804.
- Georgakopoulos, A., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., Fernandez-Turiel, J.L. and Llorens, J.F. 1996. The content of some trace elements in surface soils and fly ash of Ptolemais lignite basin, Macedonia, Greece. *In the Third International Conference on Environmental Pollution, Thessaloniki*, 114-118.

Georgakopoulos, A., Filippidis, A. and Kassoli-Fournaraki, A. 2002. Leachability of Major and Trace Elements of Fly Ash from Ptolemais Power Station, Northern Greece. *Energy Sources*. Taylor and Frances. 24, 103-113.

Gionis, V., Kacandes, G.H., Kastitis I.D., Chrysikos G.D. 2006. On the structure of palygorskite by mid-and near-infrared spectroscopy. *American mineralogist*, 91, 1125-1133.

Gionis, V., Kacandes, G.H., Kastitis, I.D., Chrysikos, G.D. 2007. Combined near-infrared and x-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygorskite. *Clays and clay minerals*, 55, 543-553.

Grim R.E. 1968. *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill Book Company, New York. 2, pp. 384.

Grim R.E. 1973. Technical properties and application of clays and clay minerals. *Proceedings of international clay conference 1972 (AIPEA), Madrid*. 719-721.

Grim R.E. and Güven N. 1978. *Bentonites: geology, mineralogy and uses. Developments in Sedimentology*. Elsevier, New York. 24, pp. 267.

Haden, L.W.Jr. and Schwint, A.I., 1967. Attapulgitite its properties and applications, *Industrial and Engineering Chemistry*. 59(9), 8-69.

Håkanson, L. 1980. Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975-1001.

Hansen, L.D and Fisher, G.L. 1980. Elemental distribution in coal fly ash particles. *Environmental Science and Technology*, 9, 1111-1117.

Harben, P.W. 2002. *The Industrial Mineral Handy Book-A Guide to Markets, Specifications, and Prices*. Industrial Mineral Information, Worcester Park, 4, pp. 412.

Harvey, C.C. and Murray, H.H. 2006. Clays. An Overview. In Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M. and Krukowski, S.T. (Eds.), *Industrial Minerals & Rocks. Commodities, Markets, and Uses*. Society of Mining Metallurgy and Exploration Inc. Littleton, Colorado. 7, 335-342.

Hillier, S. 1978. Clay mineralogy. In: *Sedimentology. Encyclopedia of Earth Science*. Berlin, Heidelberg: Springer. 223-228.

Hindersmann, I. and Mansfeldt, T. 2014. Trace element solubility in a multimetal-contaminated soil as affected by redox conditions. *Water, Air and Soil Pollution*. 225(10), 1-20.

Huggett, J.M. 2006. Clay minerals. In: Selley, R.C., Cocks, L.R.M. and Plimer, I.R. (Eds.) *Encyclopedia of Geology*. Elsevier ltd. 1, 358-365.

Huggett, J.M. 2006. Clays and their Diagenesis. In: Selley, R.C., Cocks, L.R.M. and Plimer, I.R. (Eds.) *Encyclopedia of Geology*. Elsevier ltd. 5, 358-365.

- Iordanidis, A., Georgakopoulos, A., Filippidis, A. and Kassoli-Fournaraki, A. 2001. A correlation study of trace elements in lignite and fly ash generated in a power station. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 79(2), 133-141.
- Jackson, T.A. 1998. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: Parker A., Rae J.E. (Eds.), *Environmental Interactions of Clays*. Springer-Verlag, Berlin, 93–205.
- Kabata-Pendias, A. 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 4, pp. 505.
- Kantiranis, N., Filippidis, A. and Georgakopoulos, A., 2005. Investigation of the uptake ability of fly ashes produced after lignite combustion. *Journal of Environmental Management*, 76, 119-123.
- Kastanaki, A., Sotiropoulos, D. and Papadopoulou, E. 2012. The variability of Greek fly ashes. Estimations for their future evolution. *EUROCOALASH International Conference, Thessaloniki*. pp. 16.
- Kastritis I.D, Kacandes, G. and Mposkos, E. 2003. The palygorskite and Mg-Fe-smectite clay deposits of the Ventzia basin, western Macedonia, Greece. In: Eliopoulos et al. (Eds.), *Mineral exploration and sustainable development*. Rotterdam: Millpress, 891-894.
- Kaufhold, S., Chrysikos, G.D., Kacandes, G., Gionis, V., Ufer, K. and Dohrmann, R. 2019. Geochemical and mineralogical characterisation of smectites from the Ventzia basin, Western Macedonia, Greece. *Clay Minerals*. 54, 95-107.
- Kazakis, N., Kantiranis, N., Kailatzidou, K., Kaprara, E., Mitrakas, M., Frei, R., Vargemezis, G., Tsourlos, P., Zouboulis, A. and Filippidis, A., 2017. Origin of hexavalent chromium in groundwater: The example of Sarigkiol Basin, Northern Greece, *Science of the Total Environment*, 593–594, 552–566.
- Kazakis, N., Kantiranis, N., Kalaitzidou, K., Kaprara, E., Mitrakas, M., Frei, R, Vargemezis, G., Vogiatzis, D., Zouboulis, A., Filippidis, A., 2018. Environmentally available hexavalent chromium in soils and sediments impacted by dispersed fly ash in Sarigkiol basin (Northern Greece). *Environmental Pollution*. 235, 632-641.
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A., Kavouridis K., Kassoli-Fournaraki A., Kantiranis N., Stamoulis K., Sotiropoulos D., Laskos K. 2000. The economic and environmental importance of the intercalated sterile materials co-excavation in the Southern field of the Lignite Center of Ptolemais-Amynteon. *1st Congress of the Economic Geology, Mineralogy and Geochemistry Committee of the Geological Society of Greece, Kozani, Greece, Proceedings*, 212-222.

- Komonweeraet, K., Cetin, B., Aydilek, A., Benson, C. and Tuncer, E. 2015. Effects of pH on the leaching mechanisms of element from fly ash mixed soils. *Fuel*, 140, 788-802.
- Koukakis, P., Tsakiridis, P., Ntziouni, A., Kordatos, K. and Perraki M. 2016. Attapulgitic clay of the Ventzia basin, Western Macedonia, Greece, as template in synthesizing amorphous carbon nanotubes. *Bulletin of the Geological Society of Greece, Proceedings of the 14th International Congress, Thessaloniki*. 1895-1902.
- Koukoulas N., Krassakis P., Koutsovitis P., Karkalis C. 2019. An integrated approach to the coal deposits in the Mesohellenic Trough, Greece. *Bulletin Geological Society of Greece*, 54, 34-59.
- Król, A., Mizerna, K. and Bożym, M. 2020. An assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121502.
- Kumari, N. and Mohan, C. 2021. Basics of clay minerals and their characteristic properties. In: Morari Do Nascimento, G. (Ed.), *Clay and Clay Minerals*, IntechOpen, London, 1-29.
- Louloudis, G., Roumpos, C., Mertiri, E., Kasfikis, G. and Pavloudakis, F. 2021. Rational and Sustainable Water Resource Management in the Ptolemais Lignite Basin Using Remotely Sensed Data. *Materials Proceedings*. 5(1), 44-50.
- Mason, B. and Moore, C. 1982. *Principles of Geochemistry*. Wiley, New York, pp. 352.
- Meuser, H. 2010. Contaminated urban soils. In: Alloway, B.J. and Trevors, J.T. (Eds.), *Environmental Pollution*. Springer. 18, p. 318.
- Michailidis, K. and Trontsios, G. 2000. Morphology and geochemistry of fly ash from Kozani District-Environmental impact. *1st Conference of Economic Geology, Mineralogy and Geochemistry Committee of the Geological Society of Greece. Kozani. Proceedings*. 299-307.
- Michot, L.J. and Villi ras, F. 2006. Surface area and porosity. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G. (Eds.) *Handbook of clay science. Developments in clay science*. Elsevier. 1, 965- 978.
- Millot, G., 1970. *Geology of clays. Weathering, Sedimentology, Geochemistry*. Springer-Verlag Wien, Paris. p. 429.
- Moore, D.C. and Reynolds, R.C. 1997. *X-ray Diffraction and identification and Analysis of clay Minerals*. Oxford University Press, New York. 2, p. 378.
- Murray, H.H. 1991. Overview – clay mineral applications. *Applied Clay Science*. 5, 379-395.
- Murray, H.H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*. 17, 207-221.

Murray, H.H. 2007. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. In H.H. Murray (Ed.), *Developments in Clay Science*, Elsevier, Amsterdam. 2, p. 180.

Murray, H.H. and Zhou, H., 2006. Palygorskite and Sepiolite (Hormites). In Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M. and Krukowski, S.T. (Eds.), *Industrial Minerals & Rocks. Commodities, Markets, and Uses*. Society of Mining Metallurgy and Exploration Inc. Littleton, Colorado. 7, 401-406.

Nawrot, N., Wojciechowska, E., Mohsin, M., Kuittinen, S., Pappinen, A. and Rezanian, S. 2021. Trace Metal Contamination of Bottom Sediments: A Review of Assessment Measures and Geochemical Background Determination Methods. *Minerals*. 11, 872-904.

Odom, I.E. 1984. Smectite clay minerals: properties and uses. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, A311, 391-409

Otunola, B.O. and Ololade, O.O. 2020. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. *Environmental Technology & Innovation*. 18, 100692.

Petaloti, C., Triantafyllou, A., Kouimtzis, T. and Samara, C., 2006. Trace elements in atmospheric particulate matter over a coal burning power production area of western Macedonia, Greece, *Chemosphere*, 65, 2233-2243.

Petrotou, A., Skordas, K., Papastergios, G. and Filippidis, A. 2012. Factors affecting the distribution of potentially toxic elements in surface soils around an industrialized area of northwestern Greece. *Environmental Earth Science*. 65, 823-833.

Pickering, S.M. and Heivilin, F.G. 2006. Fuller's Earth. In Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M. and Krukowski, S.T. (Eds.), *Industrial Minerals & Rocks. Commodities, Markets, and Uses*. Society of Mining Metallurgy and Exploration Inc. Littleton, Colorado. 7, 373-381.

Querol, X., Umaña, J.C., Alastuey, A., Ayora, C., Lopez-Soler, A. and Plana, F., 2001. Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed leaching systems. *Fuel*, 80(6), 801-813.

Rate, A. 2022. Urban Soil Remediation. In: Rate, A. (ed.), *Urban Soils: Principles and Practice*. Springer Nature Switzerland AG, Cham, Switzerland. 351-398.

Sachanidis, Ch., Georgakopoulos, A., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., Iordanidis, A. and Kantiranis, N. 2000. Environmental aspects of trace elements in Ptolemais-Amynteon lignites, Northern Greece. *5th International Conference on Environmental Pollution, Thessaloniki, Greece, Proceedings*. 533-540.

Tan, X., Hu, L., Reed, A.H., Furukawa, Y. and Zhang, G. 2014. Flocculation and particle size analysis of expansive clay sediments affected by biological, chemical, and hydrodynamic factors. *Ocean Dynamics*. 64, 143-157.

The Clay Minerals Society (2019) *The Clay Minerals Society Glossary of Clay Science*. The Clay Minerals Society, Chantilly, Canada, p. 120.

Tiller, K.G. 1996. Soil contamination issues: past, present and future, a personal perspective. In: Naidu R., Kookana R.S., Oliver D.P., Rogers S., McLaughlin M.J. (Eds.), *Contaminants and the Soil Environment in the Australasia-Pacific Region*. Kluwer, Dordrecht, 1–27.

Tsikritzis, L.I., Ganatsios, S.S., Duliu, O.G., Kavouridis, C.V. and Savvidis, T.D. 2002. Trace elements distribution in soil in areas of lignite power plants of Western Macedonia. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*. 20(2), 269-282.

Uddin, M.K. 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*. 308, 438-462.

Weaver, C.E. 1989. *Clays, Muds, and Shales*. In: *Developments in Sedimentology*. Elsevier, Amsterdam. 44, 1-5, 837.

Xu, Y., Liang, X., Xu, Y., Qin, X., Huang, Q., Wang, L. and Sun, Y. 2017. Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: A Review. *Pedosphere*. 27(2), 193-204.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αδαμίδου, Κ., Γεωργακόπουλος, Α., Αμανατίδου, Ε. και Τσικριτζής, Λ. 2005. Μελέτη της μορφολογίας και ορυκτολογίας της ιπτάμενης τέφρας των ΑΗΣ του λιγνιτικού κέντρου Δυτικής Μακεδονίας. 2^ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας. *Θεσσαλονίκη, Πρακτικά*. 1-8.

Βούτα, Ν.Σ., 2018. Μελέτη της έκπλυσης βαρέων μετάλλων από μίγματα ιπτάμενης τέφρας-ζεολιθικού τόφφου τύπου HEU (Κλινοπιτόλιθος-Ευλανδίτης). *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ*. 102 σελ.

Γεωργακόπουλος, Α., Φιλίππιδης, Α., Fernandez-Turiel, J.L., Κασώλη-Φουρναράκη, Α., Ιορδανίδης, Α., 2002. Λιθογενής και ανθρωπογενής προέλευση των ιχνοστοιχείων σε επιφανειακά εδάφη της λιγνιτοφόρου λεκάνης Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας-Κοζάνης. 6^ο Πανελλήνιο Γεωγραφικό Συνέδριο, *Θεσσαλονίκη, Πρακτικά, Τόμος II*, 335-342.

Θωμαΐδου, Ε.Α. 2009. Γεωλογική δομή της νήσου Λέσβου. *Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ*, 199 σελ.

- Ι.Γ.Μ.Ε., 2001. *Εδαφοχημική-Εδαφολογική έρευνα περιοχής Κοζάνης-Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου*, ΠΕΠ Δυτικής Μακεδονίας, Αθήνα, 2001.
- Ι.Γ.Μ.Ε., 2015. Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος, Φύλλο Λιβαδερό, Κλίμακα 1:50.00, Αθήνα.

- Καβουρίδης, Κ. 2000. Η αξιοποίηση του λιγνιτικού κοιτάσματος Πτολεμαΐδας-Τα πλεονεκτήματα της λιγνιτικής δραστηριότητας για την ανάπτυξη της Δυτικής Μακεδονίας & της χώρας μας. *1^ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας, Κοζάνη, Πρακτικά*. 137-157.
- Καντηράνης, Ν., Φιλίππιδης, Α., Δρακούλης, Α., και Τσιραμπίδης Α., 2005. Μελέτη δεσμευτικής ικανότητας του μπεντονίτη της Μήλου και του ατταπουλγίτη των Γρεβενών. *2^ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας, Γεωχημείας., Ε.Γ.Ε., Θεσσαλονίκη, Πρακτικά*. 105-112.
- Κούη, Μ., Χειλάκου, Ε., Θεοδωρακέας, Π., Δρίτσα, Β. και Αβδελίδης, Ν. 2015. Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών: Θεωρία, τεχνικές και εφαρμογές. *Σύνδεσμος Ελληνικών ακαδημαϊκών βιβλιοθηκών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο*. 220 σελ.
- Κώτης, Θ. και Παπανικολάου, Κ. 2000. Ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των λιγνιτικών κοιτασμάτων ξυλιτικού τύπου των Ανατολικών περιθωρίων των Νεογενών λεκανών Πτολεμαΐδας-Φλώρινας. *1ο συνέδριο της επιτροπής οικονομικής γεωλογίας, ορυκτολογίας και γεωχημείας "Ορυκτός πλούτος και περιβάλλον στη Δυτική Μακεδονία", Κοζάνη*, 273-287.
- Μουντράκης, Δ. 2021. *Γεωλογία και γεωτεκτονική εξέλιξη της Ελλάδας*, University Studio Press, Θεσσαλονίκη. 324 σελ.
- Μουχτάρης, Θ., Φιλίππιδης, Α., Κασώλη-Φουρναράκη, Α. και Χαριστός, Δ., 1999. Σύνθεση ζεολίθου από ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αμυνταίου –Φιλώτα με επίδραση NaOH 0,5M. *Πρακτικά Γενικής Επιστημονικής Συνεδρίας της Ε.Γ.Ε., Αθήνα, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας*, 33, 69-74.
- Μουχτάρης, Θ., Φιλίππιδης, Α., Κασώλη – Φουρναράκη. Α. και Χαριστός, Δ., 2000. Σύνθεση ζεολίθου από ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου με επίδραση διαλυμάτων NaOH. *1^ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ε.Γ.Ε., Κοζάνη, Πρακτικά*, 308-318.
- Παπαδημητρίου, Δ.Σ., 2020. Ρεολογικές ιδιότητες αιωρημάτων ενεργοποιημένου παλυγκορσκίτη και Mg-Fe-Σμεκτίτη των Γρεβενών με χρήση πολυμερών. *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ*, 149 σελ.

Παυλίδης, Σ.Β. 1985. Νεοτεκτονική εξέλιξη της λεκάνης Φλώρινας-Βεγορίτιδας-Πτολεμαΐδας (Δ. Μακεδονία). *Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ*, 265.

Τζούλης, Χ., Γερούκη, Φ. και Φώσκολος, Α.Η. 2000. Προσδιορισμός των φυσικοχημικών μορφών των βαρέων και τοξικών μετάλλων σε τροφοδότη λιγνίτη και ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Καρδιάς καθώς και σε αποθέσεις και εδάφη της περιοχής Κοζάνης-Πτολεμαΐδας. *1^ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας, Κοζάνη, Πρακτικά*. 427-438.

Τσόγκας, Γ.Ζ. 2007. Απομόνωση και ποσοτικός προσδιορισμός με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης των στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου σε αστικά περιβαλλοντικά δείγματα. *Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων*, 229.

Τσώλας, Ι. 2000. Ο Υποκλάδος των Λιγνιτορυχείων. Εξέλιξη και Προοπτικές. *1^ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας, Κοζάνη, Πρακτικά*. 474-484.

Φιλίππιδης, Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Γεωργακόπουλος, Α., 1997. Ορυκτολογία, κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία ιπτάμενων τεφρών των ΑΗΣ του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. *Διημερίδα: Χρήση της Ιπτάμενης Τέφρας στις Κατασκευές, Κοζάνη, Πρακτικά, Τόμος Β*, 159-168.

Διαδικτυακές Πηγές

All About Energy, n.d. Ανακτήθηκε από: <http://www.allaboutenergy.gr/LigniteMakedonia.html>

Bruker, n.d. Ανακτήθηκε από: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/handheld-xrf-spectrometers/S1-TITAN.html>

E.E.A. (European Environment Agency). 2019. Interview-Soil contamination: The unsettling legacy of industrialization. Ανακτήθηκε από: <https://www.eea.europa.eu/signals/signals-2019content-list/articles/interview-soil-contamination-the-unsettling>

Mindat.org, n.d. Ανακτήθηκε από: <https://www.mindat.org/min-49430.html>

Δ.Ε.Η. (Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού). n.d. Ιστορική αναδρομή. Ανακτήθηκε από: <https://www.dei.gr/el/dei-omilos/i-dei/istoriki-diadromi/>

Δ.Ε.Η. (Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού). n.d. Σχετικά με τη Δ.Ε.Η. Ανακτήθηκε από: <https://www.dei.gr/el/dei-omilos/i-dei/sxetika-me-ti-dei/>

Δ.Ε.Η. (Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού). n.d. Τομείς δραστηριότητας. Συμβατική παραγωγή. Ανακτήθηκε από: <https://www.dei.gr/el/dei-omilos/i-dei/tomeis-drastiriotitas/symvatiki-paragogi/>