

Πιλοτική Εφαρμογή Ατταπουλγιτικής Αργίλου για τη Σταθεροποίηση Τοξικών Μετάλλων σε Ρυπασμένα Εδάφη

A Pilot Scale Application of Attapulgitic Clay for Stabilization Toxic Metals in Contaminated Soils

ΖΩΤΙΑΔΗΣ, Β. Γεωλόγος MSc, Δρ. Περιβαλλοντικής Γεωχημείας, Εδαφομηχανική ΑΤΕ
ΑΡΓΥΡΑΚΗ, Α. Επ. Καθηγήτρια Γεωχημείας, Τομέας Οικον. Γεωλογίας & Γεωχημείας, ΕΚΠΑ
ΘΕΟΛΟΓΟΥ, Ε. Γεωλόγος MSc, Τομέας Οικον. Γεωλογίας & Γεωχημείας, ΕΚΠΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ : Η εργασία αναφέρεται σε πιλοτική εφαρμογή τεχνικής σταθεροποίησης τοξικών μετάλλων σε πολύ ρυπασμένο έδαφος με τη χρήση ατταπουλγιτικής αργίλου. Πριν και μετά την εφαρμογή της τεχνικής προσδιορίστηκαν διεξοδικά τα φυσικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά του πεδίου. Επί τόπου το ρυπασμένο έδαφος αναμίχθηκε μηχανικά σε κατάλληλη αναλογία με αυστηρά συγκεκριμένης κοκκομετρίας, ατταπουλγιτική άργιλο με παράλληλη ρύθμιση της φυσικής υγρασίας σε οριακές συνθήκες κορεσμού. Με βάση τα στοιχεία πιλοτικής εφαρμογής, η τεχνική σταθεροποίησης τοξικών μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη με τη χρήση ατταπουλγιτικής αργίλου, κρίνεται τεχνικά και οικονομικά ανταγωνιστική σε αντίστοιχα έργα περιβαλλοντικής μηχανικής.

ABSTRACT : This study deals with an in situ pilot scale application of attapulgitic clay for the remediation of heavily contaminated land by toxic metals. Prior and after application of the method the physical and geochemical characteristics of treated soil were thoroughly studied. The contaminated soil was treated on site with appropriate proportion of specific grain size attapulgitic clay with adjustment of soil moisture content to saturated conditions. Pilot scale results showed that the developed stabilization method using attapulgitic clay as a binder is a totally innovative and promising remediation technique at a competitive cost under present market conditions.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

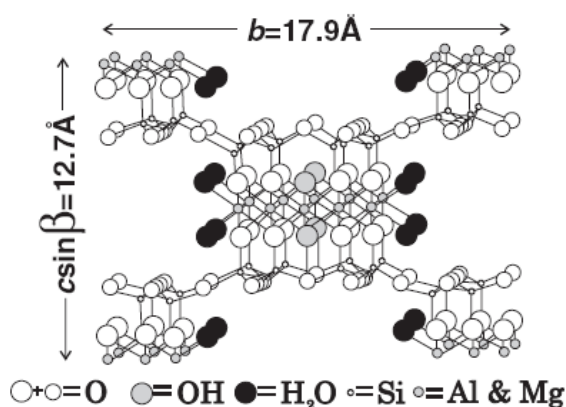
Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια αυτοχρηματοδοτούμενου, ερευνητικού έργου της εταιρείας ΕΔΑΦΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΤΕ σε συνεργασία με το Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών για την ανάπτυξη τεχνικής σταθεροποίησης (stabilization) τοξικών μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη με τη χρήση ατταπουλγιτικής αργίλου. Η πιλοτικής κλίμακας εφαρμογή ατταπουλγιτή για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών από τοξικά μέταλλα αναφέρεται για πρώτη φορά σε διεθνές επίπεδο στα πλαίσια της παρούσας έρευνας. Για την επιλογή του πρότυπου δείγματος, τα τελευταία χρόνια, τυποποιημένα, εμπορικά προϊόντα ατταπουλγιτικής αργίλου διαφορετικής κοκκομετρικής διαβάθμισης και ορυκτολογικής σύστασης χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα δείγματα για την εκτέλεση

ερευνών σε εργαστηριακό επίπεδο. Η επιλογή του πρότυπου δείγματος ατταπουλγιτή και της ιδανικής κατά βάρος αναλογίας (%), που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση του συγκεκριμένου τεχνολογικού έργου, βασίσθηκε στα στοιχεία προηγούμενων εργαστηριακών ερευνών στα πλαίσια της συνεργασίας της εταιρείας με το Εργαστήριο Γεωχημείας του ΕΚΠΑ.

2. ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΙΚΗ ΑΡΓΙΛΟΣ

Το ορυκτό ατταπουλγιτής (ή παλιγορσκήτης) αποτελεί σημαντικό βιομηχανικό, αργιλικό ορυκτό λόγω της ιδιαίτερης κρυσταλλικής του δομής (Σχήμα 1). Πρόκειται για φυλλοπυριτικό ορυκτό (2:1), που παρουσιάζει ενδιάμεση διοκταεδρική και τριοκταεδρική δομή (Galan, 1996). Το πλέγμα του αποτελείται από συνεχείς, αλυσίδες τετραέδρων SiO_4 , που

εκτείνονται παράλληλα στον x-άξονα (ινώδης δομή) και ενώνονται με ανεστραμμένους δεσμούς Si-O-Si, δημιουργώντας ένα συνεχές τετραεδρικό και ένα ασυνεχές οκταεδρικό φύλλο. Οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται κύρια από ιόντα Mg^{2+} με μερική αντικατάσταση από Al^{3+} ή Fe^{3+} . Η ασυνεχής οκταεδρική δομή, δημιουργεί ελεύθερα κανάλια (free channels), που πληρώνονται με μόρια ζεολιθικού νερού (Galan, 1996). Ο συνδυασμός ινώδους δομής, καναλιών, μικροπόρων (διαμέτρου 200 Å) και χαμηλής κοκκομετρίας εξασφαλίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια στο ορυκτό, καθιστώντας τον ισχυρά προσροφητικό υλικό ακόμα και στη φυσική του μορφή.



Σχήμα 1. Δομή του πλέγματος του ατταπουλιγίτη (Galan, 1996).
Figure 1. Attapulgite Structure (Galan, 1996).

Οι περιβαλλοντικές εφαρμογές του ορυκτού σε έργα απορρύπανσης εδαφών (Zhen Li et al., 2006, Álvarez-Ayuso et al., 2003, Diaz et al., 2007) και υπόγειων νερών (El-mofty, 2008, Veli et al., 2007, Ye et al., 2006, Manohar et al., 2006, Potgieter et al., 2006, Shirvani et al., 2006) αποτελούν σύγχρονο πεδίο έρευνας και αναφέρονται από τη διεθνή βιβλιογραφία.

Στην παρούσα έρευνα, η ατταπουλιγιτική άργιλος, που χρησιμοποιήθηκε, προέρχεται από το λατομείο Πευκάκι, κοντά στο χωριό Κνίδι, Ν. Γρεβενών (Kastritis et al, 2003. Στο πρότυπο δείγμα προσδιορίσθηκε η ειδική επιφάνεια ίση με 120 m^2/g (single point BET N_2 adsorption method) και η ιοντοανταλλακτική ικανότητα ίση με 25 meq /100 g (ammonium acetate method).

Η ημιποσοτική και ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) προσδιόρισε τα ορυκτά : ατταπουλιγίτης (65%), σμεκτίτης (25%), χαλαζίας (6%) και σερπεντίνης (4%).

3. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Ως περιοχή πιλοτικής εφαρμογής της τεχνικής επιλέχθηκε αστική περιοχή του Δ. Λαυρίου, όπου προηγούμενες γεωχημικές έρευνες (Δημητριάδης, 1999) έχουν δείξει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων στα εδάφη. Ως πεδίο εφαρμογής επιλέχθηκε, σε συνεννόηση με τη Δημοτική Αρχή, κοινόχρηστο πάρκο στον περιβάλλοντα χώρο της εκκλησίας του Αγ. Ανδρέα, που χρησιμοποιείται από τον παιδικό πληθυσμό για παιχνίδι δημιουργώντας συνθήκες αυξημένης συμπτωματικής επαφής.



Φωτογραφία 1. Χώρος του έργου.
Photograph 1. Project area.

4. ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΕΔΙΟΥ

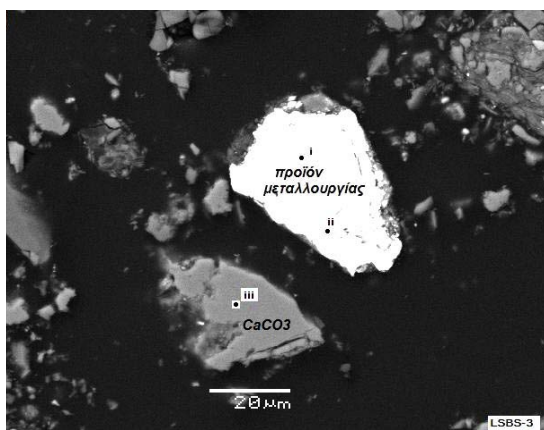
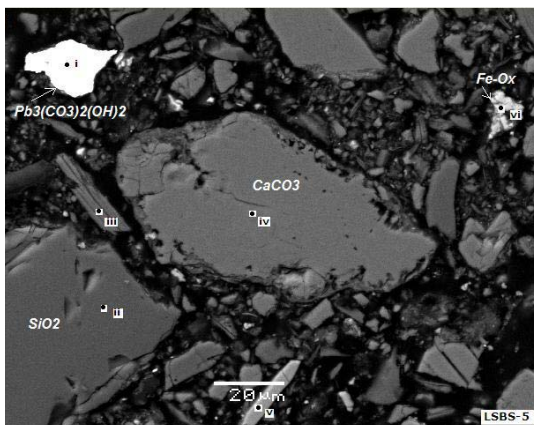
Ο χώρος του έργου, τουλάχιστον έως το βάθος των 30 cm, καλύπτεται από υλικά τεχνητών επιχώσεων, που συνίστανται από αλλουβιακές αποθέσεις αναμεμειγμένες με ιστορικές αποθέσεις μεταλλουργικών αποβλήτων. Ο προσδιορισμός των φυσικών χαρακτηριστικών του εδάφους πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο εδαφομηχανικής – βραχομηχανικής της εταιρείας ΕΔΑΦΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΤΕ. Κοκκομετρικά το έδαφος του πεδίου περιγράφεται σαν καστανή, ιλυώδης ΑΜΜΟΣ με χαλίκια (SM) έως ιλυώδεις ΧΑΛΙΚΕΣ με άμμο (GM), χωρίς πλαστικότητα. Η περιεκτικότητα σε χάλικες κυμαίνεται από 32% - 43% (Μ.Ο. 37.2%), σε άμμο από 36% - 47% (Μ.Ο. 40.8%) ενώ σε ιλύ και άργιλο από 16% - 26% (Μ.Ο. 22%). Η αρχική φυσική υγρασία του εδάφους (πριν την προετοιμασία πεδίου) κυμαίνονταν από 1.2% - 2.0% (Μ.Ο 1.7%). Τέλος, ο οργανικός άνθρακας προσδιορίσθηκε ίσως με 2.7% - 4.7% (Μ.Ο. 3.88%).

5. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΠΕΔΙΟΥ

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις / μικροαναλύσεις στα εδάφη του πεδίου πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του ΕΚΠΑ με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) και με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM).

Η ακτινογραφική ανάλυση εκτελέστηκε με συσκευή XRD Siemens D500 με λυχνία Cu και μονοχρωμάτορα γραφίτη και η αποτίμηση των ακτινοδιαγραμμάτων με το πρόγραμμα EVA 2.2. Ως κύριες φάσεις προσδιορίστηκαν τα ορυκτά χαλαζίας, ασβεστίτης, αλβίτης, ιλλίτης και χλωρίτης.

Για τις ορυκτολογικές μικροαναλύσεις χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS) τύπου JEOL JSM 5600 εξοπλισμένο με μικροαναλυτή OXFORD ISIS 300.



Φωτογραφίες 2,3. Προσδιοριζόμενα ορυκτά.
Photographs 2,3. Determined mineral phases.

Από τις μικροαναλύσεις (Φωτογραφίες 2,3) προσδιορίστηκε η παρουσία μεταλλουργικών σκωριών στα εδάφη, φάσεις οξειδίων σιδήρου και ψευδαργύρου ενώ προσδιορίστηκε και η

ανθρακική φάση του μολύβδου με το ορυκτό υδροκερουσσίτης.

6. ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΕΔΙΟΥ

Συνολικά 107 εδαφικά δείγματα συλλέχθηκαν από το πεδίο πριν και μετά την προσθήκη του αταπουλίτη, τυποποιήθηκαν (κλάσμα κοκκομετρίας $-100\mu\text{m}$) και αναλύθηκαν στα πιστοποιημένα εργαστήρια ACME ANALYTICAL LABS LTD, στον Καναδά. Ο ποιοτικός έλεγχος των αναλύσεων (ακρίβεια και επαναληψιμότητα της μεθόδου) εξασφαλίστηκε με τη χρήση πιστοποιημένου δείγματος αναφοράς (CRM) του National Institute of Standards and Technology με κωδικό SRM2711 (Montana Soil) και επαναληπτικών αναλύσεων σε διπλά δείγματα. Το συστηματικό σφάλμα (systematic error) υπολογίστηκε ως μικρότερο του 3.5% ενώ το τυχαίο σφάλμα (random error) ως καλύτερο του 2% για όλα τα μέταλλα, που προσδιορίστηκαν.

6.1. Ολικές Συγκεντρώσεις Μετάλλων

Ο προσδιορισμός των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων στα εδάφη, πραγματοποιήθηκε με διαλυτοποίηση με τέσσερα οξέα (HClO₄, HNO₃, HCl, HF) και μέτρηση με τη μέθοδο ICP-MS. Στοιχεία περιγραφικής στατιστικής για τις προσδιοριζόμενες τιμές των μετάλλων στα εδάφη του πεδίου εφαρμογής παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Διαπιστώνονται για τα εδάφη του πεδίου πολύ υψηλές συγκεντρώσεις για τα μέταλλα Pb, Zn, As, Cd και Sb, οι οποίες είναι μεγαλύτερες των ανώτατων αποδεκτών τιμών, που ορίζουν οι διεθνείς περιβαλλοντικές νομοθεσίες. Γενικά ο χώρος πιλοτικής εφαρμογής αποτελεί ένα γεωχημικά ανομοιογενές πεδίο με τοξικές συγκεντρώσεις μετάλλων.

Πίνακας 1. Ολικές Τιμές Μετάλλων στα Εδάφη (mg/kg).

Table 1. Total Metal Values in Soils (mg/kg).

Μέταλλο	Μέση Τιμή	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή	Τυπική Απόκλιση
Cu	122	88	136	17
Pb	6610	4516	7869	1074
Zn	3630	2706	4281	595
Ag	9,4	1,4	7	10,8
Mn	1435	164	1130	1616
As	802	511	1003	166
Cd	24,5	19,5	28,9	3,6
Sb	95	66	106	15
Ba	304	247	682	135

6.2. Αρχικό Υδατοδιαλυτό Κλάσμα Μετάλλων

Ο προσδιορισμός του εκχυλίσιμου κλάσματος των μετάλλων στα εδάφη του χώρου έρευνας, πραγματοποιήθηκε με έκπλυση σε αναλογία 1: 20 εδάφους / νερού, ανάδευση για 2 ώρες και μέτρηση με τη μέθοδο (ICP-MS).

Στοιχεία περιγραφικής στατιστικής για τις τιμές του υδατο/εκχυλίσιμου κλάσματος των μετάλλων στα εδάφη παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Οι τιμές του εκχυλίσιμου με νερό κλάσματος των μετάλλων, κρίνονται εξαιρετικά υψηλές, προσδιορίζοντας αυξημένο περιβαλλοντικό κίνδυνο σε σχέση με τη βιοδιαθεσιμότητα.

Πίνακας 2. Εκχυλίσιμες με Νερό Τιμές των Μετάλλων στα Εδάφη (μg/kg).

Table 2. Water Leachable Metals Values in Soils (μg/kg).

Μέταλλο	Μέση Τιμή	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή	Τυπική Απόκλιση
Cu	544	505	577	34
Pb	9198	6491	11109	2325
Zn	12848	9170	15710	3253
Ag	17,6	14,2	20,3	2,8
Mn	2666	1780	3330	800
As	1455	1312	1554	128
Cd	40,2	31	50,8	8,4
Sb	232	203	256	26
Ba	580	420	710	131

7. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΔΙΟΥ

Το πεδίο πιλοτικής εφαρμογής είχε διαστάσεις 9 X 12 m και εμβαδό 108 m². Η προετοιμασία του πεδίου περιελάμβανε αρχικό όργωμα με φρέζα του εδάφους μέχρι το βάθος των 25 cm για την ομογενοποίησή του, απομάκρυνση με χειροδιαλογή μεγάλων ογκολίθων και αρχική διόρθωση της φυσικής εδαφικής υγρασίας με διαβροχή.

Κατόπιν πραγματοποιήθηκε η λήψη εντός του πεδίου, των σύνθετων εδαφικών δειγμάτων για τις εργαστηριακές αναλύσεις σύμφωνα με το πρωτόκολλο δειγματοληψίας. Κάθε σύνθετο δείγμα προέκυπτε από την ανάμιξη τριών σημειακών υποδειγμάτων από επιφάνεια 1m² σε βάθος 10–20cm, που λαμβάνονταν με τη χρήση δειγματολήπτη τύπου Auger.

Μετά την ολοκλήρωση της δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε την περίοδο Σεπτέμβριος - Οκτώβριος 2007 η πιλοτική εφαρμογή της τεχνικής με τη διάσπρωση της βέλτιστης ποσότητας ατταπουλιτικής αργίλου στο πεδίο, και τη μηχανική ανάμιξη / ομογενοποίηση (με χρήση φρέζας) του ατταπουλιγίτη με το

ρυπασμένο έδαφος με παράλληλη διαβροχή μέχρι την επίτευξη οριακών συνθηκών κορεσμού (Φωτογραφία 4).

Μετά την ολοκλήρωση των εργασιών σε εβδομαδιαία βάση και για διάστημα ενός μήνα λαμβάνονταν εδαφικά δείγματα από το πεδίο, προκειμένου να ελεγχθούν παράμετροι, όπως το pH, Eh, TDS, SO₄⁻², Cl⁻ ενώ εξασφαλιζόταν εκ νέου με διαβροχή η επίτευξη συνθηκών κορεσμού του εδάφους. Τέλος μετά από διάστημα τεσσάρων εβδομάδων από την πιλοτική εφαρμογή συλλέχθηκαν τα τελικά εδαφικά δείγματα προκειμένου να μελετηθούν εκ νέου τα τελικά εδαφογεωχημικά χαρακτηριστικά του πεδίου έρευνας ενώ η παρακολούθηση των παραμέτρων pH και Eh συνεχίστηκε για περίοδο επτά μηνών με μηνιαία συχνότητα.

Για την ολοκληρωμένη εποπτεία της έρευνας εκτελέστηκε παράλληλα με την πιλοτική εφαρμογή της τεχνικής και αντίστοιχη σε εργαστηριακή κλίμακα.



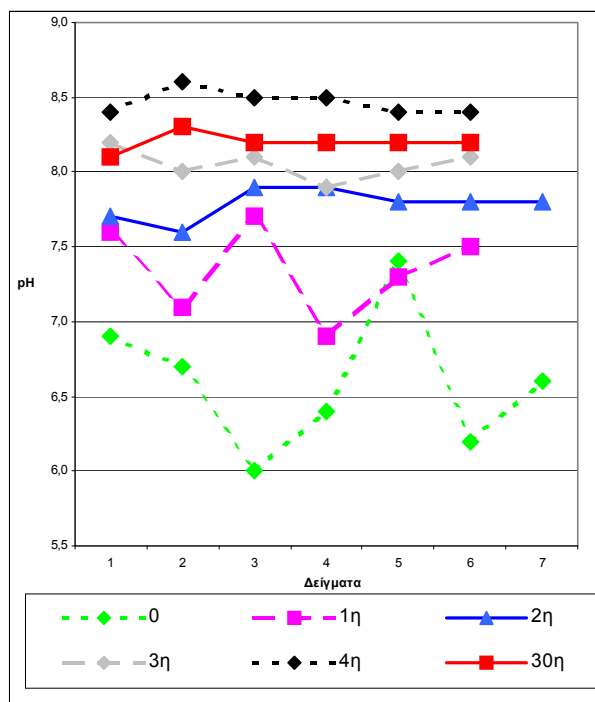
Φωτογραφία 4. Εργασίες πεδίου.
Photograph 4. Field works.

8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΕΥΝΑΣ

8.1 Εδαφικό pH

Η αποτελεσματικότητα της τεχνικής στη γεωχημική ακινητοποίηση (fixation) τοξικών μετάλλων στα εδάφη, εκτιμήθηκε αρχικά από την άμεση ρύθμιση και επί μακρόν διατήρηση της τιμής του εδαφικού pH στο πεδίο εφαρμογής σε εύρη τιμών 8.0 - 8.2 σύμφωνα με τον αρχικό σχεδιασμό. Πρακτικά από την 2^η εβδομάδα διαπιστώθηκε η ελαχιστοποίηση της διακύμανσης των τιμών του εδαφικού pH στο πεδίο και η σταδιακή αύξησή του σε ελαφρά αλκαλικές συνθήκες. Ο έλεγχος του εδαφικού pH αποτελεί σημαντικό μηχανισμό της τεχνικής σταθεροποίησης (Environment Agency, 2003) ενώ παράλληλα η επίτευξη ελαφρά αλκαλικών

συνθηκών αποτελεί το επιθυμητό εύρος τιμών για τη γεωχημική ακινητοποίηση των συγκεκριμένων μετάλλων.



Σχήμα 2 : Μεταβολή του εδαφικού pH ανά εβδομάδα

Figure 2 : Modification of soil pH values per week

8.2. Τελικό Υδατοδιαλυτό Κλάσμα Μετάλλων

Μετά από περίοδο 4 εβδομάδων από την εφαρμογή της τεχνικής, προσδιορίστηκαν εκ νέου οι τιμές του εκχυλίσιμου κλάσματος των μετάλλων στα εδάφη του χώρου έρευνας με το ίδιο αναλυτικό σχήμα έκπλυσης και μέτρησης.

Πίνακας 3. Εκχυλίσιμες με Νερό Τιμές των Μετάλλων στα Εδάφη (μg/kg).

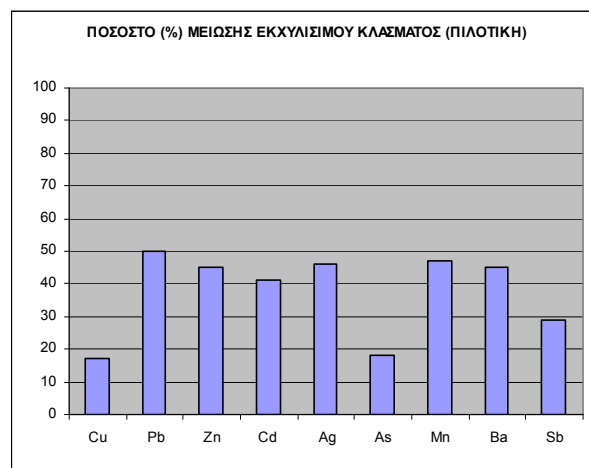
Table 3. Water Leachable Metals Values in Soils (μg/kg).

Μέταλλο	Μέση Τιμή	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή	Τυπική Απόκλιση
Cu	456	329	537	83
Pb	4609	3146	6267	1179
Zn	7006	4770	9210	1803
Ag	9,4	6,4	12,1	2,4
Mn	1416	780	2220	471
As	1190	857	1487	224
Cd	23,9	20,1	26,5	2,8
Sb	165	138	169	12
Ba	312	150	530	186

Στοιχεία περιγραφικής στατιστικής για τις τιμές του εκχυλίσιμου με νερό κλάσματος των μετάλλων στα εδάφη μετά την πιλοτική εφαρμογή της τεχνικής σταθεροποίησης με ατταπουλγική άργιλο παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

8.3. Ανάλυση Αποτελεσμάτων

Συγκρίνοντας τα αναλυτικά δεδομένα του Πίνακα 2 και 3, διαπιστώνουμε ότι η εφαρμογή της τεχνικής μείωσε σημαντικά το εκχυλίσιμο με νερό κλάσμα των μετάλλων (βιοδιαθέσιμο κλάσμα) και κατά επέκταση τον αντίστοιχο περιβαλλοντικό κίνδυνο. Το ποσοστό (%) μείωσης για κάθε μέταλλο ήταν Cu : 17%, Pb: 50%, Zn: 45%, Cd: 41%, Ag: 46%, As: 18%, Mn: 47%, Ba: 45% και Sb: 29% σύμφωνα με τα στοιχεία του Σχήματος 3.



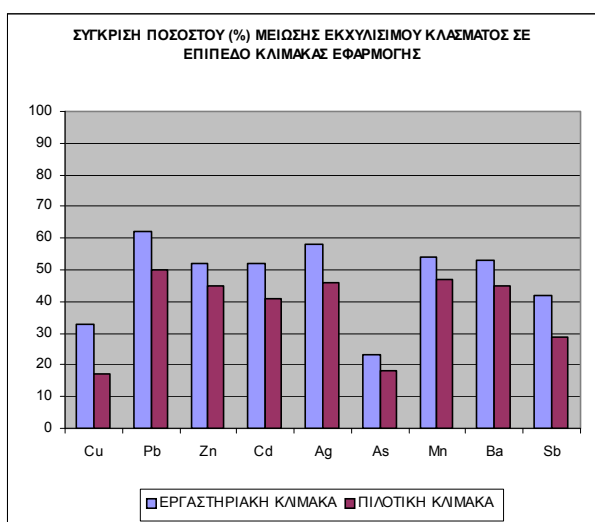
Σχήμα 3 : Μείωση (%) του εκχυλίσιμου με νερό κλάσματος των μετάλλων

Figure 3 : Reduction (%) of metal water leachable fraction

Γενικά η αποτελεσματικότητα μιας τεχνικής σταθεροποίησης εξαρτάται πέρα από το δεσμευτικό μέσο (binder) και από ένα πλήθος παραγόντων, όπως τα φυσικά χαρακτηριστικά (κοκκομετρία, πλαστικότητα, διαπερατότητα, φυσική υγρασία, κλπ) και γεωχημικά χαρακτηριστικά του πεδίου (είδος ρύπου, συγκέντρωση, ανομοιογένεια, εκχυλισιμότητα, ορυκτολογία, οργανικό υλικό, pH, Eh, κλπ), καθώς και ανταγωνιστικούς παράγοντες (Environment Agency, 2003). Με τα παραπάνω κριτήρια, λαμβάνοντας υπόψιν τα χαρακτηριστικά του εδάφους στο πεδίο εφαρμογής και την πιλοτική κλίμακα εκτέλεσης του έργου, η αποτελεσματικότητα του ορυκτού ατταπουλγίτη για τη σταθεροποίηση τοξικών μετάλλων σε ρυπα-

σμένα εδάφη κρίνεται τεχνικά κατάλληλη σε αντίστοιχα έργα περιβαλλοντικής μηχανικής. Επίσης, εκτιμάται ότι η τεχνική μπορεί να εφαρμοσθεί με επιτυχία και στη διαχείριση (σταθεροποίηση) στερεών αποβλήτων, μειώνοντας την εκχυλισιμότητα των παραμέτρων, που ορίζει η 33/2003/ΕΚ ώστε να βελτιωθεί η κατηγοριοποίηση του αποβλήτου σύμφωνα με τις αντίστοιχες οριακές τιμές της νομοθεσίας.

Παράλληλα για εμποπτικούς λόγους στο Σχήμα 4 συγκρίνονται τα αποτελέσματα μείωσης του εκχυλίσσιμου κλάσματος μετάλλων από την πιλοτική εφαρμογή σε αντιδιαστολή με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της παράλληλα εκτελεσθείσας εργαστηριακής έρευνας σε αντιπροσωπευτικό, σύνθετο δείγμα εδάφους από το ίδιο πεδίο.



Σχήμα 4 : Μείωση (%) του εκχυλίσσιμου κλάσματος των μετάλλων σε επίπεδο κλίμακας εφαρμογής

Figure 4 : Reduction (%) water leachable fraction for lab and pilot scale application

Στις ελεγχόμενες συνθήκες της εργαστηριακής έρευνας, η αποτελεσματικότητα της τεχνικής είναι αναμενόμενα υψηλότερη σύμφωνα και με τα δεδομένα προηγούμενων εργαστηριακών ερευνών και τη διεθνή βιβλιογραφία (Álvarez-Ayuso, 2003). Πάντως, η εφαρμογή της τεχνικής σε πιλοτική κλίμακα δεν παρουσίασε γενικά μεγάλη απόκλιση αποτελεσμάτων σε σχέση με την προσδοκώμενη κατά τον αρχικό σχεδιασμό της έρευνας.

Συνολικά σε σχέση με τα πολύ υψηλά επίπεδα, πολυμεταλλικής ρύπανσης και τα γεωχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους στο πιλοτικό πεδίο εφαρμογής, η αποτελεσμα-

τικότητα της τεχνικής κρίνεται ως ιδιαίτερος ικανοποιητική για όλα τα μέταλλα. Σημειώνεται ότι σε αντίστοιχες, εργαστηριακές εφαρμογές ατταπουλιτικής αργίλου σε εδάφη μικρότερου βαθμού (μέσου έως υψηλού), πολυμεταλλικής ρύπανσης από την περιοχή του Στρατωνίου, επιτεύχθηκαν πολύ υψηλά ποσοστά μείωσης του υδατο / εκχυλίσσιμου κλάσματος των μετάλλων (π.χ. Pb: 80 – 90%, Zn; 70 – 75%, κλπ) αντίστοιχα με αυτά, που αναφέρονται από τη διεθνή βιβλιογραφία (Álvarez-Ayuso, 2003)

Γενικά η καταλληλότητα της ατταπουλιτικής αργίλου στη σταθεροποίηση τοξικών μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη βασίζεται στους ακόλουθους μηχανισμούς και χαρακτηριστικά του υλικού :

α) Άμεση ρύθμιση και διατήρηση με το χρόνο (durability) της τιμής του εδαφικού pH σε ελαφριά αλκαλικές συνθήκες εμποδίζοντας την κινητικότητα των μετάλλων.

β) Μεγάλη προσροφητική ικανότητα ως συνέπεια της μεγάλης εξωτερικής / εσωτερικής επιφάνειας του ορυκτού ατταπουλιτή.

γ) Ικανότητα ρόφησης λόγω νανοπορώδους εντός των καναλιών του ατταπουλιτή.

δ) Παρουσία σμεκτίτη για τη βελτίωση της χαμηλής ιοντοανταλλακτικής ικανότητας του ατταπουλιτή ώστε να υπάρχει αυξημένη προσροφητική ικανότητα στο τελικό μίγμα.

ε) Δυνατότητα δέσμευσης έως και 180% κβ σε νερό, το οποίο απελευθερώνεται με αργούς ρυθμούς από τον ατταπουλιτή, διατηρώντας την εδαφική φυσική υγρασία.

Συνολικά με βάση εργαστηριακά και πιλοτικά αποτελέσματα η χρησιμοποιούμενη τεχνική γεωχημικής ακινητοποίησης (fixation) με τη χρήση καθορισμένης κοκκομετρικής διαβάθμισης, ατταπουλιτικής αργίλου (φυσικό μίγμα ατταπουλιτή / σμεκτίτη) κρίνεται οικονομοτεχνικά βέλτιστη και υποσχόμενη ως μεθοδολογία σταθεροποίησης. Η παραπάνω τεχνική επιτυγχάνει σε χρονικό διάστημα 4 εβδομάδων με χαμηλό κόστος (25 – 35 € / tn) τη γεωχημική σταθεροποίηση (geochemical fixation) τοξικών μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη, καθιστώντας την τεχνικά και οικονομικά ανταγωνιστική σε αντίστοιχα έργα περιβαλλοντικής μηχανικής.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Álvarez-Ayuso, E. and García- Sánchez, A. (2003), "Palygorskite as a Feasible Amendment to Stabilize Metal Polluted Soils", Environmental Pollution, 125, 337-344.

- Demetriades, A (1999), "Geochemical atlas of the Lavrion urban area for environmental protection and planning: Volume 1 Explanatory text. Open File Report", Institute of Geology and Mineral Exploration, Athens.
- Diaz, M., Cambier, P, Brendlé ,J. and Prost, R. (2007), "Functionalized clay heterostructures for reducing cadmium and lead uptake by plants in contaminated soils", *Applied Clay Science* 37 , 12–22.
- El-mofty, S.E., Ashour, F.H. and El-Shall, H. (2008), "Adsorption Mechanism of Toxic Metal Ions by Clay (Attapulgate)", Twelfth International Water Technology Conference, IWTC12 2008, Alexandria, Egypt, 403-414.
- Environment Agency (2003), "Guidance on the use of Stabilisation/Solidification for the Treatment of Contaminated Soil", R&D Technical Report P5-064/TR/1
- Galan, E. (1996), "Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays", *Clay Minerals*, vol. 31, pp. 443-453.
- Kastritis, I.D., Mposkos, E. and Kacandes, G.H. (2003), "The palygorskite and Mg-Fe smectite clay deposits of the Venzia basin, Western Macedonia, Greece", p. 891_894 in: *Mineral Exploration and Sustainable Development _ Proceedings of the 7th SGA Meeting* (D. Eliopoulos et al., editors). Millpress, Rotterdam, The Netherlands.
- Potgieter, J.H., Potgieter-Vermaak, S.S. and Kalibantonga, P.D. (2006), "Heavy metals removal from solution by palygorskite clay", *Minerals Engineering* 19, 463–470.
- Shirvani, M., Kalbasi, M., Shariatmadari, H., Nourbakhsh, F. and Najafi, B. (2006), "Sorption–desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite and calcite suspensions: Isotherm hysteresis", *Chemosphere* 65, 2178–2184.
- Veli, S. and Alyüz, B. (2007), "Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay", *Journal of Hazardous Materials* 149, 226–233.
- Ye, H., Chen, F., Sheng, Y., Sheng, G. and Fu, J. (2006), "Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites", *Separation and Purification Technology* 50, 83–290.
- Zhen Li, Lin Yin and Kun He (2006), "Iron-rich palygorskite : A potential clay material for contaminated environment remediation", *Chinese Journal of Geochemistry*, Volume 25, Supplement 1 / March, 2006