

ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΙΔΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΜΗ ΚΑΘΑΡΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΑΠΑΝΤΩΝΤΑΙ ΣΤΙΣ ΔΙΑΚΛΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΥΡΙΓΕΝΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Μιμίδης Θ. και Σταυρόπουλος Δ.

Τομέας Διαχείρισης Υδατικών Πόρων, Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 118 55 Αθήνα, lhyd2mit@aua.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτή την εργασία έγινε προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας με τη βοήθεια των μεθόδων της αιθυλικής αλκοόλης και της BET για περίπου 30-35 μη καθαρά ορυκτολογικά συστήματα. Επίσης μετρήθηκαν οι δεσμευτικές ικανότητες τους ως συνάρτηση του pH με την τεχνική των ισοτοπικών διαλυμάτων. Αυτά τα ορυκτολογικά συστήματα θεωρούνται αντιπροσωπευτικά κύριων και δευτερευόντων ορυκτολογικών συστατικών εκρηξιγενών πετρωμάτων, καθώς και αυτών που συναντώνται εντός των διακλάσεων τους ως προϊόντα εξαλλοίωσης μετά από κυκλοφορία νερού. Σε γενικές γραμμές, οι δεσμευτικές ικανότητες των ανιόντων παρουσιάζονται χαμηλές (<0,1 meq/100gr) για όλα τα ορυκτολογικά συστήματα. Οι δεσμευτικές ικανότητες των κατιόντων, οι οποίες αυξάνουν με την άνοδο του pH, εμφανίζουν τιμές $\leq 0,1$ meq/100gr για τα ορυκτολογικά συστήματα που περιέχουν μη-πυριτικά ορυκτά. Στα περισσότερα από τα συστήματα με πυριτικά ορυκτά, με εξαίρεση τα φυλλοπυριτικά, οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 0,1-1 meq/100gr, ενώ με την παρουσία ορυκτών των αργίλων και μερικών ζεόλιθων εμφανίζουν τιμές μεταξύ ενώ 1-8 meq/100gr. Γενικά οι ροφητικές ικανότητες είναι πολύ μικρές, κάτι που μπορεί να εξηγηθεί από το μικρό ποσοστό των μικροπορόδων ορυκτών που περιέχονται στα μη καθαρά ορυκτολογικά συστήματα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά προγράμματα στερεών καταλοίπων υψηλής ραδιενέργειας, τα επικίνδυνα αυτά απόβλητα μπορεί να διατίθενται εντός σηράγγων βάθους που διανοίγονται εντός κατάλληλων γεωλογικών σχηματισμών, μεταξύ των οποίων συμπεριλαμβάνονται και τα πυριγενή πετρώματα (κρυσταλλικές μάζες). Οι συνηθέστεροι τρόποι διαφυγής, από τον υπόγειο χώρο ταφής (repository) προς τη βιόσφαιρα μπορεί να λαμβάνει χώρα διαμέσου ανοικτών διακλάσεων (δευτερογενές πορώδες), όπου αποταμιεύεται και διακινείται εύκολα το υπόγειο νερό. Η κατακράτηση αυτών των ραδιονουκλιδίων, από τις εκτιθέμενες στο νερό επιφάνειες ορυκτών που εντοπίζονται εντός των διακλάσεων, δημιουργεί ένα τεράστιο γεωλογικό φράγμα προς τη βιόσφαιρα για πολλά ραδιονουκλίδια.

Τα ορυκτά στις διακλάσεις είναι συνήθως λίγο διαφορετικά από αυτά που συναντώνται εντός της κύριας μάζας του πετρώματος. Για τα πυριγενή, όπως ο γρανίτης, τα κύρια ορυκτά που συνθέτουν το πέτρωμα είναι ο χαλαζίας, οι άστριοι, οι μαρμαρυγίες και οι αμφίβολοι, ενώ στα βασικά πυριγενή, όπως ο βασάλτης κάνουν την εμφάνισή τους επίσης πυρόξενοι και ολιβίνης (Hurlbut 1966).

Επί της ουσίας, τρεις κατηγορίες ορυκτών απαντώνται στις διακλάσεις:

- Προϊόντα αποσάθρωσης και μετασχηματισμού των κύριων συστατικών της κρυσταλλικής μάζας.
- Προϊόντα μεταμορφικά και υδροθερμικά.
- Ιζήματα από υδατικά διαλύματα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Προκειμένου να επιτευχθεί μια ποσοτική περιγραφή της ανάσχεσης ή της διαφυγής των ραδιονουκλιδίων, είναι απαραίτητο να περιγραφούν αναλυτικά οι χημικές ιδιότητες που επικρατούν κατά τη μεταφορά τους στο σύστημα βράχου – υπόγειο νερό.

Οι μετρήσεις στα ορυκτά πραγματοποιήθηκαν στο Κέντρο Πυρηνικών Ερευνών (SCK/CEN) της πόλης Μοί του βορείου Βελγίου και αφορούσε σε μια σειρά από πειράματα στο Εργαστήριο Γεωτεχνολογίας και στο ύπαιθρο (νότιο Βέλγιο), όπως:

- Χαρακτηρισμός των ορυκτών των διακλάσεων.
- Απορρόφηση των ραδιονουκλιδίων από τα ορυκτά των διακλάσεων και τα ορυκτά του πετρώματος.
- Διάχυση των ραδιονουκλιδίων, διαμέσου των επιφανειών επικάλυψης των διακλάσεων, στην υποκείμενη βραχομάζα.
- Μετανάστευση των ραδιονουκλιδίων σε φυσικές διακλάσεις.

Στην εργασία αυτή γίνεται προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας και των δεσμευτικών ικανοτήτων (ανιόντων και κατιόντων) για κοινά ορυκτά διακλάσεων, καθώς επίσης και για μερικά από τα δευτερεύοντα ορυκτά, όπως επίσης και για κύρια συστατικά των πυριγενών πετρωμάτων. Η δημιουργία βάσης δεδομένων θα οδηγήσει σε περαιτέρω προβληματισμό και ανάλυση της παρατηρούμενης απορρόφησης των ραδιονουκλιδίων και της μεταναστευτικής τους συμπεριφοράς διαμέσου των συστημάτων διακλάσεων.

2 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Επιλέγηκαν αντιπροσωπευτικά ορυκτά των κρυσταλλικών πετρωμάτων για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειάς τους, καθώς και για τη μελέτη σε ευρύτερο επίπεδο των ροφητικών ικανοτήτων τους. Πρόκειται για τα παρακάτω ορυκτολογικά συστήματα αποτελούμενα από μη καθαρά ορυκτά, τα οποία εμφανίζονται με μικρές διαφορές στην κοκκομετρία τους:

- Κύρια ορυκτά δόμησης των πετρωμάτων.
- Πιστοποιημένα ορυκτά εντός διακλάσεων από καρότα γεωτρήσεων.
- Άλλα συνήθη δευτερεύοντα ορυκτά.

Επίσης μερικά συνήθη ορυκτά:

- Τα οποία περιλαμβάνουν μικρές ποσότητες από ακτινίδια και λανθανίδια
- Αντιπροσώπους και από τις έξι κύριες κατηγορίες των πυριτικών.

Τα επιλεγέντα ορυκτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 1, όπου γίνεται και ο διαχωρισμός τους σε μικροπορώδη και μη-μικροπορώδη (Misaelides et al. 1993, Godelitsas et al. 2003).

Καλά χαρακτηρισμένα δείγματα κονιοροποιήθηκαν και κοσκινίστηκαν. Τα κλάσματα μεγέθους από 0,044 έως 0,063 mm αφού πλύθηκαν και υπέστησαν απαλό στέγνωμα στους 105° C (εκτός από μερικά ορυκτά των αργίλων) χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας και της δεσμευτικής ικανότητας.

3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

3.1 Ειδικές επιφάνειες

Οι ειδικές επιφάνειες υπολογίστηκαν με τη μέθοδο της αιθυλικής αλκοόλης (E.G.) (Dyal and Hendrick 1950, Bower and Goertzen 1959, McNeal 1964). Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Τα ξηρά δείγματα βάρους από 100-1000 mgf διαβρέχτηκαν με αιθυλική αλκοόλη και ακολούθησε εξισορρόπησης τους εντός ενός υγραντήρα υπό κενό ο οποίος περιείχε άνυδρο διαλύτη χλωριούχου ασβεστίου-αιθυλικής αλκοόλης μέχρι σταθεροποίησης του βάρους τους. Το υπολειπόμενο στρώμα αιθυλικής αλκοόλης πάνω στους κόκκους του ορυκτού παρουσίασε ένα ομοιόμορφο πάχος και η συνολική επιφάνεια υπολογίστηκε από τη διαφορά βάρους του μη επεξεργασμένου δείγματος και αυτού που είχε εκτεθεί στην αιθυλική αλκοόλη. Τα σχετικά λάθη παρουσίασαν μεγάλες τιμές· εμφανίζεται ένα ελάχιστο σφάλμα της τάξης του 10-20 % για τιμές κάτω από 5 m²/gr και το οποίο μειώνεται κάτω του 5-10 % για υψηλότερες τιμές.

Οι επιφάνειες προσδιορίστηκαν επίσης με τη μέθοδο BET (Brunauer et al. 1938). Το σχετικό σφάλμα σε αυτές τις μετρήσεις ανήλθε τουλάχιστον στο 10-15 %.

3.2 Δεσμευτικές ικανότητες

Οι ικανότητες ανταλλαγής ανιόντων και κατιόντων καθορίστηκαν για τα ορυκτά ως συναρτήσεις του pH. Χρησιμοποιήθηκε η ισοτοπική τεχνική της αραίωσης των Francis and Grigal (1971) κάνοντας χρήση ιχνηθετών όπως το ⁸²Br με χρόνο ημιζωής 35 h και το ²²Na με χρόνο ημιζωής 2.6 y για τον κορεσμό των δειγμάτων των ορυκτών με Na⁺ και Br⁻ αντιστοίχως. Ένας ελάχιστος αριθμός

δειγμάτων (τρία έως τέσσερα) εκτέθηκε σε ένα μαρκαρισμένο υψηλής συγκέντρωσης διάλυμα NaBr (0,5 M ή υψηλότερης) γνωστής ιοντικής ισχύος και διαφόρων τιμών pH. Τα ορυκτά κορέσθηκαν σε Na⁺ και Br⁻ (συνολικός χρόνος επαφής: 96 ώρες) και κατόπιν υποβλήθηκαν σε μετρήσεις pH. Με τη βοήθεια φυγοκέντρωσης απομακρύνθηκε η υδάτινη φάση και το στερεό υπόλειμμα καθαρίστηκε επιμελώς με μεθανόλη (5 φορές) για την απομάκρυνση κάθε ίχνους NaBr. Κατόπιν προσδιορίστηκε η συνολική ποσότητα των ισotόπων ⁸²Br και ²²Na που παρέμειναν πάνω στις στερεές επιφάνειες, καθώς και η ποσότητα μόνο του ²²Na μετά από έξι εβδομάδες φύλαξης και διατήρησής του, όταν όλο το ισotόπο ⁸²Br είχε σχεδόν τελείως μεταστοιχειωθεί. Τέλος οι ποσότητες των ανταλλάξιμων ιόντων Br⁻ και Na⁺ υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των γνωστών ειδικών ενεργοτήτων.

Πίνακας 1. Επιλεγέντα μη καθαρά ορυκτολογικά συστήματα για τη μελέτη των δεσμευτικών ικανοτήτων τους και τον προσδιορισμό των ειδικών επιφανειών τους.

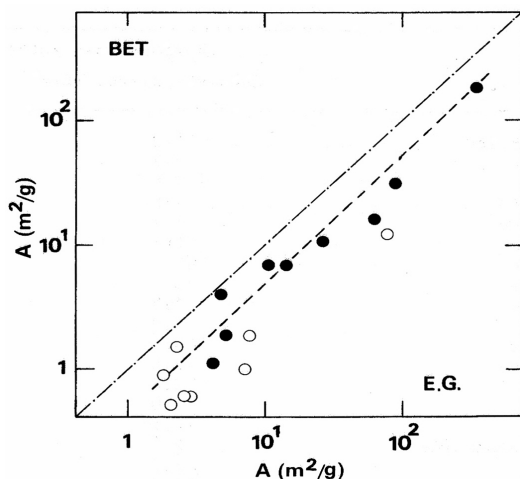
Τάξη	Ονομασία	Ταξινόμηση	Ειδική επιφάνεια (m ² /gr) E.G.	BET	
1. Σουλφίδια	Γαληνίτης	MM			
	Σφαλερίτης	MM			
	Χαλκοπυρίτης	MM	7,2	1,0	
	Μαγνητοπυρίτης	MM			
	Κιναβαρίτης	MM	7,7	1,9	
2. Οξειδία	Σιδηροπυρίτης	MM	7,0	-	
	Κορούνδιο	MM	2,1	0,5	
	Υδροξειδία	Αιματίτης	MM	1,8	0,9
		Πυρολουσίτης	M		
		Μαγνητίτης	MM	2,1	1,5
3. Αλογονίδια	Λειμονίτης/ Γκαιτίτης	M	80	13	
	Ανθρακικά	Μ	13	-	
	Φθορίτης	MM	1,6	-	
	Ασβεστίτης	MM	2,9	0,6	
	Θειικά	MM	4,0	-	
4. Πυριτικά	Φωσφορικά	MM	3,8	-	
		Απατίτης	MM	2,8	0,6
	α, νεσοπυριτικά	Ολιβίνης	MM	5,0	2,0
		Γρανάτης/ Αλμανδίνης	MM	2,1	-
		Ζιρκόνιο	MM	4,1	-
	β, σοροπυριτικά	Τιτανίτης	MM	3,3	-
		Επίδοτο	MM	4,2	-
	γ, κυκλοπυριτικά	Βήρυλλος	MM		
		δ, ινοπυριτικά	Αυγίτης	MM	6,3
	ε, φυλλοπυριτικά	Κεροστίλβη	MM	4,6	4,3
		Ατταπουλγκίτης ¹	M	34	190
		Σερπεντίνης	M	61	15,7
		Καολινίτης ¹	M	27	11
		Αλλοϋσίτης ¹	M	93	32
		Μοντμοριλλονίτης ¹	M	800	-
Παλυγορσκήτης		M			
Μοσχοβίτης		M	11	7,2	
Βιοτίτης		M	14	7,0	
Χλωρίτης		M	24	-	
στ, τεκτοπυριτικά	Πρενίτης	M			
	Χαλαζίας	MM	2,8	0,3	
	Μικροκλινής	MM	4,2	1,1	
	Αλβίτης	MM	2,9	-	
	Ανορθίτης/ Μπιτοβνίτης	MM	3,1	-	
	Ανάκιομο	M			
	Στιλβίτης	M			
	Λωμονίτης	M			

¹: Μη κοσκινισμένο υλικό, MM = μη-μικροπορώδη, M = μικροπορώδη.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Οι υπολογισθείσες τιμές των ειδικών επιφανειών αφορούν σε 32 ορυκτά του Πίνακα 1. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν με την μέθοδο E.G. θα μπορούσαν ίσως να είναι αντιπροσωπευτικές των διαθέσιμων επιφανειών για διεργασίες ρόφησης με συστατικά διαλυμένα στο νερό τα οποία έρχονται σε επαφή με στερεές επιφάνειες.

Οι επιφάνειες που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο E.G. παρουσίασαν τιμές μεγαλύτερες από αυτές που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο BET (βλ. Σχήμα 1). Η συσχέτιση μεταξύ των E.G.-BET επιφανειών είναι αποδεκτή, αν αναλογιστεί κανείς τα σχετικά σφάλματα των μετρήσεων.



Σχήμα 1. Συσχέτιση μεταξύ των ειδικών επιφανειών (A) που υπολογίζονται με την μέθοδο BET και τη μέθοδο της αιθυλικής αλκοόλης (E.G). Οι λευκές κουκίδες αφορούν σε μη καθαρά συστήματα μη πυριτικών ορυκτών, ενώ οι μαύρες σε πυριτικά.

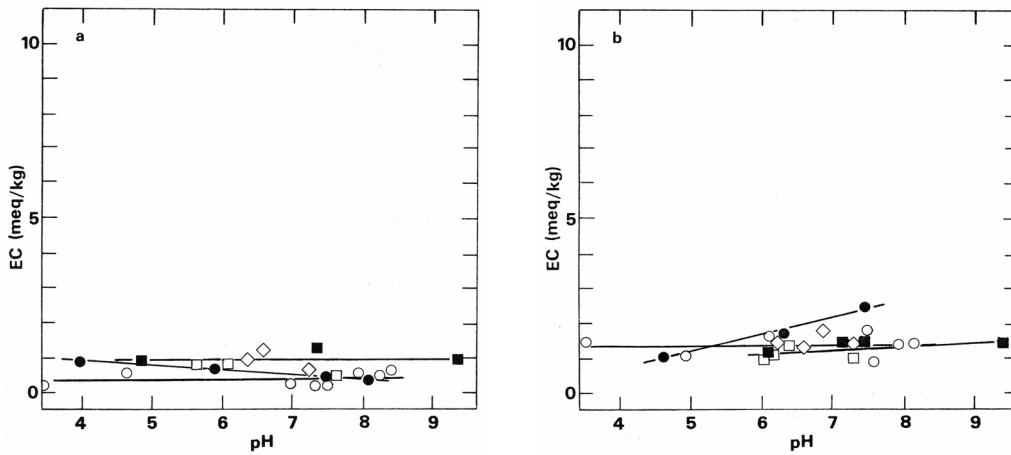
Οι μετρηθείσες δεσμευτικές ικανότητες ιόντων (E.C) [κατιόντων CEC (**συγκράτηση**) και ανιόντων AEC] παρουσιάζονται στα Σχήματα 2 έως 10 και εκτίθενται σε περίληψη στον Πίνακα 2. Η AEC παρουσιάζεται γενικά χαμηλή τόσο για τα μη - πυριτικά όσο και για τα πυριτικά ορυκτά και σπάνια ξεπερνά το 0,1 meq/100gr. Εξαιρέση αποτελούν ο λειμονίτης και ο πυρολουσίτης από τα οξειδία/υδροξειδία και μερικά από τα πυριτικά, όπως ο ολιβίνης, το ζirkόνιο, ο μοσχοβίτης, ο ατταπουλγκίτης, ο μπιτοβνίτης και ο λωμοντίτης τα οποία εμφανίζουν τιμές γύρω ή ελαφρά πάνω από 0,1 meq/100gr. Υψηλές τιμές (πάνω από 1 meq/100gr) παρουσίασαν μερικοί ζεόλιθοι (ανάλκιμος και ειδικά ο σιλιβίτης), καθώς και ο παλιγκορσκήτης και περιστασιακά ο λειμονίτης (δεν αναφέρονται στον Πίνακα 2). Η AEC μειώνεται ελαφρά με την άνοδο του pH.

Η CEC είναι σε γενικές γραμμές χαμηλή για τα μη πυριτικά όπως τα αλογονούχα, τα θειούχα και τα φωσφορικά (<0,1 meq/100gr) και συνήθως αρκετά υψηλότερη, αλλά όχι σημαντικά (περίπου 0.1 meq/100gr) για τα οξειδία. Εξαιρέση αποτελούν ο λειμονίτης και ο πυρολουσίτης (επιφανειακές επιδράσεις).

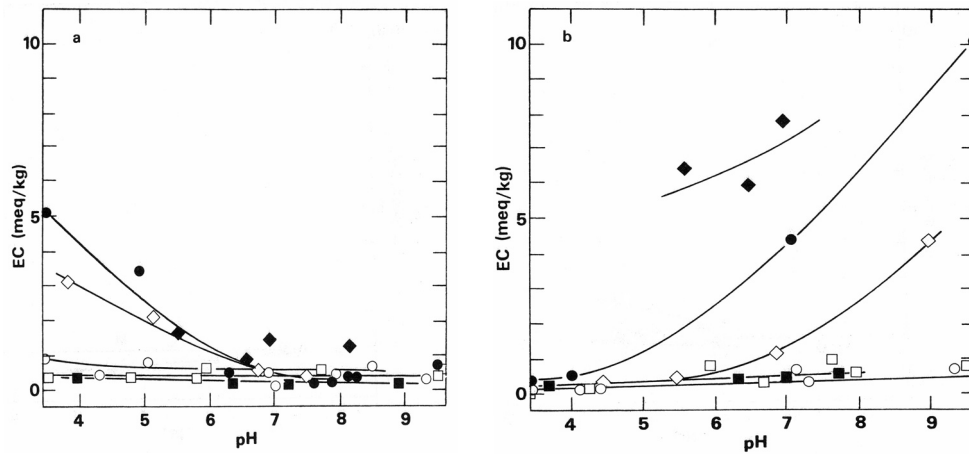
Τα περισσότερα από τα πυριτικά, με εξαίρεση τα φυλλοπυριτικά και τους ζεόλιθους παρουσιάζουν CEC σε ένα εύρος μεταξύ 0,1-1 meq/100gr. Για τα φυλλοπυριτικά και τους ζεόλιθους οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 2-5 meq/100gr (π.χ. ατταπουλγκίτης, καολινίτης, αλλουσίτης, μοσχοβίτης, βιοτίτης, χλωρίτης και λωμοντίτης) με εξαίρεση τον μοντμοριλλονίτη, τον ανάλκιμο και τον σιλιβίτη, όπου οι τιμές ανέρχονται σε μερικές δεκάδες meq/100gr.

Η CEC επιδεικνύει μια απόλυτη εξάρτηση από το pH, αν αναλογιστεί κανείς το φορτίο των επιφανειών των ορυκτών σαν συνάρτηση του pH.

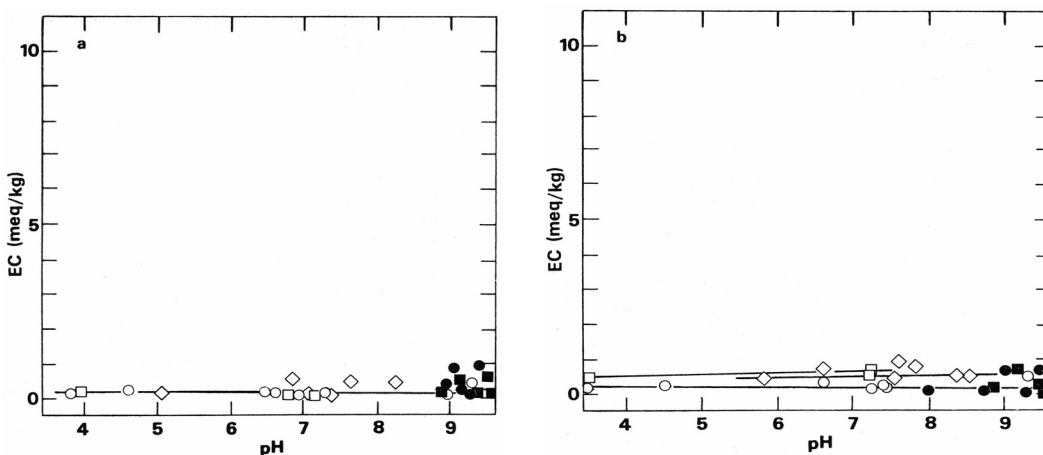
Συμπερασματικά, μια υποβάθμιση και αποσάθρωση, π.χ. των αστρίων σε ορυκτά των αργίλων μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της CEC ακόμα και μέχρι 150 φορές περισσότερο. Είναι φανερό ότι η σύσταση των ορυκτών των αργίλων επιφέρει μεγάλες επιδράσεις στις συγκεντρώσεις των κατιόντων στο νερό που έρχεται σε επαφή με τις αργίλους (H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^+ , Ca^+) όταν επέλθει δεσμευτική ισορροπία. Αυτή πιθανά να είναι και η αιτία του ότι τα στοιχεία αυτά εμφανίζουν παραπλήσιες συγκεντρώσεις σε βαθιά υπόγεια νερά ανεξάρτητα υδρολιθολογικού σχηματισμού.



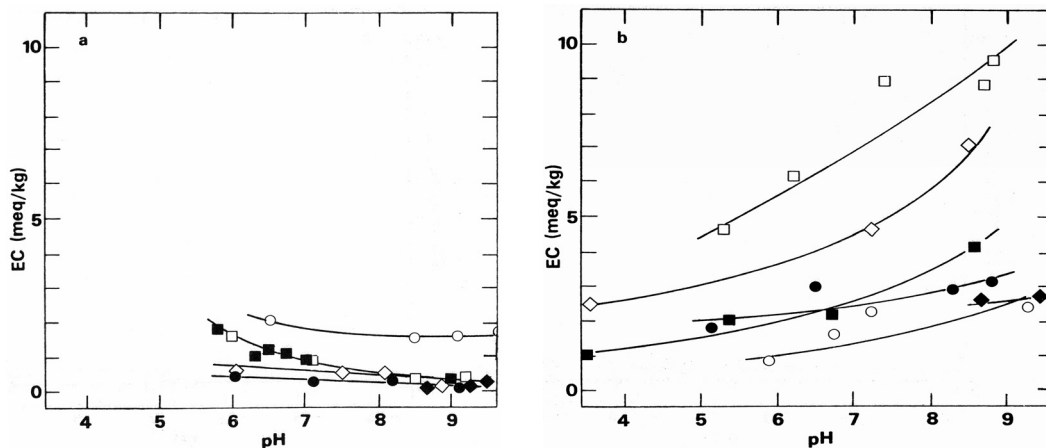
Σχήμα 2. Ικανότητα συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα σουλφιδίων. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα). ■ γαληνίτης, ◇ σφαλερίτης, ● χαλκοπυρίτης, □ σιδηροπυρίτης, ○ μαγνητοπυρίτης



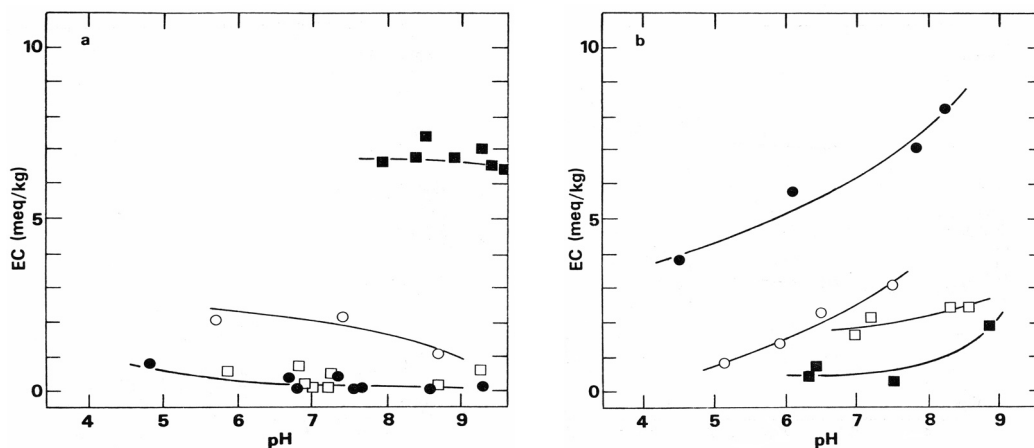
Σχήμα 3. Ικανότητα συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα οξειδίων και υδροξειδίων. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα). ■ κορούνδιο, ◇ γυψίτης, ● λειμονίτης, □ αιματίτης, ○ μαγνητίτης, ◆ πυρολουσίτης



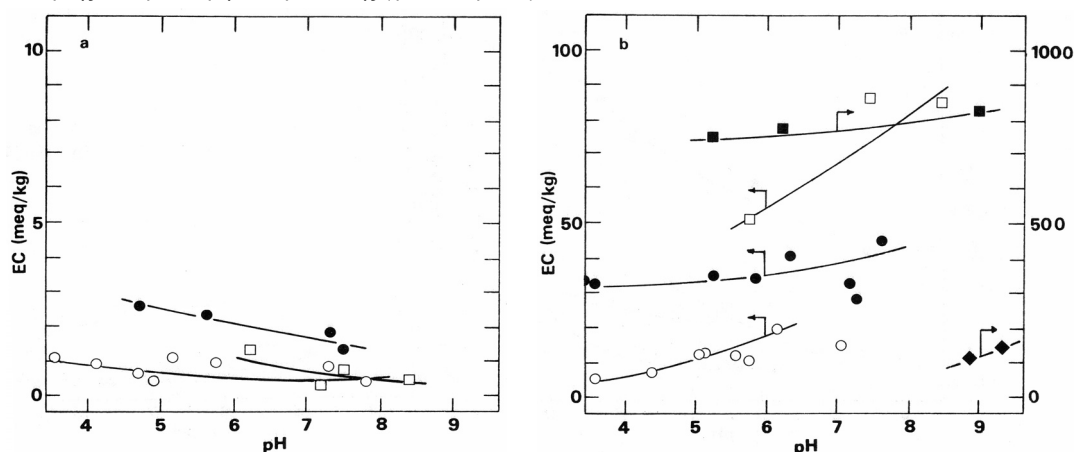
Σχήμα 4. Ικανότητες συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα αλογονιδίων, ανθρακικών, θειικών και φωσφορικών. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα). ○ φθορίτης, ■ ασβεσίτης, ● δολομίτης, □ ανυδρίτης, ◇ απατίτης



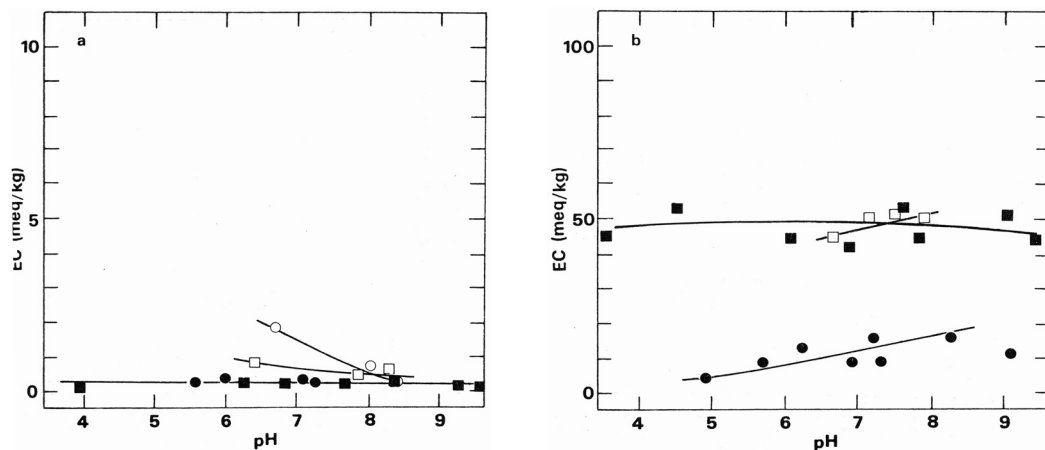
Σχήμα 5. Ικανότητες συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα νέσο- και σοροπυρρικών ορυκτών. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα και η αναντιστοιχία μεταξύ των τιμών του σερπεντίνης και του αυγίτη οφείλεται στην διαφορετική κοκκομετρία των υλικών). ○ ολιβίνης, ● αλμάνδινης, ■ ζirkόνιο, □ πιανίτης, ◇ επίδοτο, ◆ πρενίτης (φυλλοπυρρικό)



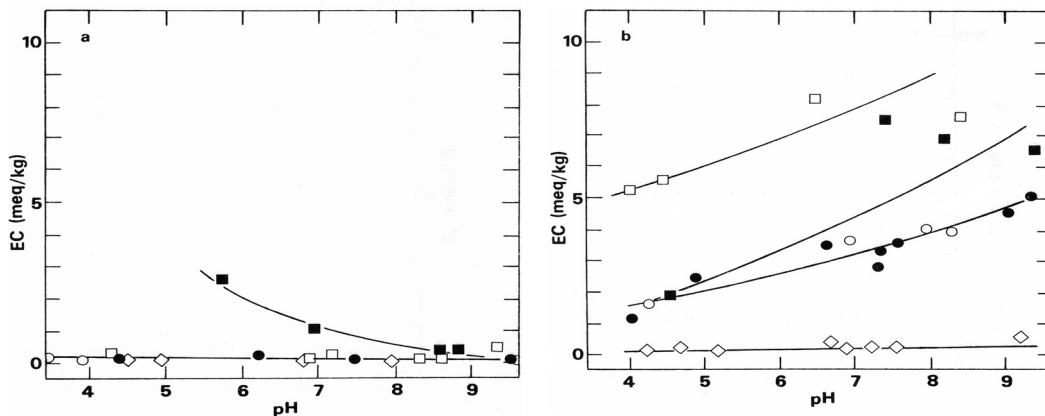
Σχήμα 6. Ικανότητες συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα κύκλο- και ινοπυρρικών ορυκτών. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα). ○ βήρυλλος, ● αυγίτης, □ κερροστίλβη, ■ σερπεντίνης (φυλλοπυρρικό)



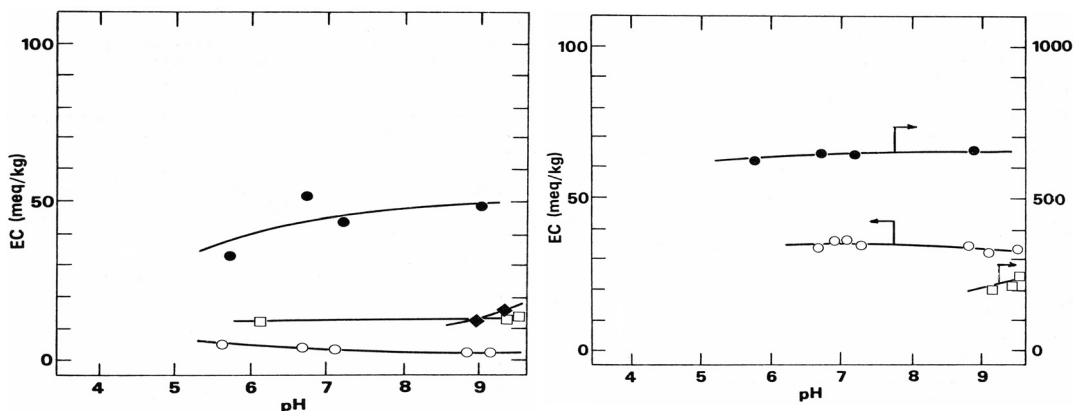
Σχήμα 7. Ικανότητες συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα φυλλοπυρρικών ορυκτών. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα. Τα βέλη υποδεικνύουν τον άξονα όπου αναγιγνώσκονται οι τιμές). ○ καολινίτης, □ ατταπουλγκίτης (ινοπυρρικό), ● αλλοούσιτης, ■ μοντμοριλλονίτης



Σχήμα 8. Ικανότητες συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα φυλλοπιριτικών ορυκτών. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα και η αναντιστοιχία μεταξύ των τιμών του σεργπεντίνη και του αυγίτη οφείλεται στην διαφορετική κοκκομετρία των υλικών). ○ μοντμοριλλονίτης, □ μοσχοβίτης, ● βιοτίτης, ■ χλωρίτης



Σχήμα 9. Ικανότητες συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα τεκτοπιριτικών ορυκτών. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα. Οι τιμές του μπιτοβνίτη είναι κοντά στην τυπική απόκλιση). ◇ χαλαζίας, ● μικροκλινής, ○ αλβίτης, ■ ανορθίτης, □ μπιτοβνίτης



Σχήμα 10. Ικανότητες συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα τεκτοπιριτικών ορυκτών. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα. Τα βέλη υποδεικνύουν τον άξονα όπου αναγιγνώσκονται οι τιμές). □ αναλκίτης, ● στίλβιτης, ○ λωμοντίτης, ◆ παλιγορσοκίτης (φυλλοπιριτικό)

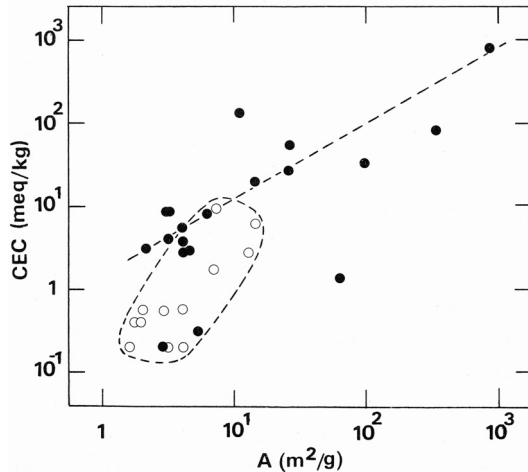
Πίνακας 2. Ικανότητες κατιοανταλλαγής σε τιμές pH = 5 και pH = 8.

Μη καθαρά Ορυκτολογικά συστήματα	AEC (meq/100gr)		CEC (meq/100gr)	
	pH = 5	pH = 8	pH = 5	pH = 8
Γαληνίτης	0,1	0,1	0,09	0,11
Σφαλερίτης	-	0,05	0,03	0,14
Χαλκοπυρίτης	0,07	0,03	0,1	0,26
Μαγνητοπυρίτης	0,09	0,04	0,08	0,15
Σιδηροπυρίτης	0,02	0,02	0,13	0,15
Κορούνδιο	0,04	0,03	0,02	0,04
Αιματίτης	0,03	0,04	0,02	0,05
Πυρολουσίτης	0,2	0,15	0,5	0,8
Μαγνητίτης	0,08	0,05	0,02	0,04
Λειμονίτης	0,35	0,07	0,1	0,63
Φθορίτης	0,01	0,01	0,02	0,02
Ασβεστίτης	-	0,01	-	0,02
Δολομίτης	-	0,01	-	0,02
Ανυδρίτης	0,01	0,01	0,05	0,08
Απατίτης	0,01	0,01	0,04	0,05
Ολιβίνης	0,23	0,17	0,08	0,18
Ζιρκόνιο	0,23	0,06	0,15	0,35
Επίδοτο	0,07	0,04	0,28	0,6
Βήρυλλος	0,25	0,18	0,08	0,45
Αυγίτης	0,02	0,02	0,4	0,8
Κεροσίλβη	0,02	0,01	0,18	0,25
Ατταπουλγκίτης	0,15	0,05	4,5	8,5
Σερπεντίνης	-	0,68	0,04	0,1
Καολινίτης	0,08	0,06	0,9	2,8
Αλλοϋσίτης	0,25	0,15	3,2	4,5
Μοντμοριλλονίτης	-	0,07	70	80
Παλιγορσκήτης	-	1	-	8
Μοσχοβίτης	0,1	0,06	-	5,2
Βιοτίτης	0,04	0,03	0,6	1,7
Χλωρίτης	0,03	0,03	5	5
Πρενίτης	-	0,03	-	2,5
Χαλαζίας	0,01	0,01	0,01	0,02
Μικροκλινής	0,02	0,01	0,18	0,37
Αλβίτης	0,02	0,01	0,18	0,37
Ανορθίτης	0,3	0,05	0,22	0,5
Μπιτοβνίτης	0,03	0,02	0,6	0,9
Ανάγκιμο	1,2	1,2	-	18
Σπιλβίτης	3	4,5	63	64
Λωμονίτης	0,3	0,3	3,5	3,5

Για πολλά από τα πυριτικά ορυκτά υπήρξε καλός συντελεστής συσχέτισης μεταξύ CEC και ειδικής επιφάνειας (βλ. Σχήμα 11), καθώς επίσης και για μικρό αριθμό μη – πυριτικών. Επίσης, οι μετρήσεις έδειξαν ότι υπάρχουν σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ της ρόφησης των ραδιονουκλιδίων και της ειδικής επιφάνειας και/ή των δεσμευτικών ικανοτήτων, όπως έχει συζητηθεί και από τον Allard et al. (1982). Οι σχέσεις αυτές μπορούν να περιγραφούν περιληπτικά ως εξής:

- Στα μη-μικροπορώδη ορυκτά στην επιφάνεια των κρυστάλλων μπορούν να ροφηθούν απειροελάχιστες ποσότητες (σε σχέση με τα μακροπορώδη) μετάλλων και ραδιονουκλιδίων. Στην περίπτωση αυτή η ρόφηση δεν αντιστοιχεί σε αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής. Οι διάφορες διεργασίες ρόφησης βαρέων μετάλλων και ραδιονουκλιδίων σε ορυκτά από υδατικά διαλύματα μπορούν να αποδοθούν στην απορρόφηση, στην προσρόφηση και στην επιφανειακή καθίζηση.
- Η ρόφηση γενικά αυξάνει αυξάνοντας την διαθέσιμη ιοντοαλλαγή για μη-υδρολυόμενα σφαιρικά κατιόντα όπως το Cs^+ και το Sr^{+2} σε μικρό βαθμό επίσης μπορεί να συμπεριληφθούν και το Am^{+3} (για χαμηλά pH), καθώς και είδη όπως το NpO^+_{2} .

- Υφίσταται μόνο μια ποιοτική συσχέτιση (ή καμία συσχέτιση) μεταξύ ρόφησης και ικανότητας ανταλλαγής για υδρολυόμενα ή σύμπλοκα ιόντα (π.χ. Am^{+3} για ενδιάμεσα pH· U^{+6} για ενδιάμεσα pH παρουσία ανθρακικών).
- Υπάρχει συνήθως μια χαμηλή συσχέτιση μεταξύ ρόφησης και ειδικής επιφάνειας για υδρολυόμενα κατιόντα και υψηλότερη συσχέτιση για ιοντικά είδη (π.χ. I^-).



Σχήμα 11. Συσχέτιση μεταξύ της ικανότητας κατιοανταλλαγής (CEC) και της ειδικής επιφάνειας (A). ○ Μη καθαρά συστήματα μη πυριτικών ορυκτών, ● Μη καθαρά συστήματα πυριτικών ορυκτών

Η παρουσία προϊόντων αποσάθρωσης για υψηλές τιμές CEC εντός διακλάσεων με νερό, εξασκεί μεγάλη επίπτωση στις σχέσεις μεταξύ Na-K-Mg-Ca, καθώς και επάνω στο pH σε βαθιά υπόγεια νερά. Οι αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής αναμένεται να είναι πολύ ταχύτερες από ότι οι αντιδράσεις απελευθέρωσης ιόντων από διαδικασίες προοδευτικής αποσάθρωσης. Αντιδράσεις τέτοιου είδους ρυθμίζονται από την διάχυση των αντιδρώντων συστατικών (H^+), καθώς και από τα τελικά προϊόντα διαμέσου μια συμπαγούς στρώσης, η οποία όμως αναπτύσσει πορώδες και είναι κορεσμένη με νερό.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μερικά γενικά συμπεράσματα είναι τα ακόλουθα:

- Η ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων είναι χαμηλή για τα περισσότερα από τα μελετηθέντα ορυκτολογικά συστήματα και μειώνεται με το pH. Τιμές πάνω από 0,1 meq/100gr παρατηρήθηκαν μόνο για τον λειμονίτη (επιφανειακή καθίζηση) και μερικούς ζεόλιθους.
- Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων είναι χαμηλή για όλα τα μη – πυριτικά ορυκτά και μόνο περιστασιακά παρουσιάζεται υψηλότερη από 0,1 meq/100gr, π.χ. στα οξείδια και τα σουλφίδια. Ελαφρώς υψηλότερες τιμές εμφανίζονται για τα περισσότερα από τα πυριτικά, ενώ ιδιαίτερα υψηλές τιμές εμφανίζουν τα αργιλικά ορυκτά, όπως επίσης και οι ζεόλιθοι (π.χ. τιμή μέχρι και 80 meq/100gr για το μοντμοριλλονίτη).
- Η αποσάθρωση και αποσύνθεση των ορυκτών που δομούν τα πετρώματα γενικά δίνει προϊόντα με εξαιρετικά αυξημένη CEC.
- Οι ικανότητες ιοντοανταλλαγής επηρεάζουν πολύ και σημαντικά την ρόφηση συγκεκριμένων ορυκτών που ανθίστανται στην υδρόλυση.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Allard B., Larson S. A., Albinsson Y., Tullborg E.-L., Karlsson M., Andersson A. & Torstenfelt B. 1982. Minerals and Precipitates in Fractures and their Effects on the Retention of Radionuclides in Crystalline Rocks.

- Workshop on Near-Field Phenomena in Geologic Repositories for Radioactive Waste, Seattle 1981, OECD/NEA, Paris, p. 93.
- Bower C.A. & Goertzen J.O. 1959. Surface Area of Soils and Clays by Equilibrium Ethylene Glycol Method. *Soil Sci.*, Vol. 87, 289.
- Brunauer S., Emmett P.H. & Teller R. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. of Am. Chem. Soc.*, Vol. 60, 309.
- Dyal R.S. & Hendrick S.B. 1950. Surface Area of Soils and Equilibrium Ethylene Method. *Soil Sci.*, Vol. 69, 421.
- Francis C.W. & Grigal D.F. 1971. A rapid and simple procedure using Sr^{85} for determining cation exchange capacities of soils and clays. *Soil Sci.*, Vol. 112, 17.
- Godelitsas A., Charistos D., Tsipsis C., Misaelides P., Filippidis A. & Schindler M. 2003. Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethyldithiocarbamate) on the surface of HEU-type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 69 – 77.
- Hurlbut C.S. 1996. *Danas Manual of Mineralogy*. John Wiley and Sons Inc., New York.
- Misaelides P., Godelitsas A., Haristos D., Noli F., Filippidis A. & Sikalidis C. 1993. Determination of heavy metal uptake by the sodium form of heulandite using radiochemical techniques. *Geologica Carpathica – Ser. Clays*, 44(2), 115 – 119.
- McNeal B.L. 1964. Effect of Exchangeable Cations on Glycol Retention by Clay Minerals. *Soil Sci.*, Vol. 97, 96.

ABSTRACT

ION EXCHANGE CAPACITIES AND SURFACE AREAS OF NON PURE MINERALOGICAL SYSTEMS AND COMMON FRACTURE FILLING MATERIALS OF IGNEOUS ROCKS

Mimides T. and Stavropoulos D.

Faculty of Water Resources Management, Department of Natural Resources Development and Agricultural Engineering, Agricultural University of Athens, 118 55 Athens, lhyd2mit@aua.gr

Surface area ratios have been determined by the ethylene glycol method and the BET-method for some 30-35 non pure mineralogical systems. Also, an- and cation exchange capacities vs pH have been measured by an isotopic dilution technique. These mineralogical systems are representative of major components and common accessory minerals, including fracture minerals of crystalline rocks as products of alteration. Generally, the anion exchange capacities are low (<0.1 meq/100gr) for all the minerals. The cation exchange capacities, which increase with pH, are ≤ 1 meq/100gr for the non-silicates. Most of the silicates, except the phyllosilicates, range from 0.1-1 meq/100gr, while clay minerals (e.g. montmorillonite) and some of the zeolites (e.g. stilbite) range from 1 up to 80 meq/100gr.