



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΩΝ

ΚΟΚΚΙΝΑΚΗ ΑΜΑΛΙΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δρ. ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

Δρ. ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Δρ. ΨΥΛΛΑΚΗ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

ΧΑΝΙΑ
ΙΟΥΛΙΟΣ 2005

Ευχαριστίες

Για την διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Νικολαΐδη Νικόλαο για την πολύτιμη βοήθεια του για την εκπόνηση της, την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, καθ' όλη την διάρκεια των τελευταίων ετών.

Ευχαριστώ επίσης τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κα. Ψυλλάκη Ελευθερία και τον κ. Καλογεράκη Νικόλαο για την βοήθεια στο εργαστηριακό κομμάτι της διπλωματικής αυτής καθώς και για την αξιολόγησή της.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω επίσης στην Τυροβολά Κωσταντίνα για την διάθεση των πολλών και δύσκολων εργαστηριακών ωρών για την διεξαγωγή των πειραμάτων, για την ψυχική και ηθική υποστήριξη που μου προσέφερε και για την άψογη συνεργασία την οποία είχαμε σε όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Ευχαριστώ ακόμη τους καλλιεργητές της περιοχής μελέτης, για την συνεργασία τους ως προς την λήψη εδαφικών δειγμάτων από τα θερμοκήπια και τον γεωπόνο Πλατάνου κ. Ανουσάκη Χαράλαμπο.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση από βαρέα μέταλλα είναι από τα πλέον συνηθισμένα φαινόμενα σε εδάφη τα οποία καλλιεργούνται εντατικά και για μεγάλες χρονικές περιόδους. Μία τέτοια περίπτωση αποτελούν και τα Φαλάσαρνα, μία από τις πιο γνωστές παραλίες της Κρήτης. Παρά το γεγονός ότι πρόκειται για περιοχή με ιδιαίτερο τουριστικό ενδιαφέρον, η εντατική και συνεχώς αυξανόμενη θερμοκηπιακή καλλιέργεια κηπευτικών με την ανάλογη χρήση λιπασμάτων και φυτοπροστατευτικών, προκαλεί έντονη περιβαλλοντική όχληση. Μεταξύ των πολλών σκευασμάτων που χρησιμοποιούνται, βρίσκονται και αυτά που έχουν ως κύριο συστατικό τους τον χαλκό, και βρίσκουν εφαρμογή στην καταπολέμηση μυκητολογικών ασθενειών.

Ο χαλκός, είναι ένα από τα πλέον τοξικά βαρέα μέταλλα, ιδιαίτερα σε κάποια είδη της υδρόβιας ζωής. Τα όρια τοξικότητας είναι ιδιαίτερα χαμηλά, της τάξης των 5ppb, καθιστώντας έτσι προβληματική έστω και μικρή απόρριψη χαλκού σε υδάτινο περιβάλλον. Ακόμα όμως και για τον άνθρωπο, η λήψη μεγάλων συγκεντρώσεων χαλκού μπορεί να αποφέρει αρκετές δυσλειτουργίες στην υγεία. Το ενδεχόμενο αυτό αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό για τους ανθρώπους αυτούς που εφαρμόζουν μυκητοκτόνα σε καλλιέργειες. Όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία, το δισθενές ιόν του χαλκού σε υδάτινο περιβάλλον, βρίσκεται στις περισσότερες περιπτώσεις σε συμπλοκοποιημένη μορφή. Επίσης στο χώμα, προσροφάται σε μεγάλο ποσοστό και με ισχυρές δυνάμεις από το οργανικό υλικό, τα οξείδια των μετάλλων και τα αργιλικά ορυκτά, καθιστώντας έτσι δύσκολη την εκρόφησή του από αυτό, και την μετάβασή του στην υδατική φάση. Οι διεργασίες αυτές στις οποίες υπόκειται, καθώς και τα χαρακτηριστικά του εκάστοτε συστήματος (οξύτητα, αλατότητα, σύσταση κτλ), επηρεάζουν την βιοδιαθεσιμότητά και άρα την τοξικότητά του, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις τοξικό είναι μόνο το ελεύθερο δισθενές ιόν του χαλκού.

Σκοπός της μελέτης που έγινε, ήταν αρχικά ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του χαλκού σε εδαφικά δείγματα από θερμοκήπια στα Φαλάσαρνα και έλεγχος της χωρικής μεταβλητότητας του χαλκού. Διαπιστώθηκε αφενός μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων (15-5000mg/kg), αφετέρου ότι μεγάλο ποσοστό των δειγμάτων υπερβαίνουν το ανώτερο επιτρεπόμενο όριο συγκέντρωσης χαλκού στο έδαφος.

Στη συνέχεια, ακολούθησε η μελέτη εκρόφησης του χαλκού από το χώμα, και διαπιστώθηκε, ότι από χώμα με αρχική συγκέντρωση 5000 mg/kg, η μέγιστη εκροφούμενη συγκέντρωση χαλκού είναι τα 12ppb σε pH=7.5, γεγονός που αποδεικνύει ότι η εκρόφηση λαμβάνει χώρα σε πολύ μικρό ποσοστό στις συγκεκριμένες συνθήκες. Από το πείραμα ισορροπίας διαπιστώθηκε, ότι σε μικρότερα pH ο χαλκός εκροφάται σε μεγαλύτερο ποσοστό, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από την μετέπειτα μοντελοποίηση της εκρόφησης του χαλκού λόγω συμπλοκοποίησης σε οξείδια των μετάλλων και οργανικά. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι τα κριτήρια ποιότητας πόσιμου νερού δεν υπερβαίνονται σε καμία περίπτωση, υπάρχει όμως σοβαρό ενδεχόμενο υπέρβασης των κριτηρίων για την υδρόβια ζωή. Παρά το γεγονός ότι η εκροφούμενη μορφή του χαλκού δεν είναι απαραίτητα τοξική, κρίνεται απαραίτητη η συχνή δειγματοληψία σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα για έλεγχο ποιότητας των υδάτων.

Τέλος διενεργήθηκε μελέτη της ικανότητας προσρόφησης του χαλκού στο χώμα, όπου διαπιστώθηκε ότι λαμβάνει χώρα ταχεία και σε μεγάλο ποσοστό προσρόφηση. Συγκεκριμένα, κάνοντας κινητική μελέτη, είδαμε ότι μέσα σε 70 ώρες, η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα μειώνεται κατά 94%. Από το πείραμα ισορροπίας επιβεβαιώθηκε ότι η αύξηση του pH, αυξάνει την προσρόφηση. Στο πείραμα αυτό διαπιστώθηκε επίσης, ότι σε μεγάλες αρχικές συγκεντρώσεις χαλκού στο διάλυμα, ο κύριος μηχανισμός μείωσης της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα είναι η κατακρήμνιση, ενώ η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Η μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων έγινε ικανοποιητικά μέσω της μαθηματικής περιγραφής της ισόθερμης BET, αφού διαπιστώθηκε ότι τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης αδυνατούν να τα προσομοιάσουν. Καταλήγουμε λοιπόν στο ότι η προσρόφηση και η κατακρήμνιση είναι οι βασικοί παράγοντες ελάττωσης της κινητικότητας του χαλκού στο έδαφος, διεργασίες ιδιαίτερα ευνοούμενες σε αλκαλικά εδάφη. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό λόγω του ότι για τον ελληνικό χώρο, η συνηθέστερη περίπτωση είναι τα ασβεστολιθικά εδάφη.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ	12
2. ΧΑΛΚΟΣ	16
2.1. ΓΕΝΙΚΑ	16
2.2. ΧΡΗΣΕΙΣ	17
2.3. ΠΗΓΕΣ	19
2.4. ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	19
2.5. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	22
2.5.1. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	23
2.5.2. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΟ ΝΕΡΟ	23
2.5.3. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΟ ΈΔΑΦΟΣ	24
2.6. ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΚΑΙ ΟΙΚΟΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑ	28
2.7. ΌΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ	29
2.7.1. ΔΙΕΘΝΗΣ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ	29
2.7.2. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ	30
2.8. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ	31
2.8.1. ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ	31
2.8.2. ΑΡΝΗΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	31
3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΟ ΥΛΙΚΟ	33
3.1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΕΔΑΦΗ	33
3.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	35
3.2.1. ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ	35
3.2.2. ΕΝΕΡΓΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ	35
3.2.3. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ	36
3.2.4. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΦΟΡΤΙΟ	37
3.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	41
3.3.1. ΓΕΝΙΚΑ	41
3.3.2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	42
3.3.3. Η ΕΙΔΙΚΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ	45
3.3.4. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	46
3.3.4.1. ΜΟΝΤΕΛΟ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ	48
3.3.4.2. ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR	49
3.3.4.3. ΙΣΟΘΕΡΜΗ FREUNDLICH	50
3.3.4.4. ΙΣΟΘΕΡΜΗ BET	51
3.4. ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ	53
3.4.1. ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ	53
3.4.2. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟ pH - ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ	54
3.4.2.1. ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΗΣ ΔΙΑΧΥΤΗΣ ΣΤΟΙΒΑΔΑΣ - DIFFUSE LAYER MODEL (DLM)	62
3.4.2.2. ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ - CONSTANT CAPACITANCE MODEL (CCM)	64
3.4.2.3. ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΡΙΠΛΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ - TRIPLE LAYER MODEL (TLP)	65
3.4.2.4. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗΣ	67
3.4.3. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ	68
3.4.3.1. ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ	68
3.4.3.2. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ	68
3.4.4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ Ύλη ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ	70
3.4.5. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ ΣΕ ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	70
3.4.6. ΕΚΡΟΦΗΣΗ	73
3.4.7. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΟΥΜΕΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	74

4. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ	76
4.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ - ΓΕΝΙΚΑ	76
4.2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	77
4.3. ΚΛΙΜΑΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	78
4.4. ΥΔΡΟΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	79
4.5. ΧΡΗΣΕΙΣ ΓΗΣ	80
4.6. ΚΥΡΙΕΣ ΦΟΡΤΙΣΕΙΣ	80
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	82
5.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	82
5.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	84
5.3. ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ - ΌΡΓΑΝΑ	85
5.3.1. ΠΕΧΑΜΕΤΡΟ	85
5.3.2. ΑΝΑΔΕΥΤΗΡΑΣ	85
5.3.3. ΖΥΓΑΡΙΑ	85
5.3.4. ΑΝΟΔΙΚΗ ΑΝΑΔΙΑΛΥΤΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ - TRACE DETECT NANO BAND EXPLORER	86
5.3.5. ΧΩΝΕΥΣΗ	92
5.3.5.1. ΣΥΣΤΗΜΑ MICROWAVE 3000	92
5.3.5.2. ΜΕΘΟΔΟΣ 3051 EPA	94
5.3.5.3. ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΧΩΝΕΥΣΗΣ	94
5.4. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	96
5.4.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΕΔΑΦΟΥΣ	96
5.4.1.1. ΥΓΡΑΣΙΑ	96
5.4.1.2. pH	96
5.4.1.3. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	97
5.4.1.4. CHN (CARBON HYDROGEN NITROGEN ANALYSIS)	97
5.4.1.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ	98
5.4.2. ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ	99
5.4.2.1. 1 ^η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗΣ	99
5.4.2.2. 2 ^η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗΣ	100
5.4.3. QUALITY ASSURANCE/QUALITY CONTROL	100
5.4.4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	102
5.4.5. ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ (LEACHING) ΤΥΠΟΥ BATCH	102
5.4.6. ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ (SORPTION) ΤΥΠΟΥ BATCH	103
5.4.7. EQUILIBRIUM ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ	104
5.4.8. EQUILIBRIUM ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	104
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	106
6.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΕΔΑΦΟΥΣ	106
6.1.1. ΥΓΡΑΣΙΑ	106
6.1.2. pH	106
6.1.3. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	107
6.1.4. CHN	108
6.1.5. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ	108
6.2. ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ - SOIL TITRATION	110
6.2.1. ΜΕΘΟΔΟΣ 1 ^η	110
6.2.2. ΜΕΘΟΔΟΣ 2 ^η	111
6.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ	112
6.4. ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ (LEACHING) ΤΥΠΟΥ BATCH	115
6.5. ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ (SORPTION) ΤΥΠΟΥ BATCH	116
6.5.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	116

6.5.2.	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	118
6.6.	EQUILIBRIUM ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ	121
6.7.	EQUILIBRIUM ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	122
6.8.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΣΗΣ	130
7.	ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ	132
7.1.	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	132
7.2.	ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΧΩΜΑ	132
7.2.1.	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ	132
7.2.2.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	134
7.3.	ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΧΩΜΑ ΣΤΟ ΜΙΝΕQL	136
7.3.1.	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ	136
7.3.2.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	137
7.3.2.1.	pH=6.5	137
7.3.2.2.	pH=7,5	138
7.3.2.3.	pH=8.5	139
7.3.3.	ΘΕΩΡΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΤΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ	140
7.4.	ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΒΕΤ	142
7.4.1.	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ	142
7.4.2.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	145
7.5.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΖΟΜΕΝΩΝ ΕΙΔΩΝ	152
8.	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	157
9.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	159
9.1.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	159
9.2.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ QA/QC	178
9.3.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II: ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ	179
10.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	186

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1: ΑΠΟΨΗ ΤΟΥ ΝΟΤΙΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ (ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2005).	12
ΕΙΚΟΝΑ 2: (Α) ΕΞΩΤΕΡΙΚΗ ΑΠΟΨΗ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ (Β) ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΑΠΟΨΗ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ	13
ΕΙΚΟΝΑ 3: ΧΡΗΣΕΙΣ ΧΑΛΚΟΥ ΤΟ 1960 ΚΑΙ ΤΟ 1997	17
ΕΙΚΟΝΑ 4: ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΤΟ 1988 (ΣΕ ΧΙΛΙΑΔΕΣ ΤΟΝΟΥΣ)	18
ΕΙΚΟΝΑ 5: ΧΑΛΚΟΣΩΛΗΝΕΣ	18
ΕΙΚΟΝΑ 6: ΜΥΚΗΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΣΘΕΝΕΙΕΣ ΤΟΜΑΤΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΩΝ ΟΠΟΙΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΧΑΛΚΟΥΧΑ ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΑ.	18
ΕΙΚΟΝΑ 7: ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΤΟΥ Cu^{+2} ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ pH ΚΑΙ ΤΗΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΥ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ (ΙΩΑΝΝΟΥ, 2001).	20
ΕΙΚΟΝΑ 8: ΟΙ ΚΥΡΙΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (MATTIGOD ET AL., 1981)	24
ΕΙΚΟΝΑ 9: Η ΣΧΕΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΜΕ ΤΙΣ ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΤΙΣ «ΚΑΤΑΒΟΘΡΕΣ» ΤΟΥ. (SOIL CHEMISTRY LECTURES, UN. OF CALIFORNIA AT DAVIS).	25
ΕΙΚΟΝΑ 10: ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΙΠΛΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ ΓΥΡΩ ΑΠΟ ΑΡΓΙΛΙΚΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ	34
ΕΙΚΟΝΑ 11: ΒΑΣΙΚΕΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΜΟΝΑΔΕΣ ΤΩΝ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ Α) ΠΥΡΙΤΙΚΟ ΤΕΤΡΑΕΔΡΟ Β) ΑΡΓΙΛΙΚΟ ΟΚΤΑΕΔΡΟ	35
ΕΙΚΟΝΑ 12: ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΓΙΑ ΜΟΝΟΣΘΕΝΗ ΚΑΙ ΔΙΣΘΕΝΗ ΙΟΝΤΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	36
ΕΙΚΟΝΑ 13: ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΕΞΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΓΙΑ ΜΟΝΟΣΘΕΝΗ ΚΑΙ ΔΙΣΘΕΝΗ ΙΟΝΤΑ	37
ΕΙΚΟΝΑ 14: ΤΥΠΟΙ ΘΕΣΕΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΚΟΚΚΩΔΕΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ ΧΩΜΑΤΟΣ	44
ΕΙΚΟΝΑ 15: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ (ΠΗΓΗ: METCALF & EDDY, 1987 (MODIFIED))	45
ΕΙΚΟΝΑ 16: ΤΥΠΟΙ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ (McCABE ET AL, 2003)	47
ΕΙΚΟΝΑ 17: ΟΙ ΤΕΣΣΕΡΙΣ ΚΥΡΙΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ (SPOSITO, 1984)	48
ΕΙΚΟΝΑ 18: ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (ΝΙΚΟΛΑΙΔΗΣ 2005)	53
ΕΙΚΟΝΑ 19: ΤΥΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	54
ΕΙΚΟΝΑ 20: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΝΕΡΟΥ.	55
ΕΙΚΟΝΑ 21: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ.	57
ΕΙΚΟΝΑ 22: ΤΟΜΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΕΝΟΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ. ΦΑΙΝΟΝΤΑΙ ΟΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ S, A, B ΚΑΙ D, ΣΤΙΣ ΟΠΟΙΕΣ ΥΠΑΡΧΟΥΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΥΔΡΟΞΥΛΟΜΑΔΕΣ, ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ, ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΕΞΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ Η ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΣΤΗΝ ΔΙΑΧΥΤΗ ΣΤΙΒΑΔΑ (STUMM, 1992).	57
ΕΙΚΟΝΑ 23: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ, ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΣΤΗΝ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΣΤΕΡΕΟΥ-ΥΓΡΟΥ (STUMM AND MORGAN, 1984).	58
ΕΙΚΟΝΑ 24: ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕ ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΑ (STUMM AND MORGAN, 1984).	61
ΕΙΚΟΝΑ 25: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΣΗΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΗΣ ΔΙΑΧΥΤΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ (SPARKS, 1995))	63
ΕΙΚΟΝΑ 26: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΣΗΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (LANGMUIR, 1997)	65
ΕΙΚΟΝΑ 27: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΣΗΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΡΙΠΛΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ (SPARKS, 1995)	66
ΕΙΚΟΝΑ 28: ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ (SPARKS, 1995).	71
ΕΙΚΟΝΑ 29: ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΙΟΝΤΩΝ ΣΕ ΟΞΕΙΔΙΑ ΣΕ ΣΤΑΘΕΡΟ pH (STUMM, 1992, MODIFIED).	72
ΕΙΚΟΝΑ 30: ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΠΡΟΣΟΦΗΣΗΣ ΣΕ HFO ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ GENERALIZED TWO LAYER MODEL (GTLM), ΤΟΥ EXTENDED GTLM (ΘΕΩΡΕΙ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΥΔΡΟΛΥΣΗ) ΚΑΙ ΜΕ ΜΟΝΤΕΛΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ (SPM). (ΚΑΡΘΗΚΕΥΑΝ ET AL., 1999)	73
ΕΙΚΟΝΑ 31: : ΠΑΝΟΡΑΜΙΚΗ ΑΠΟΨΗ ΤΗΣ ΑΚΤΗΣ ΤΩΝ ΦΑΛΑΣΑΡΝΩΝ	76
ΕΙΚΟΝΑ 32: ΑΕΡΟΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ ΤΗΣ ΠΑΡΑΛΙΑΣ ΦΑΛΑΣΑΡΝΑ	76
ΕΙΚΟΝΑ 33: ΑΠΟΣΠΑΣΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΥ ΧΑΡΤΗ ΝΟΜΟΥ ΧΑΝΙΩΝ (ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ, 1996)	77
ΕΙΚΟΝΑ 34: ΕΞΩΤΕΡΙΚΗ ΑΠΟΨΗ ΣΕΙΡΑΣ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΩΝ	81
ΕΙΚΟΝΑ 35: ΠΟΛΛΑΠΛΑ ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΛΗΨΗ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	82

ΕΙΚΟΝΑ 36: ΦΟΡΗΤΟ pH/mV/ORP/TEMPERATURE METER, ORION, ΜΟΝΤΕΛΟ 250A	85
ΕΙΚΟΝΑ 37: ΑΝΑΔΕΥΤΗΡΑΣ	85
ΕΙΚΟΝΑ 38: ΨΗΦΙΑΚΗ ΖΥΓΑΡΙΑ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ	86
ΕΙΚΟΝΑ 39: NANO BAND EXPLORER TRACE DETECT	86
ΕΙΚΟΝΑ 40: ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΙΡΙΔΙΟΥ ΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	88
ΕΙΚΟΝΑ 41: ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ (BUFFERING PADS ΚΑΙ ALUMINA GRIT)	90
ΕΙΚΟΝΑ 42: ΈΝΔΕΙΞΗ NANO BAND ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΜΕ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟ ΓΙΑ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ 5 ΚΑΙ 120 SEC ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ.	91
ΕΙΚΟΝΑ 43: ΜΟΡΦΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑ.	92
ΕΙΚΟΝΑ 44: MULTI WAVE 3000 - MICROWAVE SAMPLE PREPARATION PLATFORM SYSTEM	92
ΕΙΚΟΝΑ 45: ΤΑ VESSEL ΚΑΙ Ο ΑΙΣΘΗΤΗΡΑΣ ΤΟΥ MICROWAVE 3000	93
ΕΙΚΟΝΑ 46: ΤΑ VESSEL ΜΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΟ VESSEL ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΜΕ ΤΟΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑ, ΤΟΠΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΜΕΣΑ ΣΤΟ ΡΟΤΟΡΑ.	93
ΕΙΚΟΝΑ 47: ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΙΕΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΣΤΟ MICROWAVE 3000.	93
ΕΙΚΟΝΑ 48: ΤΥΠΙΚΗ ΕΙΚΟΝΑ ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕ XRD	98
ΕΙΚΟΝΑ 49: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ XRD ΓΙΑ ΤΟ ΔΕΙΓΜΑ D1	109
ΕΙΚΟΝΑ 50: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ XRD ΓΙΑ ΤΟ ΔΕΙΓΜΑ D4	109
ΕΙΚΟΝΑ 51: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΓΙΑ $C_T=10^{-2}$ M (STUMM AND MORGAN, 1981)	156

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

ΓΡΑΦΗΜΑ 1: ΜΕΣΗ ΜΗΝΙΑΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	78
ΓΡΑΦΗΜΑ 2: ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΠΟΛΥΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	79
ΓΡΑΦΗΜΑ 3: ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΒΡΟΧΟΠΤΩΣΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	79
ΓΡΑΦΗΜΑ 4: ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ D1 ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΟΞΕΟΣ	110
ΓΡΑΦΗΜΑ 5: ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ D4 ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΟΞΕΟΣ	110
ΓΡΑΦΗΜΑ 6: ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ D1 ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΒΑΣΗΣ	111
ΓΡΑΦΗΜΑ 7: ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ D4 ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΒΑΣΗΣ	112
ΓΡΑΦΗΜΑ 8: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΓΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΑ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	113
ΓΡΑΦΗΜΑ 9: ΣΧΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ ΜΕ ΑΠΟΣΤΑΣΗ ΑΠΟ ΡΙΖΑ ΦΥΤΟΥ	114
ΓΡΑΦΗΜΑ 10: ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΝΑ ΕΥΡΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΧΑΛΚΟΥ	114
ΓΡΑΦΗΜΑ 11: ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ (LEACHING) ΧΑΛΚΟΥ	115
ΓΡΑΦΗΜΑ 12: ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ (SORPTION) ΧΑΛΚΟΥ	116
ΓΡΑΦΗΜΑ 13: ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΙΝΗΤΙΚΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ.	117
ΓΡΑΦΗΜΑ 14: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΕΚΘΕΤΙΚΗΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ.	118
ΓΡΑΦΗΜΑ 15: Έλεγχος R^2	119
ΓΡΑΦΗΜΑ 16: ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ	121
ΓΡΑΦΗΜΑ 17: ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ STEADY STATE	122
ΓΡΑΦΗΜΑ 18: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ ΓΙΑ pH=6.5	123
ΓΡΑΦΗΜΑ 19: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΙΣΟΘΕΡΜΗ FREUNDLICH (pH=6.5)	124
ΓΡΑΦΗΜΑ 20: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ FREUNDLICH ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ (pH=6.5).	124
ΓΡΑΦΗΜΑ 21: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR	125
ΓΡΑΦΗΜΑ 22: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ ΓΙΑ pH=7.5	126
ΓΡΑΦΗΜΑ 23: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΙΣΟΘΕΡΜΗ FREUNDLICH pH=7.5	126
ΓΡΑΦΗΜΑ 24: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ FREUNDLICH ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ pH=7.5	127
ΓΡΑΦΗΜΑ 25: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR pH=7.5	127
ΓΡΑΦΗΜΑ 26: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ ΓΙΑ pH=8.5	128
ΓΡΑΦΗΜΑ 27: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΙΣΟΘΕΡΜΗ FREUNDLICH	128
ΓΡΑΦΗΜΑ 28: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ FREUNDLICH ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	129
ΓΡΑΦΗΜΑ 29: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR	129
ΓΡΑΦΗΜΑ 30: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΣΗΣ ΛΟΓΩ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ pH	131
ΓΡΑΦΗΜΑ 31: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΣΗΣ ΛΟΓΩ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ pH	131
ΓΡΑΦΗΜΑ 32: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΟ $MINEQL^+$	135
ΓΡΑΦΗΜΑ 33: ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ R^2 ΤΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ.	136
ΓΡΑΦΗΜΑ 34: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ pH=6.5 ΑΠΟ ΤΟ $MINEQL^+$	138
ΓΡΑΦΗΜΑ 35: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ pH=7.5 ΑΠΟ ΤΟ $MINEQL^+$	139
ΓΡΑΦΗΜΑ 36: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ pH=8.5 ΑΠΟ ΤΟ $MINEQL^+$	140
ΓΡΑΦΗΜΑ 37: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ pH=8.5 ΑΠΟ ΤΟ $MINEQL^+$ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ.	141
ΓΡΑΦΗΜΑ 38: ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ BET ΓΙΑ pH=6,5	146
ΓΡΑΦΗΜΑ 39: ΙΣΟΘΕΡΜΗ BET ΓΙΑ pH=6,5	146
ΓΡΑΦΗΜΑ 40: ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ BET ΓΙΑ pH=7,5	147
ΓΡΑΦΗΜΑ 41: ΙΣΟΘΕΡΜΗ BET ΓΙΑ pH=7,5	148
ΓΡΑΦΗΜΑ 42: ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ BET ΓΙΑ pH=8,5	148
ΓΡΑΦΗΜΑ 43: ΙΣΟΘΕΡΜΗ BET ΓΙΑ pH=8,5	149
ΓΡΑΦΗΜΑ 44: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΕΣ ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ BET ΓΙΑ pH=6.5, 7.5 ΚΑΙ 8.5.	150
ΓΡΑΦΗΜΑ 45: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΚΟΡΕΣΜΟΥ C_s (BET ISOTHERM) ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ pH	150
ΓΡΑΦΗΜΑ 46: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ B (BET ISOTHERM) ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ pH	151
ΓΡΑΦΗΜΑ 47: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ B (BET ISOTHERM) ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ pH	151
ΓΡΑΦΗΜΑ 48: ΓΡΑΦΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΥΡΕΣΗ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΑΛΛΑΓΗΣ ΚΥΡΤΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ - pH=6.5	152
ΓΡΑΦΗΜΑ 49: ΓΡΑΦΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΥΡΕΣΗ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΑΛΛΑΓΗΣ ΚΥΡΤΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ - pH=7.5	153
ΓΡΑΦΗΜΑ 50: ΓΡΑΦΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΥΡΕΣΗ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΑΛΛΑΓΗΣ ΚΥΡΤΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ - pH=8.5	153
ΓΡΑΦΗΜΑ 51: ΛΟΓΑΡΙΘΜΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ pC-pH ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ $CuOH_{2(s)}$	154

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΑΛΚΟΥ	20
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΔΥΝΑΤΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΠΡΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ ΤΟΝ ΧΑΛΚΟ	21
ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΤΑ ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ	21
ΠΙΝΑΚΑΣ 4: ΣΕΙΡΑ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΤΕΣΣΕΡΙΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΦΥΤΩΝ (LANGMUIR, 1997)	29
ΠΙΝΑΚΑΣ 5: POINT OF ZERO CHARGE ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ (SPARKS, 1995)	39
ΠΙΝΑΚΑΣ 6: ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΔΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (STUMM, 1992)	43
ΠΙΝΑΚΑΣ 7: ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗΣ	61
ΠΙΝΑΚΑΣ 8: ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΕΙΣΟΔΟΥ ΣΤΑ ΜΟΝΤΕΛΑ DLM, CCM ΚΑΙ TLM ΓΙΑ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ MINEQL ⁺	67
ΠΙΝΑΚΑΣ 9: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΧΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ	83
ΠΙΝΑΚΑΣ 10: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΟΥ ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΟΥ ΣΤΙΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ	83
ΠΙΝΑΚΑΣ 11: ΥΓΡΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	106
ΠΙΝΑΚΑΣ 12: pH ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	107
ΠΙΝΑΚΑΣ 13: ΞΗΡΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΠΟΡΩΔΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	108
ΠΙΝΑΚΑΣ 14: ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ	108
ΠΙΝΑΚΑΣ 15: ΠΟΣΟΣΤΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ	108
ΠΙΝΑΚΑΣ 16: ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ χ^2 ΓΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	120
ΠΙΝΑΚΑΣ 17: ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΣΗΣ	130
ΠΙΝΑΚΑΣ 18: ΕΠΙΛΕΓΟΜΕΝΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΓΙΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ/ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΣΤΟ MINEQL ⁺	133
ΠΙΝΑΚΑΣ 19: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ TRIPLE LAYER MODEL ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ	134
ΠΙΝΑΚΑΣ 20: ΤΕΛΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ	134
ΠΙΝΑΚΑΣ 21: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ RMSE ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ	135
ΠΙΝΑΚΑΣ 22: ΤΕΛΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (pH=6.5)	137
ΠΙΝΑΚΑΣ 23: ΤΕΛΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (pH=7.5)	139
ΠΙΝΑΚΑΣ 24: ΤΕΛΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (pH=8.5)	140
ΠΙΝΑΚΑΣ 25: ΤΕΛΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (pH=6.5) ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ	141
ΠΙΝΑΚΑΣ 26: ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ - ΜΟΝΤΕΛΟ FALEY ET AL (1985)	143

1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Τα Φαλάσαρνα είναι μία από τις πιο πολυποίκιλες ακτές της Κρήτης, καθώς συνδυάζει μία επιμήκη ακτή, έναν εκτεταμένο κάμπο και βουνοπλαγιές με ήπιες κλίσεις. Έχει χαρακτηριστεί σαν περιοχή ιδιαίτερου φυσικού κάλους και εντάσσεται στο πρόγραμμα Natura 2000. Εκτός όμως από το τουριστικό ενδιαφέρον που παρουσιάζει σαν περιοχή, η εντατική και αυξανόμενη θερμοκηπιακή καλλιέργεια ντομάτας τα τελευταία 20 χρόνια, έχει αυξήσει και το περιβαλλοντικό ενδιαφέρον, λόγω της πολυετούς εφαρμογής λιπασμάτων και φυτοπροστατευτικών.



Εικόνα 1: Άποψη του νότιου τμήματος της περιοχής μελέτης (Απρίλιος 2005).

Η συνεχής κατασκευή καινούριων θερμοκηπίων στην περιοχή, αλλάζει με ταχείς ρυθμούς την μορφή της, παρόλο που η περιοχή εντάσσεται στο πρόγραμμα Natura 2000. Ενδεικτική είναι η πυκνότητα των θερμοκηπίων, η οποία φαίνεται στην παραπάνω φωτογραφία. Πέρα όμως από την αισθητική όχληση που προκαλούν τα θερμοκήπια, η κύρια ανησυχία αφορά την εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών και των λιπασμάτων, η οποία όπως είναι λογικό, αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση των καλλιεργειών. Η κύρια ανησυχία έγκειται τόσο στις συγκεντρώσεις στο χώμα με το οποίο έρχονται σε επαφή οι αγρότες, όσο και στις συγκεντρώσεις των συστατικών των λιπασμάτων και των φυτοπροστατευτικών οι οποίες εκχειλίζονται από το χώμα και μέσω των εδαφικών σχηματισμών καταλήγουν στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα της περιοχής.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, θα εξεταστούν οι πιθανότητες σοβαρών ή μη επιπτώσεων λόγω της εφαρμογής χαλκούχων μυκητοκτόνων, μέσω της μελέτης της κατανομής και της κινητικότητας του χαλκού στο έδαφος.



(a)



(b)

Εικόνα 2: (a) Εξωτερική άποψη θερμοκηπίου (b) Εσωτερική άποψη θερμοκηπίου

Για την διερεύνηση της συσχέτισης της αγροτικής δραστηριότητας με την ρύπανση των νερών από βαρέα μέταλλα, είναι πολύ σημαντικό να γίνει κατανοητή η μεταφορά και η κινητικότητα του χαλκού από τα γεωργικά εδάφη στο υδατικό σύστημα, τομέας ο οποίος έχει σε πολλές περιπτώσεις συγκεντρώσει το επιστημονικό ενδιαφέρον (Aldrich et al. 2002; McBride, 1981; Lee et al., 2004; Cavallaro et al, 1984).

Ο χαλκός είναι ένα από τα πλέον τοξικά βαρέα μέταλλα, ιδιαίτερα στην υδρόβια ζωή. Αν και τα όρια ποιότητας για το πόσιμο νερό είναι σχετικά υψηλά (1ppm), τα όρια ποιότητας του υδάτινου περιβάλλοντος (aquatic criteria) είναι τα 5ppb, (EPA, 1986). Ακόμα όμως και για τον άνθρωπο, έχει δειχθεί ότι η ενασχόληση με την καλλιέργεια και η χρήση χαλκούχων μυκητοκτόνων έχει γίνει αιτία για δηλητηριάσεις. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις

ο χαλκός μπορεί να προκαλέσει πολλές δυσλειτουργίες στην ανθρώπινη υγεία όπως αναιμία, γαστρεντερική καταπόνηση, ζημιά στα νεφρά και το συκώτι κ.α. (Davis, 1987; Burch, 1975).

Η κατανόηση της χημικής κατανομής του χαλκού σε ένα διάλυμα είναι απαραίτητη για την εκτίμηση της τοξικότητας και της κινητικότητάς του στο έδαφος. Επιπλέον, οι επιπτώσεις που μπορεί να έχει ο χαλκός τόσο στον άνθρωπο όσο και στην υδρόβια ζωή, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την μορφή και την συγκέντρωση στην οποία βρίσκεται αυτός. Συγκεκριμένα, ο χαλκός λόγω της μεγάλης τάσης που έχει να σχηματίζει σύμπλοκα, είναι τοξικός και βιοδιαθέσιμος σε πολύ λίγες από τις ελεύθερες μορφές του στο υδάτινο περιβάλλον (Boulanger and Nikolaidis, 2002; Νικολαΐδης, 2005). Οι κυριότερες διεργασίες που επηρεάζουν την κατανομή και κινητικότητά του στο έδαφος είναι η προσρόφηση και η εκρόφηση από το ίδιο το εδαφικό υλικό ή τα συστατικά του, διεργασίες που έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό (Flogeac et al., 2004). Σύμφωνα με τις μελέτες αυτές, ο χαλκός προσροφάται σε πολύ μεγάλο ποσοστό τόσο στα οξείδια των μετάλλων όσο και στο οργανικό υλικό, με αποτέλεσμα να ακινητοποιείται στα πρώτα 15 εκατοστά του εδάφους και εκροφάται σε πολύ μικρό ποσοστό σε ουδέτερα pH. Η σύσταση των εδαφών, η οξύτητά τους, η εφαρμοζόμενη ποσότητα χαλκού και ο ρυθμός έκπλυσης του εδάφους, είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τόσο την προσρόφηση του χαλκού στο χώμα όσο και την εκρόφησης του από αυτό (Calmano et al, 1993; Samanidou et al., 1990).

Υπάρχουν δύο τύποι εδαφικών συστατικών που συμμετέχουν στις διεργασίες προσρόφησης/ εκρόφησης του χαλκού στα εδάφη: τα σταθερού φορτίου και τα μεταβλητού φορτίου. Σταθερού φορτίου ορυκτά όπως ο μοντμοριλονίτης έχουν σταθερό αρνητικό φορτίο σαν αποτέλεσμα της ανταλλαγής ιόντων κατά τον σχηματισμό του. Μεταβλητού φορτίου ορυκτά θεωρούνται τα οξείδια του σιδήρου, μαγνησίου και του αργιλίου που μπορούν να έχουν επιφάνεια φορτισμένη θετικά ή αρνητικά ανάλογα με το pH (Yu et al, 2002). Η συνολική επίδραση της προσρόφησης και της εκρόφησης του χαλκού εξαρτάται από την περιεκτικότητα του χώματος σε αυτού του είδους τα συστατικά. Επίσης, τα οξείδια των μετάλλων έχουν υψηλή ικανότητα συμπλοκοποίησης του χαλκού καθώς σχηματίζονται σύμπλοκα εσωτερικής επιφανείας (Bertsch and Seaman, 1999). Συνεπώς, η προσρόφηση του χαλκού στα εδάφη εξαρτάται έντονα από το pH (McBride, 1981, Wang et al., 1995). Από την άλλη πλευρά, το οργανικό υλικό του εδάφους παρουσιάζει επίσης αυξημένη ικανότητα προσρόφησης του χαλκού σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Buffle, 1988). Σύμφωνα με τους Adediran and Kramer (1987), η προσροφητική ικανότητα για τον χαλκό ελαττώνεται με την εξής σειρά: οργανικό υλικό > οξείδια Fe, Al, Mn > αργιλικά ορυκτά. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι περισσότερες μελέτες έχουν γίνει σε αυτούσια προσροφητικά μέσα, πληροφορία η οποία δεν μπορεί να είναι άμεσα εφαρμόσιμη σε εδαφικά δείγματα τυχαίας σύστασης.

Στην εργασία αυτή, θα μελετηθούν οι διεργασίες προσρόφησης και εκρόφησης που επηρεάζουν την κινητικότητα του χαλκού, σε δείγματα τα οποία λήφθηκαν από θερμοκήπια της περιοχής των Φαλασάρνων. Συγκεκριμένα λήφθηκαν 13 δείγματα από θερμοκήπια από το βόρειο και δυτικό τμήμα της παραλίας, στα οποία το εφαρμοζόμενο μυκητοκτόνο είναι το KOCIDE®2000, το οποίο εφαρμόζεται με ψεκασμό και αραιωμένο (0.5kg/200L H₂O) και έχει περιεκτικότητα σε χαλκό 53,7%.

Η μελέτη αυτή θα γίνει σε τρία διαδοχικά στάδια:

- ⇒ Αρχικά θέλουμε να διαπιστώσουμε την χωρική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του χαλκού στο έδαφος της περιοχής. Για τον σκοπό αυτό, αρχικά γίνεται ο προσδιορισμός των φυσικών χαρακτηριστικών του κάθε δείγματος (πορώδες, πυκνότητα, υγρασία, pH, ορυκτολογική σύσταση) και στη συνέχεια προσδιορίζεται η ολική συγκέντρωση του χαλκού σε κάθε εδαφικό δείγμα.
- ⇒ Στη συνέχεια μας ενδιαφέρουν οι κύριες διεργασίες μεταβολής της συγκέντρωσης του χαλκού που λαμβάνουν χώρα σε μη ρυπασμένο έδαφος, και συγκεκριμένα η προσρόφησή του χαλκού σε αυτό. Για τον σκοπό αυτό, επιλέγουμε το εδαφικό δείγμα με την μικρότερη συγκέντρωση χαλκού (D4), όπως αυτή προέκυψε από το πρώτο στάδιο. Η μελέτη της προσρόφησης γίνεται αρχικά σε κινητικό επίπεδο, για την μελέτη της μεταβολής της συγκέντρωσης με τον χρόνο. Στη συνέχεια, αφού διαπιστωθεί ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας στο σύστημα, μελετάται η προσρόφηση συναρτήσει του pH και της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα. Από τα αποτελέσματα, μπορούμε να εκμαιεύσουμε χρήσιμα συμπεράσματα για τον ρόλο της προσρόφησης στην μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού στην υδατική φάση του εδάφους και μπορεί να γίνει ένας ενδεικτικός υπολογισμός του παράγοντα επιβράδυνσης λόγω προσρόφησης ανάλογα με τις συνθήκες οξύτητας και αρχικής συγκέντρωσης χαλκού. Μετά την διενέργεια του πειραματικού μέρους, ακολουθεί η μοντελοποίηση της προσρόφησης με χρήση του MINEQL⁺, αρχικά για την προσομοίωση των πειραματικών τιμών με την διενέργεια βαθμονόμησης του μοντέλου και στη συνέχεια για την πρόβλεψη της προσρόφησης σε επιπλέον συγκεντρώσεις ισορροπίας του χαλκού.
- ⇒ Τέλος, χρησιμοποιείται το χώμα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση χαλκού (D1), όπως αυτή προέκυψε από το πρώτο στάδιο, για την μελέτη της φυσικής εκρόφησης του χαλκού από ήδη ρυπασμένα με χαλκό εδάφη. Αρχικά, μελετάται η εκρόφηση του χαλκού από το χώμα στο υδατικό διάλυμα σε κινητικό επίπεδο, για την εκτίμηση του χρόνου στον οποίο επιτυγχάνεται η ισορροπία, και κατ' επέκταση της μέγιστης ποσότητας χαλκού που μπορεί να εκροφηθεί με φυσικό τρόπο από το έδαφος στο νερό και να αποτελέσει παράγοντα τοξικότητας για τους υδρόβιους οργανισμούς στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Στη συνέχεια, με την διενέργεια πειραμάτων ισορροπίας, εκτιμάται η εξάρτηση της μέγιστης ποσότητας χαλκού που εκροφάται, από το pH, με σκοπό την εξακρίβωση των ευνοϊκότερων συνθηκών οξύτητας για την ακινητοποίηση του χαλκού στο ανώτερο εδαφικό επίπεδο και την αποφυγή ρύπανσης των επιφανειακών υδάτων. Μετά την διενέργεια του πειραματικού μέρους, ακολουθεί η μοντελοποίηση της εκρόφησης με χρήση του MINEQL⁺, τόσο για την προσομοίωση των πειραματικών τιμών μέσω της βαθμονόμησης του μοντέλου όσο και για την πρόβλεψη της εκρόφησης και σε άλλες συνθήκες οξύτητας.

Από τα όλα τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα και τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης, γίνεται τελικά μία προσπάθεια εκτίμησης της επικινδυνότητας της εφαρμογής του χαλκού στα εδάφη της περιοχής, όσο αφορά τόσο την επίδραση στους ανθρώπους όσο και στην υδρόβια ζωή των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων της περιοχής.

2. ΧΑΛΚΟΣ

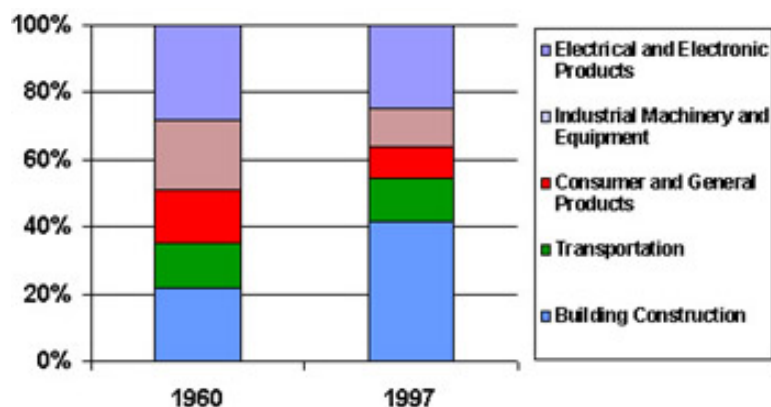
2.1. ΓΕΝΙΚΑ

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

Τα κριτήρια ποιότητας νερού, τίθενται βάσει των συγκεντρώσεων των διαλυμένων συστατικών στο νερό, και όχι με βάση δοκιμές που αφορούν την τοξικότητα. Αποτέλεσμα αυτού, ήταν σε αρκετές χώρες, όπως η Σουηδία και η Νορβηγία αλλά και στο San Francisco της Αμερικής, να μην επιτρέπεται σε μεγάλο βαθμό η χρήση υλικών τα οποία βασίζονται στο χαλκό, σε μια προσπάθεια να μειωθεί η τοξικότητα στα όμβρια των πόλεων, μειώνοντας την συγκέντρωση του χαλκού στις απορροές στο περιβάλλον. (Boulanger and Nikolaidis, 2002 (b)). Σύμφωνα όμως με το σκεπτικό αυτό, αγνοούνται όλες εκείνες οι φυσικοχημικές διαδικασίες και κυρίως η προσρόφηση και η συμπλοκοποίηση, που συντελούν στην μείωση της συγκέντρωσης των βιοδιαθέσιμων μορφών του χαλκού. Η παράλειψη αυτή επιβεβαιώθηκε όταν το Τμήμα Περιβαλλοντικής Προστασίας του Connecticut, για να εναρμονιστεί με τους νόμους και τα κριτήρια για την έκχυση βαρέων μετάλλων και αποβλήτων σε ποτάμια και ρέματα, έκανε κάποιες δοκιμές τοξικότητας σε ποτάμια, προκειμένου να διαπιστώσει αν υπάρχει ρύπανση και κατά πόσο επηρεάζει τα έμβια όντα, παρατήρησε ότι αν και οι εισαγόμενες συγκεντρώσεις είχαν υπερβεί τα κριτήρια ποιότητας του νερού, αυτό δεν είχε εμφανή επίδραση στους ζώντες μικροοργανισμούς. Το γεγονός αυτό, οφείλεται όπως έχει αποδειχθεί από πλήθος μελετών, στο ότι ο χαλκός στις περισσότερες περιπτώσεις βρίσκεται σε διάφορες συμπλοκοποιημένες μορφές, με ανόργανους και οργανικούς υποκαταστάτες, οι οποίες δεν είναι βιοδιαθέσιμες και έτσι δεν έχουν καμία επίδραση στους ζωντανούς οργανισμούς. Η συγκέντρωση του διαλυμένου άνθρακα (DOC), το pH και η σκληρότητα είναι κάποιοι από τους παράγοντες που ευθύνονται για την απουσία τοξικότητας ενώ η ολική ποσότητα χαλκού υπερβαίνει τα όρια. Όταν το DOC είναι μεγάλο, υπάρχουν οργανικοί υποκαταστάτες οι οποίοι συμπλοκοποιούνται με τον χαλκό, και μειώνουν έτσι την συγκέντρωση του ελεύθερου χαλκού. Επίσης σε pH μεγαλύτερο του 6, ο ελεύθερος χαλκός μετατρέπεται σε σταθερά σύμπλοκα (υδροξείδια του χαλκού), οπότε μειώνεται η συγκέντρωσή του σε βιοδιαθέσιμη μορφή. (Boulanger and Nikolaidis, 2002 (a)). Η τοξική μορφή του χαλκού είναι το ελεύθερο ιόν χαλκού Cu^{+2} , το οποίο και είναι βιοδιαθέσιμο. Κριτήριο τοξικότητας έχει χρησιμοποιηθεί σύμφωνα με την βιβλιογραφία το LC_{50} για το ασπόνδυλο *Daphnia pulex*, που παρουσιάζει ιδιαίτερη ευαισθησία στα βαρέα μέταλλα. (Boulanger and Nikolaidis, 2002 (b)).

2.2. ΧΡΗΣΕΙΣ

Ο μεταλλικός χαλκός και μείγματα του χαλκού χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο περισσότερο από 5000 χρόνια. Ίσως είναι το δεύτερο σημαντικότερο μέταλλο μετά τον σίδηρο, όσο αφορά την χρησιμότητά του στους ανθρώπους. Σύμφωνα με τον WHO (1998), 15 εκατομμύρια τόνοι χαλκού χρησιμοποιούνται ετησίως, ενώ περίπου το 1/3 της ποσότητας αυτής προέρχεται από ανακυκλωμένο χαλκό και το υπόλοιπο προέρχεται από τα ορυχεία. Περίπου 8,3 εκατομμύρια t Cu παράχθηκαν από ορυχεία το 1981 (Health Canada, 1992). Λόγω του συνδυασμού των διαφόρων ιδιοτήτων του (ανθεκτικότητα, ελαστικότητα, θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα), χρησιμοποιείται σε ποικιλία παραγωγικών δραστηριοτήτων, όπως η κατασκευή ηλεκτρικών καλωδίων και γενικότερα ηλεκτρικού εξοπλισμού (65% της παραγωγής χρησιμοποιείται για τον σκοπό αυτό), οι επιμεταλλώσεις, η παραγωγή κραμάτων (μπρούντζος, ορείχαλκος κτλ) και χημικών καταλυτών, αντιδιαβρωτικών χρωμάτων, χαλκούχων σκευών και μυκητοκτόνων. Ο χαλκός επίσης χρησιμοποιείται στις κατασκευές και στις στεγάσεις (χάλκινες οροφές). Οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής είναι ο τρίτος μεγαλύτερος παραγωγός χαλκού παγκοσμίως, καθώς παράγει περίπου το 19% της παγκόσμιας παραγωγής (CCREM 1987), ενώ ο Καναδάς βρίσκεται στην τέταρτη θέση με το 8,33% της παγκόσμιας παραγωγής (Health Canada, 1992).



Εικόνα 3: Χρήσεις χαλκού το 1960 και το 1997

Use	Building and construction	Electrical/ electronics	Industrial
Copper wire	0	4293	0
Copper rod	5	164	34
Copper sheet and strip	240	140	225
Copper tube	551	0	424
Alloy wire	7	9	65

Alloy rod	338	114	462
Alloy sheet and strip	66	123	443
Alloy tube	14	8	110
Castings	142	58	292
Totals	1363	4909	2055

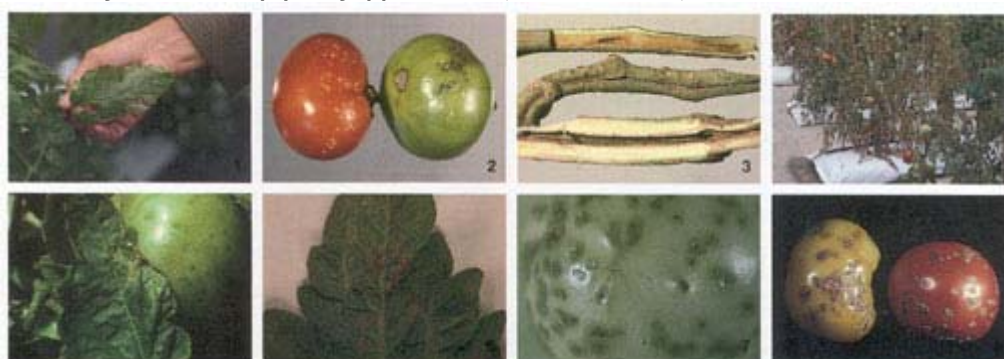
^a Based on figures from the USA, western Europe and Japan (about 75% of world consumption of 11 090 000 tonnes) (Marco, 1989)

Εικόνα 4: Κατανάλωση χαλκού το 1988 (σε χιλιάδες τόνους)



Εικόνα 5: Χαλκοσωλήνες

Στην γεωργία, οι ενώσεις του χαλκού, και συγκεκριμένα ο θειικός χαλκός και τα οξειδία του χαλκού, χρησιμοποιούνται σαν μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και σαν διατροφική ενίσχυση στις ζωοτροφές και σε λιπάσματα. Τα μυκητοκτόνα που έχουν ως βάση τον χαλκό χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση του φυλλώματος, των σπόρων, του ξύλου και του δέρματος κυρίως για την προστασία τους από μυκητιάσεις, μούχλα και σκωρίαση (ATSDR, 1990). Μία από τις συνηθέστερες ουσίες που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση της μούχλας και των μυκητιάσεων (Εικ.:4), είναι ο βοργούνδιος πολτός με τον οποίο ψεκάζονται τα αμπέλια, και ο οποίος περιέχει 0,05-2% θειικό χαλκό (Pimentel & Marques, 1969). Παγκοσμίως, περίπου 70000 Mg χαλκού υπό την μορφή βορδιγάλειου πολτού ψεκάζονται ετησίως σε καλλιέργειες φρούτων (Baker, 1990).



Εικόνα 6: Μυκητολογικές ασθένειες τομάτας για την αντιμετώπιση των οποίων χρησιμοποιούνται χαλκούχα μυκητοκτόνα.

Γενικότερα, ο χαλκός σαν φυτοπροστατευτικό, ανήκει στην κατηγορία των προστατευτικών μυκητοκτόνων. Από τον 18^ο αιώνα, τα ανόργανα άλατα του χαλκού αποτέλεσαν την βάση της καταπολέμησης των μυκητολογικών ασθενειών των φυτών, αρχικά των αμπελιών και στη συνέχεια επεκτάθηκαν

και σε άλλες καλλιέργειες. Στην ομάδα του χαλκού ανήκει ο κλασσικός βορδιγάλειος πολτός (μίγμα CuSO_4 και ασβέστη με νερό), ο βοργούνδιος πολτός (μίγμα CuSO_4 και Na_2CO_3 με νερό), ο οξυχλωριούχος χαλκός $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, υποξειδία του χαλκού (Cu_2O), ο βασικός θειικός χαλκός $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και ο βασικός ανθρακικός χαλκός $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (Πολυράκης, 2002).

2.3. ΠΗΓΕΣ

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

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

2.4. ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Στην φύση ο χαλκός (Cu) απαντάται σε τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις, Cu^0 , Cu^+ , Cu^{+2} και Cu^{+3} . Οι πιο συχνά εμφανιζόμενες μορφές είναι ο μονοσθενής χαλκός και ο δισθενής χαλκός. Ο μονοσθενής χαλκός είναι ασταθής σε υδατικά διαλύματα και συνήθως οξειδώνεται στην δισθενή μορφή στο νερό (CCREM, 1987). Τα ιόντα δισθενούς χαλκού στο νερό, περιστοιχίζονται από έξι μόρια χαλκού (Εικ.:18). Ο μονοσθενής χαλκός μπορεί να υπάρξει σε υδατικό διάλυμα μόνο σε εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις και τα μόνα σύμπλοκα του μονοσθενούς χαλκού που είναι σταθερά στο νερό είναι εξαιρετικά δυσδιάλυτα, όπως το χλωριούχος και ο κυανιούχος χαλκός. (Cotton et al, 1972). Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι κύριες φυσικές ιδιότητες του χαλκού:

Ατομικός Αριθμός	29
Ατομική Μάζα	63.546 g.mol ⁻¹

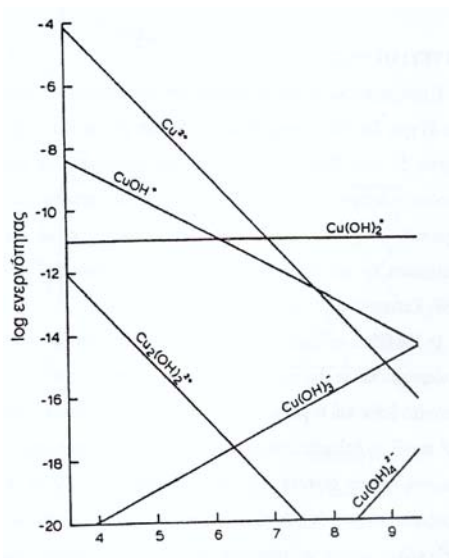
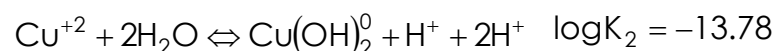
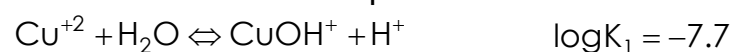
Ηλεκτροαρνητικότητα Pauling	1.9
Πυκνότητα	8.9 g.cm ⁻³ at 20 °C
Σημείο Τήξης	1083 °C
Σημείο Βρασμού	2595 °C
Ακτίνα Vanderwaals	0.128 nm
Ιοντική Ακτίνα	0.096 nm (+1) ; 0.069 nm (+3)
Ισότοπα	6

Πίνακας 1: Φυσικές και χημικές ιδιότητες χαλκού

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

Σαν ορυκτό, ο χαλκός απαντάται με την μορφή του cuprite (Cu₂O) και του μαλαχίτη (Cu₂CO₃(OH)₂). Οι κυριότερες ενώσεις του χαλκού είναι τα θειούχα, τα οξειδία του χαλκού και τα ανθρακικά (Health Canada, 1979).

Η διαλυτότητα του χαλκού επηρεάζεται τόσο από το pH όσο και από την αλκαλικότητα. Συγκεκριμένα σε χαμηλά pH, ο χαλκός παρουσιάζει αυξημένη διαλυτότητα. Αυτό υποδεικνύεται από τις αντιδράσεις υδρόλυσης του χαλκού σε υδατικό διάλυμα:



Εικόνα 7: Προϊόντα υδρόλυσης του Cu⁺² συναρτήσει του pH και την συγκέντρωση του στο διάλυμα (Ιωάννου, 2001).

Σύμφωνα με το παραπάνω λογαριθμικό διάγραμμα η κατανομή των προϊόντων υδρόλυσης για διάφορα pH είναι η εξής:

- ⇒ Για $\text{pH} < 6.9$ υπερισχύει ο Cu^{+2}
- ⇒ Για $\text{pH} > 6.9$ υπερισχύει ο CuOH_2
- ⇒ Για $\text{pH} \approx 7$ υπάρχει σε συγκρίσιμη συγκέντρωση με το επικρατές ιόν χωρίς όμως να υπερισχύει, CuOH_+
- ⇒ Τα υπόλοιπα ιόντα εμφανίζονται σε πολύ μικρές ποσότητες σε όλο το εύρος του pH.

Οι κύριοι υποκαταστάτες με τους οποίους σχηματίζει σύμπλοκα ο χαλκός δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

CO_3^{-2}	NH_3	PO_4^{-3}
SO_4^{-2}	B(OH)_4	$\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$
Cl	SiO_3^{-2}	$\text{P}_3\text{O}_{10}^{-5}$
Br	S^2	CN
F^-	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	

Πίνακας 2: Δυνατοί υποκαταστάτες προς σχηματισμό συμπλόκων με τον χαλκό

Ο χαλκός μπορεί να δημιουργήσει σύμπλοκα και με οργανικούς υποκαταστάτες, όπως τα φουλβικά, χουμικά οξέα, EDTA κτλ. Τα οργανικά σύμπλοκα του χαλκού παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε σχέση με τα ανόργανα σύμπλοκα του (Spear and Pierce, 1979). Κάποια αλάτια του χαλκού, συμπεριλαμβανομένων των χλωριούχων, των νιτρικών και των θειικών είναι διαλυτά σε χαμηλά pH. Τα ανθρακικά, τα οξείδια και τα υδροξείδια του χαλκού, τα κυανιούχα και τα θειούχα είναι λιγότερο διαλυτά, ιδιαίτερα σε pH μεγαλύτερο του 7. Σε αλκαλικά νερά με υψηλή συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα, ο χαλκός δύναται να κατακρημνιστεί ως ανθρακικός χαλκός (N.A.S., 1977).

Οι χημικές δομές των κυριότερων συμπλόκων του χαλκού δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Name	Structure	Molecular Weight
Copper	Cu	63.57
Cupric acetate, basic	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	199.65
Cupric carbonate, basic	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	221.11
Cupric chloride	CuCl_2	134.44
Cupric chromate(VI)	CuCrO_4	179.55
Cupric cyanide	$\text{Cu}(\text{CN})_2$	115.58
Cupric hydroxide	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	97.56
Cupric nitrate	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	187.56
Cupric oxide	CuO	79.54
Cupric sulphate	CuSO_4	159.61

(Windholz et al., 1976; Stokinger, 1981; Scheinberg, 1983).

Πίνακας 3: Τα κυριότερα σύμπλοκα του χαλκού

Γενικά, τα σύμπλοκα τα οποία σχηματίζει ο χαλκός είναι αρκετά πιο σταθερά και παρουσιάζουν μικρότερη τοξικότητα από ότι ο ελεύθερος χαλκός. Συνεπώς, η συμπλοκοποίηση του χαλκού καθώς και αντιδράσεις όπως η προσρόφηση και η κατακρήμνιση, που τείνουν να μειώνουν την συγκέντρωση του ελεύθερου χαλκού στο νερό, διαδραματίζουν πολύ μεγάλο ρόλο στην τελική τοξικότητά του. Όλα τα ορυκτά, πρωτογενή και δευτερογενή, έχουν την δυνατότητα να προσροφούν τα ιόντα του χαλκού από ένα διάλυμα και η ικανότητα αυτή εξαρτάται από το φορτίο που φέρουν τα ορυκτά στην επιφάνειά τους, το οποίο επηρεάζεται ισχυρά από την τιμή του pH του διαλύματος. Η προσρόφηση αυτή μπορεί να ποικίλει από 0,001-1 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ και από 30-1000 $\mu\text{mol}/\text{g}$ (Ιωάννου, 2001). Ισχυρότερη προσρόφηση γίνεται στα οργανικά, στην επιφάνεια των οξειδίων του σιδήρου και του μαγνησίου, των υδροξειδίων του σιδήρου και του αργιλίου και στα αργιλικά ορυκτά. Εκτιμάται ότι το 83% του χαλκού στη θάλασσα είναι σε προσροφημένη μορφή (Οικονομόπουλος, 2001). Υπάρχει πλήθος βιβλιογραφικών αναφορών, σύμφωνα με τις οποίες ο χαλκός προσροφάται σε πολύ μεγάλο ποσοστό, διεργασία η οποία εξαρτάται από την περιεκτικότητα του διαλύματος σε οργανικό υλικό, την σύσταση του εδαφικού υλικού, την περιεκτικότητα σε κολλοειδή, την αλατότητα, την περιεκτικότητα σε άλλα κατιόντα, την βιομάζα λόγω φυτοπλαγκτόν κα. (Helz et al., 1975; Stiff, 1971; Carbon, 1996; Coale & Bruland, 1988; Tan et al., 1988; Shibu et al., 1990; Van der Berg et al., 1984,1990; Giesy et al., 1986; Mackey & Higgins, 1988; Midorikawa et al., 1992; Gardner & Ravenscroft, 1991; Bradley & Cox, 1988; Calmano et al., 1993; Samanidou & Fytianos, 1990; Samanidou et al., 1991). Αντιδράσεις όπως η φωτόλυση, εξάτμιση και βιοαποικοδόμηση επηρεάζουν σε μικρότερο βαθμό την μεταφορά του χαλκού στα υδατικά οικοσυστήματα (CCREM, 1987).

2.5. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

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

2.5.1. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Ο χαλκός απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα προσκολλημένος πάνω στα σωματίδια (PM) ή σε αυτούσια σωματιδιακή μορφή. Απομακρύνεται μέσω της βαρυτικής καθίζησης και μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων. Ο ρυθμός απομάκρυνσης και η απόσταση από την πηγή που μπορεί να διανύσει, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της πηγής, το μέγεθος των σωματιδίων και την ταχύτητα του ανέμου. Γενικά υπάρχει μεγάλη χρονική και χωρική διακύμανση στην εναπόθεση του χαλκού. Μέση συγκέντρωση υποβάθρου του χαλκού στον αέρα έχει ένα εύρος 5-50 ng/m³ (WHO, 1998).

2.5.2. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

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

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

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

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

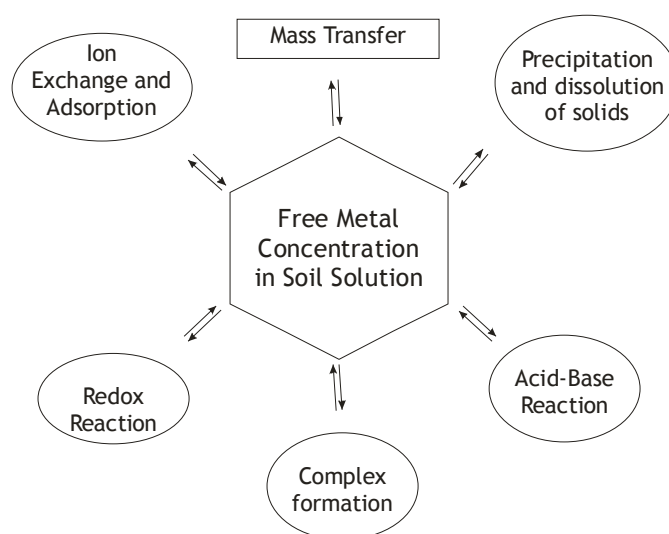
2.5.3. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΟ ΈΔΑΦΟΣ

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

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

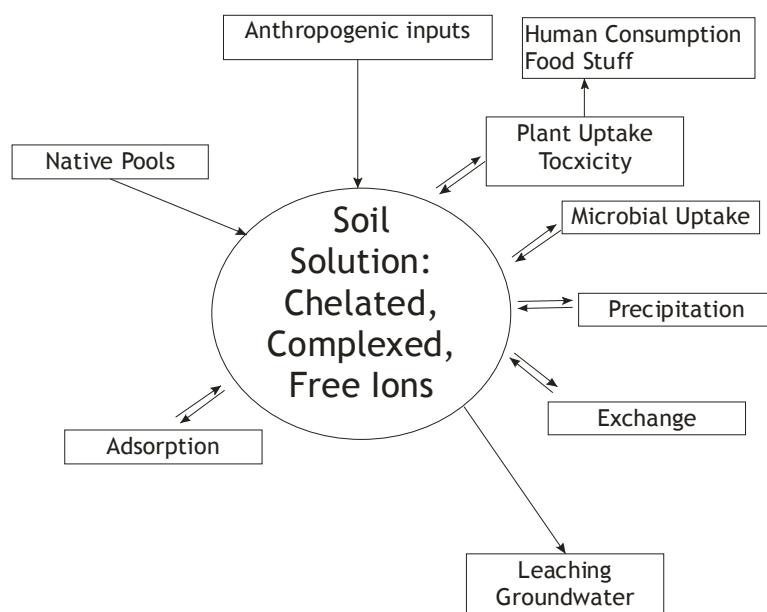
- ⇒ Διαλυμένος στην διαλυτή φάση του έδαφους
- ⇒ Προσδεμένος σε θέσεις ανταλλαγής σε ανόργανα εδαφικά συστατικά
- ⇒ Ειδικά προσροφημένος σε ανόργανα εδαφικά συστατικά
- ⇒ Συσσωματωμένος με αδιάλυτο οργανικό υλικό.
- ⇒ Κατακρήμνισμα
- ⇒ Προσδεμένο στην δομή των πρωτογενών ή των δευτερογενών ορυκτών.

Οι κύριοι μηχανισμοί που ελέγχουν την κατανομή του ελεύθερου χαλκού στα εδαφικά διαλύματα φαίνονται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 8: Οι κύριοι μηχανισμοί ελέγχου ελεύθερων μετάλλων σε εδαφικά διαλύματα (Mattigod et al., 1981)

Ένα πιο γενικό σχεδιάγραμμα των πηγών και των καταναλώσεων του χαλκού που περιέχεται σε εδαφικά διαλύματα, φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 9: Η σχέση της διαλυτής φάσης του χαλκού με τις πηγές και τις «καταβόθρες» του. (Soil Chemistry Lectures, Un. Of California at Davis).

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

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

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

Υπάρχει πλήθος βιβλιογραφικών αναφορών για την συμπεριφορά του χαλκού στο έδαφος. Οι Lehnmann & Harter (1984) μελέτησαν την κινητική της εκρόφησης του χαλκού από εδάφη τύπου Paxton. Βρήκαν ότι όταν 500mg Cu/kg εφαρμόστηκαν στο έδαφος, περίπου το 94% προσροφήθηκε

μέσα στα πρώτα 15min. Επίσης βρήκαν ότι ο χαλκός προσροφάται κατά προτίμηση σε θέσεις προσρόφησης υψηλής ενέργειας, ενώ όταν πληρωθούν οι θέσεις αυτές προσροφάται σε θέσεις χαμηλής ενέργειας, καθώς επίσης ότι η ισορροπία επιτυγχάνεται αρκετά γρήγορα.

Οι Assaad & Nielsen (1984) μελέτησαν την προσρόφηση του χαλκού σε τρεις εδαφικούς τύπους και διαπίστωσαν ότι η προσρόφηση του χαλκού προσομοιώνεται επιτυχώς από την ισοθερμη Langmuir. Επίσης διαπίστωσαν ότι αυξανόμενου του pH (pH 4.91-8.48) αυξάνεται και η προσρόφηση του χαλκού ενώ μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας (5-25°C).

Ο King (1988) επεξεργάστηκε 13 εδαφικούς τύπους από τις βορειοανατολικές ΗΠΑ με 70mg Cu/kg εδάφους για 6 ημέρες. Το ποσοστό του χαλκού που προσροφήθηκε ποίκιλε από 36% μέχρι και 100%. Η απομάκρυνση του χαλκού από το διάλυμα ήταν περισσότερη σε επιφανειακά εδάφη από ότι σε υποεπιφανειακά αμμώδη εδάφη. Ο μη ανταλλάξιμος χαλκός ήταν αρκετά υψηλός (μέχρι και 100%) σχεδόν σε όλα τα εδάφη. Στους εδαφικούς ορίζοντες B και C, η μεταβολή του προσροφούμενου χαλκού αιτιολογείται από την μεταβολή του pH, ενώ σε εδάφη από την επιφάνεια (ορίζοντας A) δεν επηρεάστηκε από το pH.

Οι Elliott et al. (1986), μελέτησαν την εξάρτηση της προσρόφησης του χαλκού από το pH. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την αύξηση του pH αυξάνεται και η προσρόφηση. Επίσης η απομάκρυνση οργανικού υλικού από τα εδάφη, μείωσε την προσρόφηση του χαλκού.

Οι Sanders & MacGrath (1988), μελέτησαν την δημιουργία συμπλόκων του χαλκού από διαλυτό οργανικό υλικό και διαπίστωσαν ότι ο χαλκός δημιούργησε σύμπλοκα σε μεγάλο βαθμό. Το ποσοστό του χαλκού που υπήρχε στο διάλυμα σαν ελεύθερο ιόν χαλκού μειωνόταν με την αύξηση του pH και την μείωση της αρχικής ολικής συγκέντρωσης χαλκού. Το οργανικό υλικό ήταν πιο αποτελεσματικό στην δημιουργία συμπλόκων με τον χαλκό.

Οι Allard et al. (1991) μελέτησαν την κατανομή του χαλκού σε ένα illitic αργιλικό σχηματισμό στο έδαφος κάτω τα απομεινάρια μίας περιοχής εκμετάλλευσης θείου. Η προσρόφηση στα χαμηλά pH είχε μικρή επίδραση στην κινητικότητα του χαλκού. Σε pH μεγαλύτερα από 5, ο χαλκός ακινητοποιούταν.

Οι Tyler & McBride (1982) μελέτησαν την κινητικότητα του χαλκού μέσω διάφορων ορυκτών και οργανικών εδαφών και την ταυτόχρονη εκρόφηση των μετάλλων κατά την διέλευσή τους από μία εδαφική στήλη. Ο χαλκός παρουσίασε εκρόφηση σε πολύ μικρότερο βαθμό από ότι ο ψευδάργυρος, το κάδμιο και το νικέλιο.

Ο Berggren (1992), μελέτησε τους παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα του χαλκού σε διάφορους τύπους δασικών εδαφών (podzols και cambisols) στη Σουηδία. Σε ένα βάθος 15 cm, σχεδόν όλος ο χαλκός ήταν συμπλοκοποιημένος στην οργανική ύλη. Τα αποτελέσματα επιπλέον δείχνουν ότι ο οργανικά συμπλοκοποιημένος χαλκός αποτελούσε την επικρατούσα μορφή χαλκού στα εδαφικά διαλύματα παρά το σχετικά μικρό ποσοστό διαλυτού οργανικού άνθρακα και τα κορεσμένα σε αργίλιο οργανικά υλικά.

Οι Strain et al., (1984) μελέτησαν την εκρόφηση του χαλκού, προσομοιώνοντας την όξινη βροχή (pH 2.8-4.2). Η εκρόφηση του χαλκού αυξήθηκε σημαντικά όταν νερό με pH μικρότερο του 3,4 εφαρμόστηκε στο έδαφος.

Όσο αφορά την συσχέτιση της συγκέντρωσης του χαλκού στο έδαφος με την γεωργική δραστηριότητα, οι Reuther & Smith (1952) ανέλυσαν εδαφικά δείγματα από εδάφη καλλιεργούμενα με εσπεριδοειδή και βρήκαν ότι τα επίπεδα οξειδίων του χαλκού αυξάνονταν με την ηλικία της καλλιέργειας.

Ο Paoletti et al. (1988) βρήκε ότι σε Ιταλικά εδάφη όπου καλλιεργούνται αμπέλια στα οποία εφαρμόζονται χαλκούχα μυκητοκτόνα, περιέχονταν συγκεντρώσεις χαλκού επιπέδου 90mg/kg ξηρού εδάφους ενώ εδάφη από άλλες περιοχές είχαν μέσες συγκεντρώσεις από 44-52 mg/kg.

Οι Holmgren et al. (1993) ανέλυσαν επιφανειακά εδαφικά δείγματα από αγροτικές περιοχές στις ΗΠΑ, και βρήκαν ότι οι συγκεντρώσεις του χαλκού ήταν από 0,3-495 mg/kg ξηρού εδάφους. Τα επίπεδα του χαλκού ήταν υψηλότερα σε οργανικά εδάφη της περιοχής της Φλόριδας, του Ορεγκον, και σε αναλογία με την χρήση χαλκούχων μυκητοκτόνων και λιπασμάτων.

Οι Fjeldstad et al. (1988) βρήκαν ότι τα επίπεδα του χαλκού σε επιφανειακά δείγματα είχαν αρνητικό συσχετισμό με την απόσταση από ένα χυτήριο νικελίου στην Νορβηγία.

Ο Dumontet et al. (1990) βρήκε ότι οι συγκεντρώσεις του χαλκού μειώνονταν από 5525 mg/kg σε απόσταση 1 km από ένα χυτήριο σε 25 Mg/kg σε απόσταση 42 km από αυτό.

Οι Mesquita et al (2000), έδειξαν ότι σε ανθρακικά εδάφη, η προσρόφηση του χαλκού μειώνεται παρουσία ψευδαργύρου. Επίσης στα πειράματα που έκαναν σε τέσσερις τύπους εδαφών διαπίστωσαν ότι η προσρόφηση του χαλκού δεν περιγράφεται από την ισόθερμη Langmuir.

Τον ρόλο του NOM (Natural Organic Matter) στην συμπλοκοποίηση των Cu, Pb, Cd και Zn σε εδάφη, μελέτησαν και οι Gustafsson et al., (2003), ενώ οι Cabaniss et al. (1988) μελέτησαν τον ρόλο του διαλυτού οργανικού υλικού (DOM) στην συμπλοκοποίηση του χαλκού.

Οι Lee et al. (2004), μελέτησαν την προσρόφηση του χαλκού στον καλσίτη παρουσία συγκέντρωσης χουμικών οξέων, και διαπίστωσαν ότι η προσρόφηση μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των χουμικών οξέων, καθώς δημιουργούνται σύμπλοκα της μορφής RO-Cu σε μεγάλο βαθμό ελέγχοντας έτσι την προσρόφηση του χαλκού στην επιφάνεια του καλσίτη.

Οι Casagrande et al. (2004), μελέτησαν τόσο την προσρόφηση όσο και την εκρόφηση του χαλκού στο έδαφος, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η μεν προσρόφηση ευνοείται από την αύξηση του pH και ότι ο χαλκός προσροφάται σαν σύμπλοκο εσωτερικής επιφανείας και όχι με απλή ιονανταλλαγή, η δε εκρόφηση μειώνεται με την αύξηση του pH, επιβεβαιώνοντας έτσι μία προηγούμενη μελέτη (Camargo et al., 1982).

Οι M. de la Flor et al, (1995) μελέτησαν την επιρροή των οξειδίων του σιδήρου σε διαφορετικούς βαθμούς κρυσταλλοποίησης στην προσρόφηση του χαλκού. Η μελέτη τους έγινε σε εδάφη με μακροχρόνια γεωργική χρήση.

Οι Dimirkou et al. (2002), μελέτησαν την προσρόφηση του χαλκού σε μπετονίτη και σε εδάφη από την Βόρεια Ελλάδα στα οποία γίνεται εφαρμογή χαλκούχων μυκητοκτόνων. Η απομάκρυνση του χαλκού μελετήθηκε για αρχικές συγκεντρώσεις από 0,063-0,315 mM και για pH 4.0-8.0. Για pH μεγαλύτερα του 6, παρατηρήθηκε τάση έναρξης επιφανειακής κατακρήμνισης για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 0,3mM. Για μικρότερες συγκεντρώσεις οι ισόθερμες προσρόφησης ήταν τύπου Langmuir.

Σύμφωνα με τους Welp et al. (1998), οι οποίοι διενέργησαν πειράματα batch για δέκα μέταλλα σε τέσσερα εδαφικά δείγματα, ο βαθμός προσρόφησης και διαλυτοποίησης εξαρτάται κυρίως από το pH και το είδος του μετάλλου, και ο χαλκός σε σύγκριση με τα άλλα βαρέα μέταλλα προσροφάται ισχυρότερα από όλα, επιβεβαιώνοντας την ταξινόμηση που έχει προταθεί από τον Kukowski (1989). Την κινητικότητα του χαλκού σε όξινα εδάφη μελέτησαν οι Reddy et al. (1995).

2.6. ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΚΑΙ ΟΙΚΟΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑ

Ο χαλκός είναι ένα από τα απαραίτητα ιχνοστοιχεία τόσο για τον ανθρώπινο οργανισμό, όσο και για τα φυτά και τα ζώα. Συγκεκριμένα στον άνθρωπο, για την ομαλή λειτουργία του μεταβολισμού απαιτείται η πρόσληψη 2mg χαλκού την ημέρα (Schroeder et al, 1966; Adelstein, 1956). Έχει παρατηρηθεί (Spear and Pierce, 1979), ότι στους οργανισμούς που τον λαμβάνουν, βιοσυσσωρεύεται με έναν παράγοντα βιοσυσσώρευσης 100-26000 για διάφορους υδρόβιους οργανισμούς. Παρόλα αυτά, οι ολικές συγκεντρώσεις στο σώμα των οργανισμών, μειώνονται όσο ανεβαίνουμε τροφικό επίπεδο λόγω του ότι η βιοσυσσώρευση λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένα όργανα και λόγω της ικανότητας ρύθμισης μέσω του μεταβολισμού στους ανώτερους οργανισμούς (CCREM, 1987).

Ο χαλκός είναι το περισσότερο τοξικό μέταλλο, μετά τον υδράργυρο και τον Ag, σε ένα ευρύ φάσμα της θαλάσσιας ζωής. Λόγω της ιδιαίτερης ευαισθησίας κάποιων ειδών της υδρόβιας ζωής στον χαλκό, τα όρια συγκέντρωσης του ελεύθερου χαλκού ώστε να μην υπάρχει πρόβλημα βιωσιμότητας για τους οργανισμούς αυτούς είναι ιδιαίτερα χαμηλά. Για πολλά είδη συγκεντρώσεις της τάξης των 1-2 $\mu\text{g/L}$ έχει δείξει ότι έχουν αρνητικές επιπτώσεις. Σύμφωνα με τα κριτήρια για την υδρόβια ζωή (aquatic criteria) της EPA, το όριο ολικής συγκέντρωσης χαλκού για χρόνια έκθεση είναι τα 5ppb. Τα μπαλανοειδή που αναπτύσσονται σε ρυπασμένο νερό έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν χαλκό σε τέτοιο βαθμό που οι ιστοί τους να χρωματίζονται με πράσινο χρώμα. Ο συντελεστής συγκέντρωσης για τα στρείδια αυτά είναι περίπου 7500 (Οικονομόπουλος, 2001). Εργαστηριακές μελέτες έχουν δείξει ότι κάποια άλατα του χαλκού είναι άμεσα τοξικά σε υδρόβια φυτά, μεσοσπόνδυλα και ψάρια με μέσο LC_{50} 6,5 $\mu\text{g/L}$. Για μακροχρόνια έκθεση, ο χαλκός επηρεάζει την συμπεριφορά, ανάπτυξη και αναπαραγωγή υδρόβιων οργανισμών σε συγκεντρώσεις 3,9 $\mu\text{g/L}$ (CCREM, 1987). Ακόμα χαμηλότερες συγκεντρώσεις (1 $\mu\text{g/L}$) βρέθηκε ότι αναστέλλουν την ανάπτυξη κάποιων φυτών. (USEPA 1980;1985). Ειδικά για κάποια ασπόνδυλα του γλυκού νερού, τα 48h EC_{50} κυμαίνονται από 5 $\mu\text{g Cu/L}$ για daphnid είδη, μέχρι και 5300 $\mu\text{g Cu/L}$ για κάποια οστρακοειδή. Όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα, ο χαλκός είναι από τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα στα φυτά.

Organisms	Sequence of decreasing toxicity
Algae	Hg > Cu > Cd > Fe > Cr > Zn > Co > Mn
Flowering plants	Hg > Pb > Cu > Cd > Cr > Ni > Zn
Fungi	Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Ni > Pb > Co > Zn > Fe
Phytoplankton (freshwater)	Hg > Cu > Cd > Zn > Pb

Πίνακας 4: Σειρά τοξικότητας μετάλλων σε τέσσερις κατηγορίες φυτών (Langmuir, 1997)

Οι συγκεντρώσεις υποβάθρου σε φυσικά ιζήματα γλυκού νερού κυμαίνονται από 16-5000 mg/kg (ξ.β.). Σε ιζήματα του θαλάσσιου περιβάλλοντος οι συγκεντρώσεις αυτές κυμαίνονται από 2-740 16-5000 mg/kg (ξ.β.). Περιεκτικότητα χαλκού σε ιζήματα μπορεί να είναι άμεσα ή μακροπρόθεσμα τοξική σε οργανισμούς που ζουν σε αυτά. Σε ιζήματα γλυκού νερού, αναφέρθηκαν LC₅₀ 380-1078 mg/kg ξηρού βάρους, για το αμφίποδο *Hyaella azteca* (Milani et al. 1996). Σε θαλάσσια ιζήματα τεχνητά φορτισμένα με χαλκό (13,6-38,2 mg/kg ξ.β.) μακροχρόνια έκθεση (μέχρι και 45 ημέρες), είχε ως αποτέλεσμα καθυστερημένη ανταπόκριση αποφυγής των αρπακτικών και μείωσε τους ρυθμούς επιβίωσης των μυδιών, *Protothaca staminea* και *Mya arenaria* (Phelps et al 1983).

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

2.7. ΌΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

2.7.1. ΔΙΕΘΝΗΣ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο στοιχείο για τον μεταβολισμό του ανθρώπου και είναι γνωστό ότι η έλλειψή του μπορεί να αποτελέσει αιτία για ποικιλία κλινικών διαταραχών. Για τον άνθρωπο, σαν κατώτερο όριο λήψης σύμφωνα με τον WHO (1996), τίθενται τα 20μg/kg σωματικού βάρους την ημέρα. Για βρέφη το όριο αυτό γίνεται 20μg/kg σ. β. την ημέρα.

Παρόλο που η πρόσληψη μεγάλων δόσεων χαλκού έχει αποδειχθεί ότι έχει αρνητικό αντίκτυπο στην υγεία, τα επίπεδα των συγκεντρώσεων στα οποία αυτό συμβαίνει, είναι πολύ μεγαλύτερα από το όριο για αισθητικούς λόγους (Health Canada, 2004). Στον Καναδά, το ανώτατο όριο συγκέντρωσης

χαλκού στο πόσιμο νερό είναι για αισθητικούς λόγους και είναι το 1 ppm, έτσι ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε αρνητική επίπτωση στην γεύση του νερού, να ελαχιστοποιηθούν φαινόμενα χρωματισμού των ρούχων και να μην κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη μηχανισμών στο υδραυλικό σύστημα των σπιτιών για μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού.

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

Σύμφωνα με τα όρια ποιότητας νερών της Environmental Protection Agency των ΗΠΑ, τα 1,3 ppm είναι το μέγιστο επίπεδο συγκέντρωσης που επιτρέπεται να παρατηρηθεί στο πόσιμο νερό και στο οποίο δεν αναμένεται αντίκτυπο στην υγεία των καταναλωτών, καθώς παρέχει ένα αρκετά μεγάλο επίπεδο ασφαλείας. Καθορίζει επίσης σαν διαδικασία ελέγχου την λήψη δειγμάτων νερού βρύσης σε δίκτυα με σωλήνες χαλκού. Μέτρα λαμβάνονται σε περίπτωση που περισσότερο από 10% των δειγμάτων, παρουσιάζουν συγκέντρωση μεγαλύτερη από το όριο, δηλαδή μεγαλύτερη των 1,3 ppm (U.S.EPA 1986).

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

2.7.2. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Στην ελληνική νομοθεσία, τα όρια ποιότητας του πόσιμου νερού προσδιορίζονται από προεδρικό διάταγμα, το οποίο εκδόθηκε προς συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της. Σύμφωνα με το διάταγμα αυτό, η ανώτατη συγκέντρωση χαλκού που επιτρέπεται στο πόσιμο νερό είναι τα 2mg/l.

2.8. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

2.8.1. ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ

Ο χαλκός είναι ένα από τα απαραίτητα στοιχεία στην διατροφή των θηλαστικών. Χρησιμοποιείται σε πολλές ενζυματικές αντιδράσεις. Είναι απαραίτητος για τον μεταβολισμό του σιδήρου, λόγω της απαίτησης φεροξειδάσης (ceruloplasmin) για την μεταφορά του σιδήρου. Έλλειψη χαλκού (λήψη λιγότερη από 2mg/day), μπορεί να προκαλέσει αναιμία, λόγω αδυναμίας σύνθεσης αιμοσφαιρίων στον απαιτούμενο ρυθμό (Williams, 1973). Ο χαλκός είναι απαραίτητος και για άλλα ενζυμικά συστήματα τα οποία είναι υπεύθυνα για την σωστή λειτουργία του αναπνευστικού συστήματος, του καρδιαγγειακού συστήματος, του εγκεφάλου, τη σύνθεση αιμοσφαιρίνης και φωσφολιπιδίων κ.α. (Davis et al, 1987). Άλλα συμπτώματα από την έλλειψη της απαραίτητης ποσότητας χαλκού στην διατροφή του ανθρώπου είναι η neutropenia καθώς και διαταραχές στον σχηματισμό των οστών, συμπτώματα τα οποία αναστάλθηκαν με την χορήγηση χαλκού (Hambidge, 1978). Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO, 1973), προτείνεται ημερήσια λήψη χαλκού σε ποσότητα 30μg/kg σώματος για ενήλικες ή 80μg/kg σώματος για βρέφη.

2.8.2. ΑΡΝΗΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Ο κίνδυνος για τους ανθρώπους από δηλητηρίαση από χαλκό είναι μικρός, και η συγκέντρωση χαλκού στην θάλασσα δεν θεωρείται κίνδυνος για την υγεία. Το όριο όμως της ανθρώπινης γεύσης για τον χαλκό είναι αρκετά χαμηλό, σε σημείο που συγκέντρωση 5-7,5ppm χαλκού να προκαλεί απωθητική γεύση στο νερό. (Οικονομόπουλος, 2001).

Σημαντικές περιπτώσεις δηλητηρίασης ανθρώπων που έχουν αναφερθεί, αφορούν τυχαία λήψη χαλκού μέσω τροφής και κυρίως η εισπνοή σπρέι που περιέχει χαλκό από ανθρώπους που εφαρμόζουν μυκητοκτόνα σε καλλιέργειες. Συγκεκριμένα, οι αναφορές αυτές αφορούν την αλλοίωση των πνευμόνων εργατών που ψέκαζαν αμπέλια με βοργούνδιο πολτό και μυκητοκτόνα με υψηλή περιεκτικότητα σε θειικό χαλκό, περιπτώσεις οι οποίες υποδεικνύουν ότι ο χαλκός μπορεί να απορροφηθεί από τα πνευμόνια. (Villar, 1974). Ο βιολογικός χρόνος ημιζωής του χαλκού στους ανθρώπους εκτιμάται στις τέσσερις εβδομάδες (Strickland et al., 1975; Dekaban et al., 1975). Μία γνωστή ασθένεια που συνδέεται με την λήψη χαλκού είναι η ασθένεια Wilson. Πρόκειται για μία γενετική ανωμαλία που προκαλεί την συσσώρευση του χαλκού στους ιστούς, λόγω της αδυναμίας μεταβολισμού του. Άλλες γενετικές ανωμαλίες που σχετίζονται με τον χαλκό είναι η ασθένεια Menkes, που έχει όμως να κάνει με έλλειψη χαλκού, η Ινδική Παιδική Κύρωση (ICC) και η idiopathic copper toxicosis (ICT) που αφορούν ευαισθησία σε αυξημένη λήψη χαλκού.

Τα συμπτώματα δηλητηρίασης από λήψη χαλκού περιλαμβάνουν μεταλλική γεύση στο στόμα, ναυτία, επιγαστρικό πόνο, διάρροια, ίκτερο, αιμόλυση, αιμογλοβινουρία, αιματουρία, και ολιγουρία. Σε σοβαρές περιπτώσεις,

εμφανίζεται χρωματισμός του σάλιου και ακολουθεί ανουρία, υπόταση, και κόμμα πριν από τον θάνατο (USEPA, 1980; Piscator, 1979).

Σύμφωνα με την EPA, υπέρβαση του ορίου συγκέντρωσης του χαλκού στο πόσιμο νερό, μπορεί να προκαλέσει στην μεν περίπτωση σύντομης έκθεσης γαστρεντερική καταπόνηση, στη δε περίπτωση μακροχρόνιας έκθεσης, ζημιά στο συκώτι και στα νεφρά. Ιδιαίτερο πρόβλημα έχει η κατηγορία των ανθρώπων που αντιμετωπίζουν την ασθένεια Wilson (US EPA 1986).

Για στοματική λήψη, το όριο που χρησιμοποιείται συνήθως είναι τα 2-3mg/day για ενήλικες, όριο που προέκυψε από γαστρεντερική επίδραση από φορτισμένο με χαλκό πόσιμο νερό (WHO, 2004). Σύμφωνα με έρευνες, κατανάλωση μεγαλύτερη από 15mg χαλκού βρέθηκε να είναι τοξική στους ανθρώπους (Burch, 1975). Σε κάποιες κλινικές υποθέσεις ασθενών, παρατηρήθηκε ότι 5,3mg/day ήταν η μικρότερη στοματική δόση στην οποία παρατηρήθηκε γαστρεντερική ενόχληση (Chuttani, 1965; USEPA, 1985). Κατανάλωση τάξης μεγέθους γραμμαρίων οδήγησε στον θάνατο, ενώ λιγότερο σημαντικές επιπτώσεις είχε κατανάλωση 40-50mg χαλκού από το στόμα. Ο κίνδυνος από μακροχρόνια έκθεση σε χαλκό μέχρι και 5mg/day είναι μικρός (N.A.S. 1977).

Δύο κατηγορίες ανθρώπων αντιμετωπίζουν αυξημένο κίνδυνο από τοξικές επιδράσεις λόγω χρόνιας λήψης δόσεων χαλκού: άτομα με έλλειψη G-6P, και άτομα με την ασθένεια Wilson, μία ασθένεια που σχετίζεται με λάθος στην διαδικασία του μεταβολισμού του χαλκού και προκαλεί συσσώρευσή του στον εγκέφαλο, στο συκώτι και στα νεφρά (Davis, 1987).

Δεν υπάρχουν μελέτες που να αποδεικνύουν ότι ο χαλκός προκαλεί καρκινογενέσεις ή τερατογενέσεις.

3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

3.1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΕΔΑΦΗ

Τα εδάφη κατά κανόνα προέρχονται από τη μηχανική και χημική αποσύνθεση των πετρωμάτων και αποτελούνται από τρεις διαφορετικές φάσεις:

- ⇒ Τους στερεούς κόκκους
- ⇒ Το νερό σε διάφορες μορφές και καταστάσεις
- ⇒ Τον περιεχόμενο αέρα

Ο ρόλος του νερού στην αποσύνθεση των πετρωμάτων είναι καθοριστικός καθώς διαμορφώνει αφενός την σύστασή των ίδιων των πετρωμάτων και αφετέρου την σύσταση του ίδιου του νερού (Νικολαΐδης, 2005).

Οι στερεοί ορυκτοί κόκκοι ποικίλλουν όσο αφορά το μέγεθος το σχήμα και την σύστασή τους. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από λίγα εκατοστά όταν πρόκειται για κροκάλες ή χάλικες μέχρι την τάξη του μικρού ή κλάσματός του όταν πρόκειται για σωματίδια αργιλικών ορυκτών. Κόκκοι μικρού μεγέθους έχουν μεγάλη εξωτερική επιφάνεια ανά μονάδα βάρους σε αντίθεση με εδαφικούς κόκκους μεγάλου μεγέθους. Επακόλουθο της τελευταίας παρατήρησης είναι ότι τα λεπτόκοκκα εδάφη έχοντας μεγαλύτερη επιφάνεια, έχουν πολύ μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης τόσο νερού όσο και άλλων ουσιών που βρίσκονται στο έδαφος.

Η στερεή φάση των εδαφών αποτελείται από ορυκτά, οργανική ύλη (Soil Organic Matter), και επιφανειακές επιστρώσεις. Η οργανική ύλη χωρίζεται σε χουμική (μη αποικοδομήσιμα υπολείμματα φυτών) και μη χουμική. Η χουμική ύλη χωρίζεται σε αδιάλυτα χουμικά, σε φουλβικά οξέα και σε χουμικά οξέα. Τα φουλβικά οξέα είναι οξέα με χαμηλό μοριακό βάρος, υψηλό περιεκτικότητα σε οξυγόνο και χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, ενώ τα χουμικά οξέα είναι αυτά με υψηλό μοριακό βάρος και υψηλό περιεχόμενο σε άνθρακα. Εν γένει, τα φουλβικά και χουμικά οξέα αποτελούν το 90% του διαλυτού κλάσματος της οργανικής ύλης του εδάφους (Νικολαΐδης 2005).

Στα περισσότερα εδάφη τα πιο συνήθη ορυκτά είναι κατά σειρά τα:

- ⇒ Μη- αργιλικά (επικρατούν στις άμμους και στις ιλείς):

- Χαλαζίας
- Άστριοι
- Μαρμαρυγίες
- Πυροξενίτης
- Αμφιβολίτης
- Δολομίτης
- Οξειδία σιδήρου και αργιλιού

- ⇒ Αργιλικά (επικρατούν στις αργίλους)

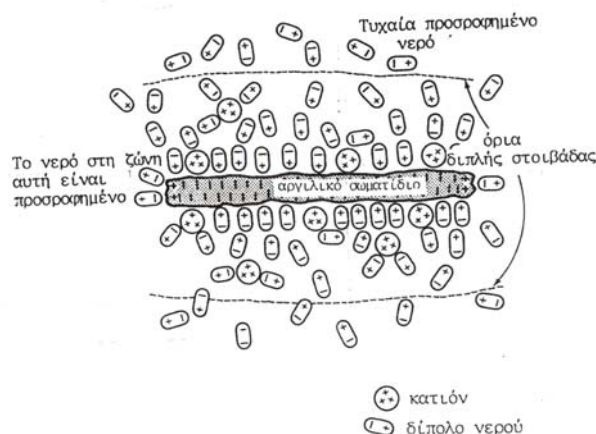
- Καολινίτης
- Μοντοριλλονίτης
- Ιλλίτης
- Χλωρίτης

Τα αργιλικά σωματίδια είναι λεπτά και πλακόμορφα και αποτελούνται από διστρωματικούς ή τριστρωματικούς φυλλοειδείς σχηματισμούς πυριτικών τετραέδρων και αργιλικών οκταέδρων. Γενικότερα άργιλοι (clay)

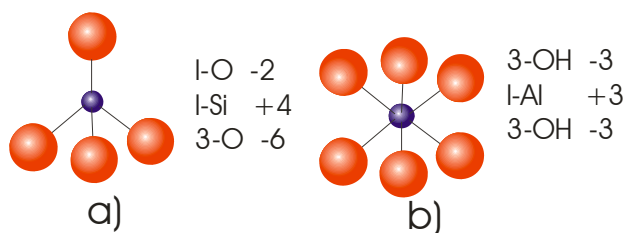
ονομάζονται τα σωματίδια με αποτελεσματική διάμετρο μικρότερη των 2μm. Τα χαρακτηριστικά τους είναι η ικανότητα τους να διογκώνονται, η πλαστικότητα και η συνεκτικότητα καθώς και το μεγάλο επιφανειακό φορτίο για ανταλλαγή κατιόντων καθώς και υψηλή ικανότητα προσρόφησης οργανομεταλλικών συμπλόκων.

Η κρυσταλλική δομή των σωματιδίων και η υπεροχή του αρνητικού φορτίου στις δύο βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται, την πυριτική και την αργιλική, έχουν ως αποτέλεσμα η ελεύθερη επιφάνεια των σωματιδίων να είναι φορτισμένη αρνητικά. Τον χώρο μεταξύ των σωματιδίων καταλαμβάνουν τα μόρια του νερού, είτε πλήρως στα κορεσμένα εδάφη είτε μερικώς στα ακόρεστα, τα οποία συμπεριφέρονται ως δίπολα, με αρνητικό πόλο το άτομο του οξυγόνου και θετικό τα δύο άτομα του υδρογόνου. Μέσα στο νερό αυτό των πόρων του εδάφους, περιέχονται θετικά και αρνητικά ιόντα τα οποία υπόκεινται στην διαδικασία της προσρόφησης.

Η ταυτόχρονη παρουσία των αρνητικά φορτισμένων αργιλικών σωματιδίων, των δίπολων του νερού και των διάσπαρτων κατιόντων έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ηλεκτρομοριακών δυνάμεων στην επιφάνεια και το περιβάλλον των σωματιδίων, οι οποίες έλκουν και συγκρατούν τα δίπολα του νερού σχηματίζοντας γύρω από τα σωματίδια μικρού εύρους στιβάδα. Η στιβάδα διακρίνεται σε δύο ζώνες: Η εν επαφή με το σωματίδιο ζώνη χαρακτηρίζεται γενικά από πολύ ισχυρές ηλεκτρομοριακές δυνάμεις, οι οποίες εξασθενούν με την απόσταση από την επιφάνεια των πλευρών των σωματιδίων και επιβάλλουν στα δίπολα ένα αυστηρό προσανατολισμό. Οι δυνάμεις αυτές είναι τόσο ισχυρές ώστε να μην είναι δυνατή η απομάκρυνση του προσροφημένου νερού από τυχούσα επιβολή εξωτερικής φόρτισης. Η τυχούσα παρουσία κατιόντων πχ βαρέων μετάλλων, που έλκονται και δένονται πολύ ισχυρά στο σωματίδιο δημιουργεί αναταραχή και διατάραξη της κανονικότητας της διάταξης. Η δεύτερη εξωτερική στιβάδα έχει γενικά μεγαλύτερο πάχος και χαρακτηρίζεται από πιο ασθενείς δυνάμεις και από πιο άτακτη διάταξη των δίπολων του νερού. Εκτός της διπλής στιβάδας το νερό καλείται ελεύθερο ή νερό βαρύτητας και η κίνησή του καθορίζεται και επηρεάζεται από την τυχούσα ύπαρξη υδραυλικής βαθμίδας ή από το φαινόμενο της τριχοειδούς ανύψωσης (Τσότσος, 1991).



Εικόνα 10: Ενδεικτική διάταξη διπλής στιβάδας γύρω από αργιλικό σωματίδιο



Εικόνα 11: Βασικές κρυσταλλικές μονάδες των αργιλικών ορυκτών α) πυριτικό τετράεδρο β) αργιλικό οκτάεδρο

3.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

3.2.1. ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ

Η ειδική επιφάνεια των ιζημάτων προκύπτει από το σύνολο της επιφάνειας όλων των επιμέρους στερεών συστατικών του εδάφους και εκφράζεται σε μονάδες επιφάνειας ανά γραμμάριο εδάφους (m^2/g). Η ειδική επιφάνεια των εδαφών ποικίλει λόγω των διαφορών στην ορυκτολογική τους σύσταση, την κοκκομετρία και την ποσότητα της οργανικής ουσίας που περιέχουν. Η ικανότητα προσρόφησης των εδαφών σχετίζεται ισχυρά με την ειδική τους επιφάνεια, αφού το επιφανειακό φορτίο όπως θα δειχθεί αναλυτικότερα παρακάτω, είναι αντιστρόφως ανάλογο με την ειδική επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων. Επίσης η ισχυρή αυτή συσχέτιση προκύπτει από την ύπαρξη των ενεργών ομάδων που αντιδρούν με τα διάφορα ιόντα και προκαλούν τις αντιδράσεις της προσρόφησης.

Το είδος των ορυκτών που συμμετέχουν στην σύσταση ενός ιζήματος, καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την ειδική επιφάνεια αυτού και τις εξαρτώμενες ιδιότητές του. Για την μέτρηση της επιφάνειας έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές μεθόδους. Οι περισσότερες βασίζονται στην προσρόφηση μορίων γνωστών διαστάσεων κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες αερίων και υγρών (Ιωάννου, 2001).

3.2.2. ΕΝΕΡΓΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Τα σημεία της επιφάνειας των εδαφικών σωματιδίων στα οποία λαμβάνει χώρα η συμπλοκοποίηση ονομάζονται ενεργές ομάδες επιφανείας (surface functional groups). Πρόκειται για χημικώς ενεργές μοριακές μονάδες, οι οποίες βρίσκονται στην περιφέρεια της δομής του στερεού υλικού έτσι ώστε να είναι δυνατή η συμπλοκοποίηση με τα αντίστοιχα μόρια που εμπεριέχονται σε διάλυση στην υγρή φάση. Ουσιαστικά αντιδρούν με τα συστατικά του ρευστού μέσου, σχηματίζοντας σύμπλοκα. Η αντίδραση αυτή επηρεάζεται άμεσα από τις συνθήκες οι οποίες επικρατούν στο διάλυμα. Οι ενεργές ομάδες επιφανείας είναι δεσμευμένες σε ένα στερεό πλέγμα, με καθορισμένες αποστάσεις μεταξύ τους, σημείο στο οποίο διαφέρουν από τις συνήθεις ενεργές ομάδες.

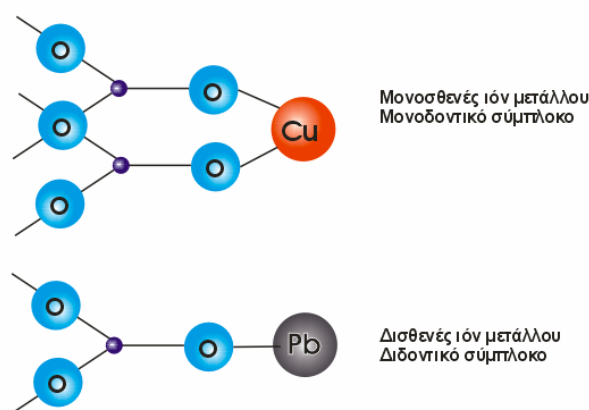
Οι ενεργές επιφανειακές ομάδες μπορεί να είναι οργανικές ή ανόργανες. Οι κυριότερες, αφθονότερες και πιο δραστικές ανόργανες ενεργές

επιφανειακές ομάδες είναι οι υδροξυλομάδες, οι οποίες συντάσσονται στην περιφέρεια βασικών συστατικών του εδάφους όπως για παράδειγμα στα φυλλοπυριτικά ορυκτά (καολινίτη, χλωρίτη κ.α.), τα άμορφα πυριτικά ορυκτά $[\text{Si}(\text{OH})_4]$, τα οξείδια των μετάλλων $[\text{FeO}, \text{MnO}, \text{PbO}]$, τα υδροξείδια $[\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3]$ και οξυ-υδροξείδια $[\text{FeO}(\text{OH})]$. Καθώς όλα τα παραπάνω συστατικά δύνανται να συνυπάρχουν μέσα στο εδαφικό υλικό, εμφανίζονται πολλών ειδών υδροξυλομάδες που διαχωρίζονται στερεοχημικά (Ιωάννου, 2001).

3.2.3. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

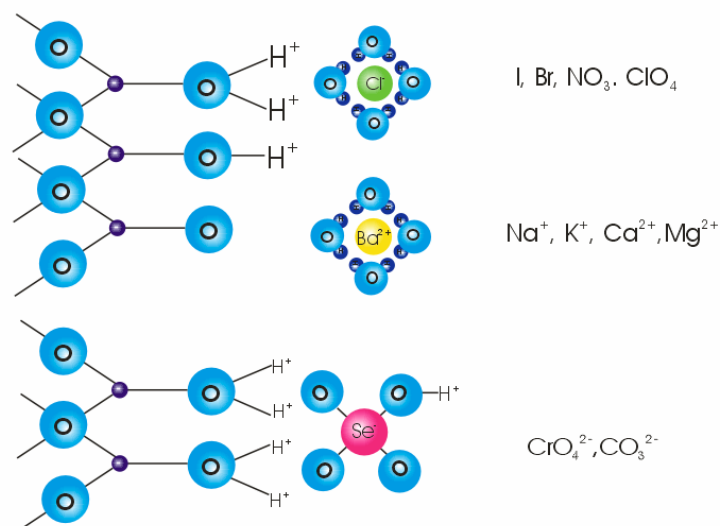
Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η αντίδραση μίας ενεργής ομάδας της επιφάνειας με ένα ιόν ή μόριο που περιέχεται στην υγρή φάση η οποία έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια αυτή, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μίας σταθερής μοριακής οντότητας η οποία ονομάζεται σύμπλοκο επιφανείας (surface complex) και το οποίο είναι σταθεροποιημένο πάνω στην επιφάνεια. Η συνολική αντίδραση ονομάζεται επιφανειακή συμπλοκοποίηση και διακρίνεται σε δύο είδη:

⇒ Εσωτερικής επιφάνειας (inner-sphere): όταν ανάμεσα στην ομάδα της επιφάνειας και του προσροφούμενου ιόντος ή μορίου δεν παρεμβάλλεται μόριο νερού. Ένα τέτοιο σύμπλοκο μπορεί να είναι είτε μονοδοντικό (monodentate) είτε διδοντικό (bidentate), όταν το ιόν του μετάλλου δεσμεύεται σε ένα άτομο οξυγόνου των υδροξυλομάδων της επιφάνειας και σε δύο άτομα αντίστοιχα. Συνεπώς τα μονοσθενή ιόντα μετάλλων σχηματίζουν μονοδοντικά σύμπλοκα ενώ τα δισθενή σχηματίζουν διδοντικά σύμπλοκα (εικ. 6). Ο δεσμός ο οποίος δημιουργείται είναι ιοντικός ή ομοιοπολικός. Ο σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής επιφανείας είναι βραδεία διαδικασία και συνήθως μη αντιστρέψιμη. Ο σχηματισμός ενός τέτοιου συμπλόκου μπορεί να μεταβάλλει το φορτίο του προσροφηθέντος ιόντος ή μορίου ανεξάρτητα από το πραγματικό φορτίο του.



Εικόνα 12: Σύμπλοκα εσωτερικής επιφανείας για μονοσθενή και δισθενή ιόντα μετάλλων

⇒ Εξωτερικής επιφάνειας (outer-sphere): Όταν ανάμεσα στην ομάδα της επιφάνειας και του προσροφούμενου ιόντος ή μορίου παρεμβάλλεται ένα μόριο νερού. Τα σύμπλοκα αυτά οφείλονται σε ηλεκτροστατικές επιδράσεις συνεπώς είναι ασθενέστερα από τα σύμπλοκα εσωτερικής επιφάνειας. Ο σχηματισμός τους είναι μία γρήγορη διαδικασία και συνήθως αναστρέψιμη. Λαμβάνει χώρα μόνο σε επιφάνειες που εμφανίζουν φορτίο αντίθετο από αυτό του προσροφούμενου ιόντος.



Εικόνα 13: Σύμπλοκα εξωτερικής επιφάνειας για μονοσθενή και δισθενή ιόντα

Πολλοί ερευνητές προτιμούν να αναφέρονται σε όλα τα σύμπλοκα των οποίων ο δεσμός είναι κυρίως ηλεκτροστατικός σαν εξωτερικής επιφάνειας, ανεξάρτητα από το αν μόρια νερού παρεμβάλλονται ή όχι. (Nancollas, 1966). Τόσο τα σύμπλοκα εξωτερικής επιφάνειας όσο και τα σύμπλοκα εσωτερικής επιφάνειας, αποτελούν ιδεατές περιγραφές. Τα πραγματικά σύμπλοκα τείνουν να συμπεριλαμβάνουν και τους δύο τύπους δεσμού (Langmuir, 1997).

3.2.4. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΦΟΡΤΙΟ

Το επιφανειακό φορτίο αποτελεί βασική παράμετρο για την εκτίμηση του δυναμικού επιφάνειας και κατά συνέπεια των σταθερών προσρόφησης. Το φορτίο επιφάνειας οφείλεται στον ιονισμό των ομάδων της επιφάνειας των εδαφών με αποτέλεσμα να εμφανίζεται είτε θετικό είτε αρνητικό φορτίο στην επιφάνειά τους, το οποίο μπορεί να είναι μόνιμο ή μεταβαλλόμενο. Το φορτίο αυτό αναπτύσσεται με τρεις διαδικασίες (Stumm, 1992):

⇒ Ισόμορφη αντικατάσταση

Επιφανειακό φορτίο μπορεί να δημιουργηθεί λόγω ατελειών της κρυσταλλικής δομής της στερεάς επιφάνειας και λόγω ισόμορφης αντικατάστασης στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος. Για παράδειγμα αν σε μία ακολουθία πυριτικών τετραέδρων αντικατασταθεί ένα άτομο πυριτίου από ένα άτομο αργιλίου, δημιουργείται αρνητικό

φορτίο στην επιφάνεια αυτή (το αργίλιο έχει ένα ηλεκτρόνιο λιγότερο από το πυρίτιο). Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται συχνά στις αργίλους.

- ⇒ Αποβολή και πρόσληψη πρωτονίων - Χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια
 Το φορτίο μπορεί να δημιουργηθεί από χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι στερεές επιφάνειες περιλαμβάνουν ενεργές ομάδες που δύνανται να ιονιστούν, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την υδροξυλομάδα. Το φορτίο των σωματιδίων αυτών εξαρτάται από τον βαθμό ιονισμού (αποβολή και πρόσληψη πρωτονίων) και συνεπώς και από το pH. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι τα περισσότερα οξείδια και υδροξείδια επιδεικνύουν αμφοτερικό χαρακτήρα, δηλαδή ανάλογα με τις συνθήκες οξύτητας (pH) που επικρατούν, συμπεριφέρονται σαν οξέα ή σαν βάσεις. Συγκεκριμένα σε χαμηλές τιμές του pH υπερισχύει το θετικό φορτίο στην επιφάνεια, ενώ αντίθετα σε υψηλές τιμές του pH η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά
- ⇒ Ειδική προσρόφηση ανιόντων και κατιόντων.
 Προσρόφηση κατά προτίμηση ενός επιφανειακά ενεργού ιόντος μπορεί να λάβει χώρα λόγω ενός υδρόφοβου δεσμού ή δεσμού υδρογόνου ή Van der Waals δεσμού. Ο μηχανισμός της προσρόφησης κάποιων ιόντων όπως των χουμικών και των φουλβικών δεν είναι πλήρως καθορισμένος.

Βάσει της δομής των στερεών συστατικών των εδαφών και των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ αυτών και των ιόντων ενός υδατικού διαλύματος, το φορτίο επιφανείας μπορεί να αναλυθεί στις επιμέρους συνιστώσες του, των οποίων το άθροισμα δίνει το συνολικό επιφανειακό φορτίο και οι οποίες είναι οι εξής:

- ⇒ Επιφανειακό φορτίο του πλέγματος, σ_0
 ⇒ Επιφανειακό φορτίο του καθαρού πρωτονικού φορτίου, σ_H
 ⇒ Επιφανειακό φορτίο εσωτερικής επιφανείας, σ_{is}
 ⇒ Επιφανειακό φορτίο εξωτερικής επιφανείας, σ_{os}
 ⇒ Επιφανειακό φορτίο του στρώματος διάχυσης, σ_d

Το άθροισμα των παραπάνω φορτίων θα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να ισχύει η αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας. Καθώς όμως τα υδατικά διαλύματα μέσα στα οποία βρίσκονται τα εδαφικά υλικά είναι ηλεκτρικά ουδέτερα, θα πρέπει να είναι ουδέτερο και το επιφανειακό φορτίο του εδαφικού υλικού. Συνεπώς θα πρέπει να ισχύει:

$$\sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d = 0$$

Καθοριστικός παράγοντας για να κρίνουμε το είδος του επιφανειακού φορτίου σε εδάφη που εμφανίζουν μεταβαλλόμενο επιφανειακό φορτίο, είναι η γνώση του σημείου μηδενικού φορτίου (PZC). Ως σημείο μηδενικού φορτίου ορίζεται η τιμή του pH του υδατικού διαλύματος στην οποία μία ή περισσότερες από τις παραπάνω συνιστώσες του επιφανειακού φορτίου μηδενίζονται. Για pH μεγαλύτερο από pH_{PZC} η επιφάνεια των σωματιδίων εμφανίζει περίσσεια αρνητικού φορτίου, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για pH μικρότερο από pH_{PZC} .

Το σημείο μηδενικού φορτίου για τα διάφορα συστατικά του εδάφους ποικίλει. Τα οξείδια των μετάλλων έχουν υψηλή τιμή του PZC ενώ τα αργιλικά ορυκτά και το οργανικό υλικό έχουν χαμηλές τιμές PZC (πιν.6).

Material	pzc
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9.1
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	5.0
$\gamma\text{-AlOOH}$	8.2
CuO	9.5
Fe_3O_4	6.5
$\alpha\text{-FeOOH}$	7.8
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6.7
"Fe(OH) ₃ " (amorphous)	8.5
MgO	12.4
$\delta\text{-MnO}_2$	2.8
$\beta\text{-MnO}_2$	7.2
SiO ₂	2.0
ZrSiO ₄	5.0
Feldspars	2–2.4
Kaolinite	4.6
Montmorillonite	2.5
Albite	2.0
Chrysotile	> 10

Πίνακας 5: Point of Zero Charge διαφόρων ορυκτών (Sparks, 1995)

Η τιμή του PZC για ένα έδαφος είναι αντιπροσωπευτική της σύστασης του εδάφους. Γενικά ο επιφανειακός εδαφικός ορίζοντας έχει μικρότερη τιμή PZC από ότι τα χαμηλότερα στρώματα του εδάφους, καθώς το οργανικό υλικό είναι περισσότερο στην επιφάνεια και έχει τυπικά χαμηλή τιμή του PZC. Χαμηλή τιμή του PZC υποδεικνύει ότι το έδαφος έχει καθαρό αρνητικό φορτίο για μεγάλο εύρος pH με αποτέλεσμα να έχει την ικανότητα να προσροφά κατιόντα. Γενικά, το PZC ενός εδάφους αυξάνεται με το βάθος, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αργίλους και οξειδία. Συνεπώς, σε μεγαλύτερα βάθη, το έδαφος έχει θετικό φορτίο και ηλεκτροστατικά τείνει να προσροφάει ανιόντα (Sparks, 1995).

Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε ότι το επιφανειακό φορτίο επηρεάζεται τόσο από τις ιδιότητες του εδαφικού υλικού όσο και από την σύσταση των υδατικού διαλύματος. Συγκεκριμένα οι παράγοντες που το επηρεάζουν είναι οι εξής:

- ⇒ Συστατικά του εδαφικού υλικού: Το επιφανειακό φορτίο προέρχεται τόσο από ανόργανα όσο και από οργανικά συστατικά του εδάφους. Συγκεκριμένα συστατικά που αποτελούν πηγές επιφανειακού φορτίου είναι τα πυριτικά ορυκτά, τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα φυλλοπυριτικά ορυκτά. Το επιφανειακό φορτίο που προσδίδουν τα οξείδια και ένυδρα οξείδια των μετάλλων μπορεί να είναι είτε μόνιμο είτε μεταβαλλόμενο ενώ η φύση και η έκτασή του επηρεάζεται ισχυρά από την σύσταση του υδατικού διαλύματος και την οξύτητά του. Γενικά τα οξείδια των μετάλλων συνεισφέρουν σημαντικά στην ανάπτυξη μεγάλης πυκνότητας επιφανειακού φορτίου. Οργανικά συστατικά που συνεισφέρουν είναι κυρίως οι χουμικές ενώσεις.
- ⇒ Ιοντική ισχύς: Σύμφωνα με την θεωρία Gouy-Chapman, η οποία θα αναλυθεί παρακάτω, για συμμετρικούς ηλεκτρολύτες, το επιφανειακό φορτίο είναι ανάλογο με την τετραγωνική ρίζα της ιοντικής ισχύος του υδατικού διαλύματος. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και πειραματικά, καθώς αύξηση του ηλεκτρολύτη του διαλύματος αυξάνει το καθαρό επιφανειακό φορτίο.

- ⇒ Σύσταση του υδατικού διαλύματος: Η σύσταση του υδατικού διαλύματος επηρεάζει έμμεσα το επιφανειακό φορτίο, αφού επηρεάζει πρωταρχικά την ιοντική ισχύ του διαλύματος και το pH του διαλύματος, ιδιότητες που όπως είδαμε είναι καθοριστικές για την ανάπτυξη του. Ειδικά για το pH, εκτός από την προσφορά υδρογόνων για προσρόφηση πάνω στις υδροξυλομάδες της επιφανείας, επηρεάζει το επιφανειακό φορτίο και με τον αποχωρισμό των ενεργών ομάδων από την οργανική ουσία. Συγκεκριμένα, αύξηση του pH οδηγεί στην αύξηση του αρνητικού επιφανειακού φορτίου ενώ μείωση του οδηγεί στην αύξηση του θετικού επιφανειακού φορτίου.
- ⇒ Προσρόφηση ανιόντων και κατιόντων: Συνεισφορά στο επιφανειακό φορτίο έχουν και τυχόν προσροφημένα ανιόντα και κατιόντα στην επιφάνεια. Το φορτίο που προστίθεται στην επιφάνεια εξαρτάται από το φορτίο του προσροφούμενου ιόντος αλλά έχει παρατηρηθεί ότι διαφέρει για ιόντα του ίδιου φορτίου (Ιωάννου, 2001).

3.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

3.3.1. ΓΕΝΙΚΑ

Η προσρόφηση είναι από τις κυριότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε εδάφη. Το βασικό χαρακτηριστικό της διαδικασίας της προσρόφησης αλλά και κύριος λόγος του επιστημονικού ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει, είναι το γεγονός ότι παρέχει την δυνατότητα απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών, μετάλλων, οργανικών ουσιών κ.α. μέσω της συγκράτησής τους στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, επομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών. Ο όρος προσρόφηση (adsorption) χρησιμοποιείται για να περιγράψει την απομάκρυνση μιας ουσίας που περιέχεται σε διάλυση σε ένα υγρό μέσο, μέσω της επαφής του υγρού αυτού μέσου με μικρά σωματίδια ενός πορώδους στερεού, στο οποίο προσροφούνται ή συνδέονται επιλεκτικά κάποια από τα συστατικά του υγρού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης στην διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνονται τα μόρια της διαλυμένης ουσίας από το διάλυμα, απομακρύνεται ο διαλύτης από την επιφάνεια του στερεού υλικού και προσκολλούνται μόρια της διαλυμένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια του στερεού υλικού. (Stumm, 1992). Πρόκειται συνεπώς για μία διεργασία μεταφοράς μάζας καθώς ένα συστατικό της υδατικής φάσης μεταφέρεται στην στερεά φάση (Metcalf & Eddy, 2003). Μία πλήρης κατανόηση της διαδικασίας της προσρόφησης απαιτεί τον πλήρη χαρακτηρισμό της αλληλεπίδρασης του διαλύματος με την επιφάνεια μέσω της γνώσης των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του διαλύτη, του διαλύματος και του προσροφητή (Westall, 1987).

Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στην διεπιφάνεια, ονομάζεται προσρόφημα (adsorbate) και το στερεό στην επιφάνεια του οποίου γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητής (adsorbent) (Λέκκας, 1996). Στην συγκεκριμένη περίπτωση, το προσρόφημα είναι οι ενώσεις του χαλκού και ο προσροφητής είναι το έδαφος.

Οι αντιδράσεις προσρόφησης επηρεάζουν τρεις βασικές διαδικασίες από την άποψη της υδατικής χημείας:

- ⇒ την κατανομή των στοιχείων μεταξύ της υδατικής και σωματιδιακής φάσης, η οποία με τη σειρά της επηρεάζει την μεταφορά τους μέσω της υδρογεώσφαιρας.
- ⇒ Τις ηλεκτροστατικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων, οι οποίες επηρεάζουν την συσσώρευση και την μεταφορά τους
- ⇒ Τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες, συμπεριλαμβανομένης της διάλυσης, της κατακρήμνισης και των επιφανειακά καταλυόμενων αντιδράσεων των διαλυτών ουσιών.

Μία πλήρης κατανόηση της προσρόφησης απαιτεί τον χαρακτηρισμό των αλληλεπιδράσεων των διαλυτών ουσιών με την επιφάνεια σε σχέση με βασικές χημικές και φυσικές ιδιότητες του διαλύτη, της διαλυμένης ουσίας και του προσροφητή. Για τον χαρακτηρισμό αυτό είναι καθοριστικές όχι μόνο οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας και της διαλυμένης ουσίας αλλά και πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας, του διαλύτη και της διαλυτής ουσίας (Stumm & Westall, 1987).

Για την εκτίμηση της κίνησης των ιόντων και των βαρέων μετάλλων σε εδάφη και υπόγεια νερά, είναι απαραίτητη η μοντελοποίηση της διαδικασίας της προσρόφησης. Για την προσομοίωση λοιπόν της προσρόφησης, υπάρχουν τα εμπειρικά μοντέλα και τα μοντέλα που στηρίζονται στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Τα εμπειρικά μοντέλα είναι εξισώσεις που περιγράφουν την προσρόφηση σε σταθερό pH ενώ τα μοντέλα της επιφανειακής συμπλοκοποίησης περιγράφουν την διαδικασία σε μεταβλητό pH (Νικολαΐδης 2005).

3.3.2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι οι εξής (Νικολαΐδης, 2005):

- ⇒ Φυσική προσρόφηση: Η προσρόφηση του τύπου αυτού οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις τύπου Van der Waals ή London. Κατά την προσρόφηση αυτή τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
- ⇒ Χημική προσρόφηση: Η προσρόφηση του τύπου αυτού οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφανείας.
- ⇒ Ηλεκτροστατική προσρόφηση: Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονταλλακτών όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

Η φυσική προσρόφηση παρατηρείται περισσότερο στις χαμηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης ενώ η χημική προσρόφηση παρατηρείται στις υψηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια προσρόφησης.

Η συγκέντρωση των προσροφώμενων στην επιφάνεια μορίων μπορεί επίσης να είναι αποτέλεσμα του λυόφοβου χαρακτήρα των διαλυμένων στην υγρή φάση μορίων.

Για τα περισσότερα συστήματα η προσρόφηση προκαλείται από τον συνδυασμό των προαναφερθέντων διεργασιών.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο όρος «μηχανισμός» προσρόφησης, χρησιμοποιείται για την περιγραφή της διαδικασίας της προσρόφησης, μετά από την επίτευξη ισορροπίας στο σύστημα λαμβάνοντας υπόψη το άθροισμα της ηλεκτροχημικής ενέργειας που ευθύνεται για την επίτευξη της ισορροπίας του συστήματος και όχι τόσο με την κινητική έννοια και την περιγραφή των βημάτων που οδηγούν στην κατάσταση ισορροπίας του συστήματος. Οι μηχανισμοί θεωρούνται πρώτα στο γενικό επίπεδο των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων και στη συνέχεια συγκεκριμενοποιούνται στο ειδικότερο επίπεδο των συστημάτων διαλύτη- διαλυμένης ουσίας - επιφανείας. Οι κυριότερες ενδομοριακές αντιδράσεις που θεωρείται ότι

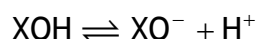
λαμβάνουν χώρα σε σημαντικό βαθμό στη διεπιφάνεια υγρών στερεών, δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

A. Χημικές αντιδράσεις με τις επιφάνειες
Επιφανειακή υδρόλυση
Επιφανειακή συμπλοκοποίηση
Επιφανειακή εναλλαγή υποκαταστατών
Δημιουργία δεσμών υδρογόνου
B. Ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις με τις επιφάνειες
Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση
Πόλωση
Γ. Αντιδράσεις με τον διαλύτη
Αποβολή λόγω υδροφοβικών δυνάμεων

Πίνακας 6: Βασικές ενδομοριακές αντιδράσεις για υδατική χημεία επιφανείας (Stumm, 1992)

Οι χημικές αντιδράσεις μείζονος σημασίας είναι αυτές μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και της επιφάνειας και αυτές μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη. Η αλληλεπίδραση του διαλύτη με την επιφάνεια είναι ήσσονος σημασίας, καθώς υπό φυσιολογικές συνθήκες, το νερό είναι ο μοναδικός διαλύτης. Παρόλο που η κύρια χημική αλληλεπίδραση των διαλυμένων ουσιών με την επιφάνεια λαμβάνει χώρα μέσω της δημιουργίας δεσμών συντονισμού, διάφοροι τύποι αντιδράσεων μέσω των οποίων σχηματίζονται οι δεσμοί αυτοί μπορούν να διακριθούν, όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα. Οι αντιδράσεις των υδροξυλομάδων επιφανείας δημιουργούνται αναλογικά, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

Υδρόλυση (Οξέως - βάσεως) : $\text{XOH}_2^+ \rightleftharpoons \text{XOH} + \text{H}^+$



Συμπλοκοποίηση δισθενών κατιόντων: $\text{XOH} + \text{M}^{2+} \rightleftharpoons \text{XOM}^+ + \text{H}^+$

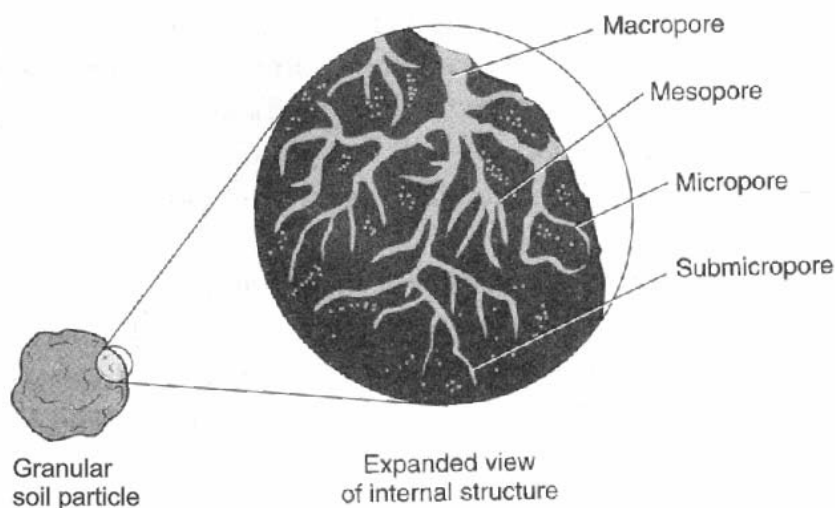
Η διαλυτότητα μιας ουσίας είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την προσρόφησή της στην διεπιφάνεια υγρού στερεού. Εάν το διαλυμένο μόριο δεν έχει χημική συμβατότητα με το νερό, θα κινηθεί προς την στερεά φάση. Επομένως οι υδρόφοβες ουσίες προσροφούνται ευκολότερα από τα υδατικά διαλύματα σε αντίθεση με τις υδρόφιλες που προσροφούνται δυσκολότερα. Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή .

Η ισορροπία της προσρόφησης επηρεάζεται άμεσα από τα συστατικά του διαλύματος, από το pH αλλά και από το μέγεθος των πόρων σε σχέση με το μέγεθος των μορίων του προσροφημένου μορίου.

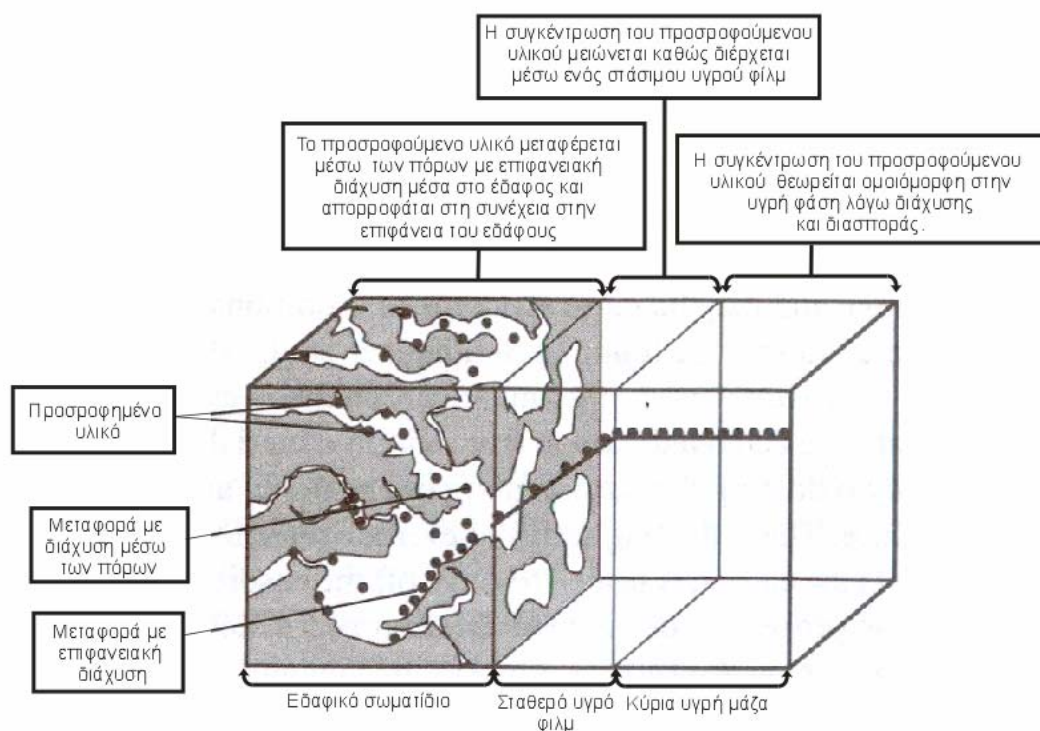
Η διαδικασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα στα εξής βήματα:

- ⇒ Μεταφορά στο κυρίως διάλυμα
Περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση μέσω της κύριας μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ που περιβάλλει τον προσροφητή.
- ⇒ Μεταφορά μέσω διάχυσης στο υγρό φιλμ
Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού μέσω του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή.
- ⇒ Μεταφορά μέσω των πόρων
Περιλαμβάνει την μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή.
- ⇒ Ρόφηση
Περιλαμβάνει την σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή καθώς επίσης και στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους και υπομικροπόρους (Εικ. 14,15). Η επιφάνεια των μακρο και μεσοπόρων είναι μικρή σε σύγκριση με την επιφάνεια των μικροπόρων και των υπομικροπόρων και το ποσό του προσροφούμενου υλικού στις θέσεις αυτές θεωρείται αμελητέο (Metcalf & Eddy, 2003).



Εικόνα 14: Τύποι θέσεων προσρόφησης σε κοκκώδες σωματίδιο χώματος



Εικόνα 15: Προσομοίωση διαδικασίας προσρόφησης σε εδαφικό σωματίδιο (Πηγή: Metcalf & Eddy, 1987 (modified))

Επειδή η προσρόφηση συμβαίνει σε μία σειρά από βήματα όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το πιο αργό βήματα λέγεται ρυθμορυθμιστικό βήμα. Γενικά αν η φυσική προσρόφηση είναι η κυρίαρχη μέθοδος προσρόφησης, ένα από τα βήματα που περιλαμβάνουν μεταφορά με διάχυση θα είναι το ρυθμορυθμιστικό, γιατί ο ρυθμός της φυσικής προσρόφησης είναι μικρός. Σε περιπτώσεις που η χημική προσρόφηση είναι η κύρια μέθοδος προσρόφησης, το βήμα της ρόφησης έχει παρατηρηθεί να είναι το ρυθμορυθμιστικό. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης έχει επιτευχθεί ισορροπία (Metcalf & Eddy, 2003).

3.3.3. Η ΕΙΔΙΚΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ

Στα εδάφη, δηλαδή στο ανώτερο μέρος του φλοιού της γης και συγκεκριμένα στους τρεις πρώτους ορίζοντες, O, A και B, ο μηχανισμός της προσρόφησης είναι βασικός παράγοντας επιρροής για την κινητικότητα των θρεπτικών ουσιών και των ρυπαντών. Λόγω της σύστασης των εδαφών, λαμβάνουν χώρα όλα τα είδη της προσρόφησης τα οποία αναφέρθηκαν παραπάνω. Η ιοντοανταλλαγή είναι μια αντίδραση που λαμβάνει χώρα λόγω μόνιμων επιφανειακών φορτίων, ενώ αντίθετα η φυσική και χημική προσρόφηση οφείλεται σε μεταβλητά επιφανειακά φορτία.

Τα εδάφη αποτελούνται από ορυκτά, οργανική ύλη και επικαλύψεις οξειδίων μετάλλων. Στα μεν αργιλικά ορυκτά, τα οποία λόγω των ισομορφικών αντικαταστάσεων των κεντρικών τους μετάλλων έχουν μόνιμο αρνητικό επιφανειακό φορτίο που μέσα στα διαλύματα ισοσταθμίζεται από άλλα κατιόντα, οφείλεται η εκδήλωση της αντίδρασης της ανταλλαγής ιόντων στα

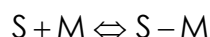
εδάφη. Στα δε μη αργιλικά ορυκτά, στην οργανική ύλη και στις επικαλύψεις οξειδίων τα οποία εμφανίζουν μεταβλητό επιφανειακό φορτίο, οφείλεται η εκδήλωση της αντίδρασης της προσρόφησης.

Καθώς λοιπόν το έδαφος αποτελείται από διάφορα κλάσματα των παραπάνω υλικών, και οι δύο αντιδράσεις συμβαίνουν ταυτόχρονα και ο διαχωρισμός τους δεν είναι πάντα δυνατός (Νικολαΐδης, 2005).

Όσο αφορά την κινητικότητα των μετάλλων στο υπέδαφος, ελέγχεται περισσότερο από την προσρόφηση και όχι από την ιοντοανταλλαγή η οποία ελέγχει την κινητικότητα και έκπλυση κυρίως των κατιόντων του εδάφους (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+).

3.3.4. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η προσρόφηση μίας διαλυτής ουσίας Μ σε μία επιφάνεια με θέσεις προσρόφησης S σε σταθερή θερμοκρασία μπορεί να προσομοιωθεί με την εξής αντίδραση (Νικολαΐδης, 2005):



Σε κατάσταση ισορροπίας, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της στο διάλυμα. Πάνω σε αυτή την βάση, έχουν αναπτυχθεί διάφορα ισόθερμα, τα οποία στηρίζονται σε διαφορετικές παραδοχές και συνεπώς προσομοιάζουν την διαδικασία της προσρόφησης διαφορετικά.

Η ποσότητα του προσροφήματος που μπορεί να προσροφηθεί από τον προσροφητή είναι συνάρτηση τόσο των χαρακτηριστικών του προσροφήματος και της συγκέντρωσης του, όσο και της θερμοκρασίας. Τα χαρακτηριστικά του προσροφήματος που είναι πρωτεύουσας σημασίας είναι: η διαλυτότητα, η μοριακή δομή, το μοριακό βάρος και η πολικότητα. Γενικά, το ποσό του υλικού που προσροφάται καθορίζεται σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση για συνθήκες ισορροπίας και με σταθερή θερμοκρασία (Metcalf & Eddy, 2003). Η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Η ισόθερμη προσρόφησης συνεπώς αντιπροσωπεύει την σχέση ισορροπίας ανάμεσα στην συγκέντρωση στην προσροφημένη φάση και στην υγρή φάση.

Η ποσότητα του προσροφήματος που προσροφάται μπορεί να υπολογιστεί με την παρακάτω εξίσωση:

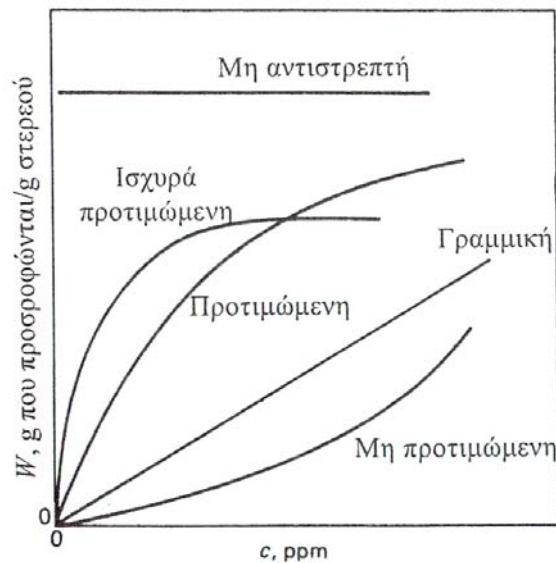
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V$$

όπου q_e η συγκέντρωση της προσροφημένης φάσης στον προσροφητή μετά από την ισορροπία σε mg προσροφήματος/g προσροφητή

C_0 η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα

C_e η συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα μετά την επίτευξη της ισορροπίας mg/L

V ο όγκος της υγρής μάζας
 M η μάζα του προσροφητή



Εικόνα 16: Τύποι ισοθερμών προσρόφησης (McCabe et al, 2003)

Στην εικόνα 16 παρουσιάζονται μερικές τυπικές ισοθερμές. Η γραμμική ισοθερμή ξεκινά από την αρχή των αξόνων και η ποσότητα που προσροφάται είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του ρευστού. Οι ισοθερμές που είναι κυρτές προς τα επάνω είναι οι προτιμώμενες, επειδή μπορεί να επιτευχθεί ένα σχετικά υψηλό φορτίο στερεού όταν η συγκέντρωση του στερεού είναι μικρή. (McCabe et al, 2003).

Μία άλλη κατηγοριοποίηση των ισοθερμών προσρόφησης δίνεται στην εικόνα 17. Στην περίπτωση της ισοθερμής τύπου S, η κλίση αρχικά αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, αλλά σταδιακά μειώνεται και μηδενίζεται καθώς οι κενές θέσεις προσρόφησης πληρώνονται. Αυτός ο τύπος της ισοθερμής υποδεικνύει ότι σε μικρές συγκεντρώσεις η επιφάνεια παρουσιάζει μικρή αλληλεπίδραση με την προσροφούμενη ουσία, η οποία αυξάνεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

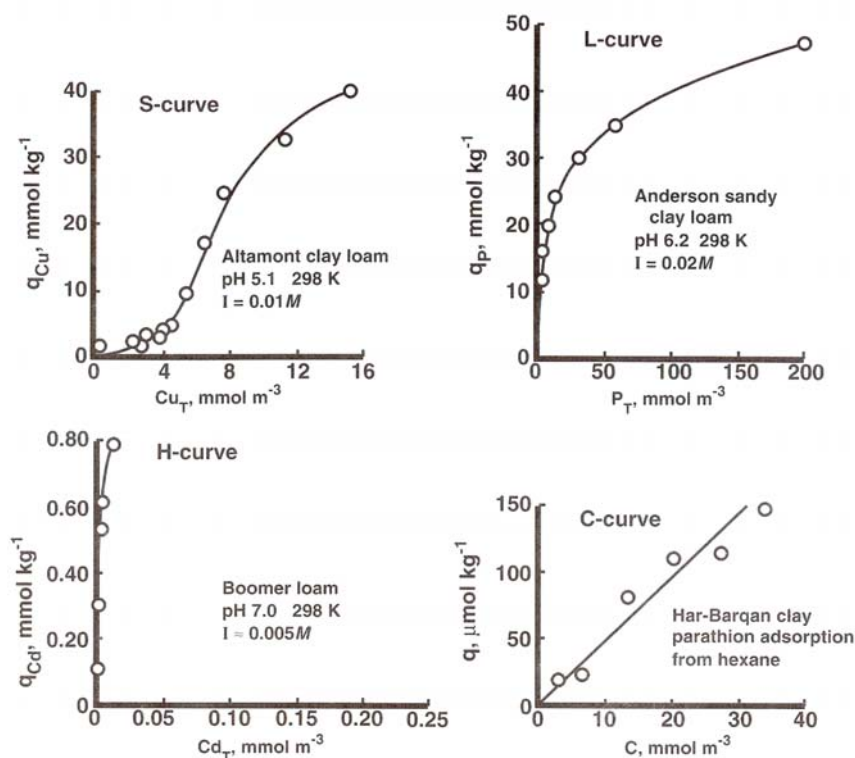
Η ισοθερμή τύπου L (Langmuir) χαρακτηρίζεται από ελάττωση της κλίσης με την αύξηση της συγκέντρωσης καθώς οι κενές θέσεις προσρόφησης μειώνονται όσο ο προσροφητής πληρώνεται. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται αντίθετη συμπεριφορά σε σχέση με την καμπύλη τύπου S, αφού σε μικρές συγκεντρώσεις υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση του προσροφητή με την προσροφούμενη ουσία, η οποία όμως μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση.

Η ισοθερμή τύπου H υποδεικνύει ισχυρή αλληλεπίδραση του προσροφητή και προσροφούμενης ουσίας όπως την δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής επιφανείας.

Η ισοθερμή τύπου C υποδεικνύει ένα μηχανισμό καταμερισμού με τον οποίο τα προσροφούμενα ιόντα ή μόρια κατανέμονται μεταξύ της διεπιφάνειας υγρού στερεού και της υγρής φάσης χωρίς κάποιο συγκεκριμένο δεσμό μεταξύ του προσροφητή και του προσροφούμενου μέσου.

Οι ισοθερμές προσρόφησης χρησιμοποιούνται απλώς για να περιγράψουν μακροσκοπικά τα πειραματικά δεδομένα και δεν υποδεικνύουν κάποιον

συγκεκριμένο μηχανισμό προσρόφησης. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορούν αν διερευνηθούν με μοριακές μελέτες, όπως για παράδειγμα με την βοήθεια της φασματοσκοπίας. Συνεπώς, η περιγραφή πειραματικών δεδομένων προσρόφησης με έναν από τους παραπάνω τύπους προσρόφησης, δεν σημαίνει ότι είναι η μοναδική ή ότι λαμβάνει χώρα μόνο προσρόφηση. Επίσης, δεν είναι πάντα δυνατή η διάκριση μεταξύ προσρόφησης και κατακρήμνισης, καθώς οι δύο αυτές διεργασίες λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και έχουν και οι δύο ως αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας από το διάλυμα (Sparks, 1995).



Εικόνα 17: Οι τέσσερις κύριες κατηγορίες ισόθερμων προσρόφησης (Sposito, 1984)

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα προσρόφησης, καθένα από τα οποία κατατάσσεται σε μία από τις κατηγορίες προσρόφησης που παρουσιάστηκαν παραπάνω, με πιο γνωστά τα μοντέλα του Langmuir, Freundlich, BET και το μοντέλο της γραμμικής κατανομής.

3.3.4.1. ΜΟΝΤΕΛΟ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ

Για χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένης ουσίας, υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ προσροφημένης και διαλυτής συγκέντρωσης. Ο συντελεστής κατανομής μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης δίνεται από την εξίσωση:

$$K_d = \frac{[S - M]}{[M]_T}$$

Ο συντελεστής K_d είναι ο συντελεστής κατανομής μεταξύ της στερεάς και της υδατικής φάσης και ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης του προσροφούμενου είδους στα στερεά προς τη συνολική διαλυμένη συγκέντρωση σε ισορροπία. Ο συντελεστής αυτός είναι εμπειρικός αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να είναι χρήσιμος για σύγκριση της ικανότητας προσρόφησης σε φυσικά ύδατα και εδάφη (Νικολαΐδης, 2005).

3.3.4.2. ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR

Η ισόθερμος του Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης. Εντούτοις έχει παρατηρηθεί ότι δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο υδατικό διάλυμα. Ακόμα όμως και στην περίπτωση αυτή, η εγκυρότητά του μοντέλου έχει αμφισβητηθεί, λόγω των εξιδανικευμένων παραδοχών στις οποίες βασίζεται.

Η βασική παραδοχή που χρησιμοποιεί το μοντέλο αυτό είναι ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε επίπεδες επιφάνειες με πανομοιότυπες θέσεις προσρόφησης οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο, με αποτέλεσμα η προσρόφηση να είναι περιορισμένη σε μία μόνο στιβάδα. Σαν συνέπεια θεωρείται ότι υπάρχει περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης, η οποία ελαχιστοποιείται όταν έχει προσροφηθεί τόση ποσότητα ώστε να καλυφθεί η στιβάδα αυτή.

Άλλες υποθέσεις στις οποίες βασίζεται το μοντέλο του Langmuir είναι ότι η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή και ανεξάρτητη της κάλυψης της επιφάνειας, ότι δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση του προσροφήματος στην έκταση της διεπιφάνειας (Λέκκας, 1996) και ότι η προσρόφηση είναι αναστρέψιμη. Τέλος θεωρεί ότι δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας, δηλαδή αυτή συμπεριφέρεται ιδεατά. Καθώς οι περισσότερες από τις παραδοχές αυτές δεν γίνονται δεκτές για ετερογενείς επιφάνειες όπως αυτές των εδαφών, η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται μόνο για καθαρά ποιοτικούς και περιγραφικούς σκοπούς (Sparks, 1995).

Από την σταθερά ισορροπίας της προσρόφησης K_L και την ισοστάθμιση μάζας μπορούμε να υπολογίσουμε την συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στην επιφάνεια (Νικολαΐδης, 2005):

$$K_L = \frac{\{S - M\}}{\{S\}\{M\}}$$

$$[S_T] = [S - M] + [S]$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει τελικά:

$$[S - M] = \frac{K_L [S_T] \{M\}}{1 + K \{M\}}$$

Μία πιο συνηθισμένη μορφή της εξίσωσης του Langmuir δίνεται παρακάτω:

$$q = \frac{kbC}{1 + kC}$$

όπου q η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή, C η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα, k μία σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού

προσρόφησης και b μία σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση C . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας (Λέκκας, 1996). Πολλές φορές η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται με την γραμμικοποιημένη της μορφή, για τον προσδιορισμό των σταθερών k και b μέσω της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων που προκύπτει από πειραματικά δεδομένα:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{kb} + \frac{C}{b}$$

Σε πολλές περιπτώσεις, η προσομοίωση της προσρόφησης με την εξίσωση της ισόθερμης του Langmuir γραφικά απεικονίζεται με επιμέρους γραφικά τμήματα. Διάφορες μελέτες απέδωσαν αυτήν την συμπεριφορά στην ύπαρξη διαφορετικών θέσεων προσρόφησης. Σύμφωνα με άλλες μελέτες, ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμο αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση, ενώ οι αποκλίσεις από την ισόθερμο του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμνιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμο του Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ισόθερμος Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμνιση (Veith and Sposito, 1977). Ωστόσο, έχει προταθεί από κάποιους ερευνητές μία τροποποιημένη εξίσωση η οποία να περιγράφει τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης θεωρώντας δύο θέσεις προσρόφησης με διαφορετική αλληλεπίδραση με την προσροφούμενη ουσία. Η εξίσωση αυτή έχει την παρακάτω μορφή:

$$q = \frac{k_1 b_1 C}{1 + k_1 C} + \frac{k_2 b_2 C}{1 + k_2 C}$$

όπου οι δείκτες 1 και 2 αναφέρονται στις θέσεις προσρόφησης 1 και 2 αντίστοιχα, για παράδειγμα σε χαμηλής και υψηλής ενέργειας θέσεις προσρόφησης. Η εξίσωση αυτή χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία για να περιγράψει την προσρόφηση σε εδάφη με διαφορετικές φυσικοχημικές και ορυκτολογικές ιδιότητες. Παρόλα αυτά η συνέπεια των δεδομένων με την εξίσωση αυτή δεν αποδεικνύει ότι υπάρχουν πολλαπλές θέσεις με διαφορετικής δυνατότητα αλληλεπίδρασης (Sparks, 1995).

3.3.4.3. ΙΣΟΘΕΡΜΗ FREUNDLICH

Η εξίσωση του Freundlich είναι εμπειρική και περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια. Το μοντέλο αυτό σε αντίθεση με το μοντέλο Langmuir θεωρεί ότι οι θέσεις προσρόφησης σε μία επιφάνεια είναι απεριόριστες με αποτέλεσμα να μην υπάρχει περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης τουλάχιστον στο εύρος των συγκεντρώσεων που υπάρχουν στα συστήματα που μας ενδιαφέρουν (Νικολαΐδης, 2005). Χρησιμοποιείται όταν αναμένεται περισσότερο από μονοστρωματική επικάλυψη της επιφάνειας και οι θέσεις απορρόφησης είναι ετερογενείς, δηλαδή έχουν

διαφορετικές ενέργειες δεσμού. Γίνεται η υπόθεση ότι υπάρχει απεριόριστος αριθμός θέσεων που δεν έχουν αντιδράσει. Η εξίσωση που δίνει την συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στην επιφάνεια είναι (Schnoor, 2003):

$$[S - M] = K_f [M]^{1/n} \text{ ή } q = K_f C^{1/n}$$

Πολλές φορές η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται με την γραμμικοποιημένη της μορφή, για την εύρεση του συντελεστή K_f και του n μέσω της σχεδίασης ευθείας ελαχίστων τετραγώνων από πειραματικά δεδομένα:

$$\ln([S - M]) = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln([M]) \text{ ή } \ln q = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C$$

Η σταθερά K_f , εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού δηλαδή την δυναμικότητα του προσροφητικού για την συγκεκριμένη ουσία. Η σταθερά n ονομάζεται σταθερά προσρόφησης και ουσιαστικά πρόκειται για συντελεστή διόρθωσης. Για μεγάλη σταθερά προσρόφησης η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας γίνεται ανεξάρτητη από την συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα. Η ισόθερμη καμπύλη γίνεται οριζόντια κι η προσρόφηση ονομάζεται μη αντιστρεπτή. Όταν η σταθερά προσρόφησης είναι μικρή, ο δεσμός προσρόφησης είναι ασθενής και η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση της ουσίας στη διαλυτή φάση. Για σταθερά προσρόφησης ίση με την μονάδα η ισόθερμη του Freundlich γίνεται ίδια με το γραμμικό μοντέλο και η σταθερά K_f ισούται με τον συντελεστή κατανομής K_d .

Οι παραπάνω εξισώσεις δεν ισχύουν για οποιαδήποτε συγκέντρωση $[M]$. Η τιμή της $[S - M]$ αυξάνει καθώς η $[M]$ αυξάνει, αλλά όταν η $[S - M]$ έχει την τιμή κορεσμού, περαιτέρω αύξηση της $[M]$ δεν έχει επίπτωση στην τιμή της $[S - M]$ (Λέκκας, 1996). Συνεπώς, η ισόθερμος Freundlich θεωρείται ότι δίνει καλή προσομοίωση για μικρές συγκεντρώσεις στο υδατικό διάλυμα (Sparks, 1995). Καθώς έχει παρατηρηθεί ότι η εξίσωση του Freundlich δίνει καλά αποτελέσματα ανεξαρτήτως του μηχανισμού προσρόφησης, θεωρείται ότι δεν μπορεί να περιγράψει τους μηχανισμούς αυτούς στις επιφάνειες των εδαφικών συστατικών (Ιωάννου, 2001). Σε αρκετές περιπτώσεις πολλαπλές κλίσεις στην αναπαράσταση πειραματικών δεδομένων με την ισόθερμη Freundlich, έχουν ερμηνευθεί σαν αποτέλεσμα διαφορετικών θέσεων προσρόφησης, κάτι που όμως είναι υποθετικό και δεν έχει αποδειχθεί (Sparks, 1995).

3.3.4.4. ΙΣΟΘΕΡΜΗ BET

Σύμφωνα με το μοντέλο των Brunauer, Emmet και Teller στην επιφάνεια του προσροφητή σχηματίζονται περισσότερα του ενός στρώματα προσροφημένων μορίων. Αν και η ισόθερμη αυτή χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την προσρόφηση αερίων σε πορώδη υλικά, βρίσκει εφαρμογή και σε υδατικά συστήματα σε περίπτωση κατακρήμνισης (Farley et al., 1985).

Το μοντέλο αυτό περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$[S - M] = \frac{q_{\max} b[M]}{([M] - [M]_{\text{sat}}) \left[1 + (b - 1) \frac{[M]}{[M]_{\text{sat}}} \right]}$$

όπου $[M]_{\text{sat}}$ η συγκέντρωση κορεσμού της διαλυμένης ουσίας, ή διαφορετικά

$$q = \frac{B c_{\text{eq}} b}{(c_s - c_{\text{eq}}) \left(1 + (B - 1) \left(\frac{c_{\text{eq}}}{c_s} \right) \right)}$$

Η αντιστοιχία των σταθερών των δύο μορφών της ισόθερμης BET είναι $(B)_{\text{εξ.2}} = (b)_{\text{εξ.1}}$ και $(q_{\max})_{\text{εξ.1}} = (b)_{\text{εξ.2}}$.

Η σταθερά B εκφράζει την ενέργεια αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια, η σταθερά b την δυνατότητα μονοεπιφανειακής κάλυψης και η C_s την συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας όταν το διάλυμα είναι κορεσμένο.

Όπως και οι άλλες ισόθερμες, η ισόθερμη BET μπορεί να γραμμικοποιηθεί:

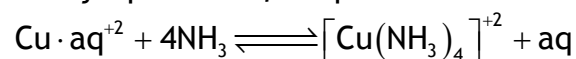
$$\frac{c_{\text{eq}}}{(c_s - c_{\text{eq}})q} = \frac{1}{Bb} + \left(\frac{(B - 1)}{Bb} \right) \left(\frac{c_{\text{eq}}}{c_s} \right)$$

3.4. ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ

3.4.1. ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

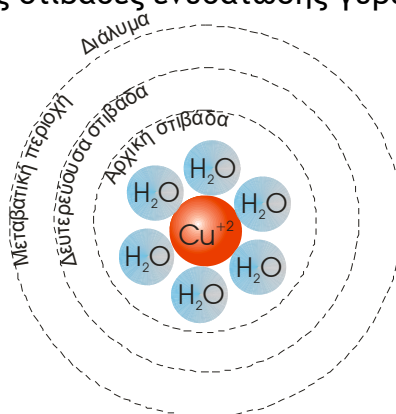
Η ιδιότητα των μετάλλων να σχηματίζουν σύμπλοκα είτε βρίσκονται στο νερό είτε στο έδαφος, είναι καθοριστική τόσο για την κινητικότητά τους στα μέσα αυτά όσο και για την τοξικότητά τους στους υδρόβιους οργανισμούς και στους οργανισμούς που δραστηριοποιούνται στο έδαφος. Αυτό συμβαίνει γιατί η τοξικότητα των μετάλλων στους οργανισμούς αυτούς καθορίζεται από την ενεργότητα των ελευθέρων ιόντων και όχι από την ολική διαλυτή συγκέντρωση. Συνεπώς η δημιουργία συμπλόκων μειώνει την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων στα υδάτινα και εδαφικά οικοσυστήματα.

Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από το ότι όπως όλες οι αντιδράσεις έτσι και οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης βελτιώνουν την σταθερότητα των σχηματιζόμενων ενώσεων, με μεταβολή των σχέσεων συμπλοκοποίησης, μεταβάλλοντας δηλαδή είτε τον παράγοντα συμπλοκοποίησης είτε τον αριθμό σύνταξης. Για παράδειγμα στην περίπτωση σχηματισμού συμπλόκων του χαλκού με την αμμωνία, υποθέτοντας ότι δεν δημιουργούνται κατακρημνίσεις, έχουμε αλλαγή του αριθμού σύνταξης, δηλαδή του αριθμού των ζευγών των ηλεκτρονίων που έλκουν το μεταλλικό ιόν, σε τέσσερα:



Τα σύμπλοκα αποτελούνται από ένα ή περισσότερα κεντρικά μεταλλικά ιόντα και έναν αριθμό από μόρια που ονομάζονται υποκαταστάτες. Ο υποκαταστάτης είναι η ομάδα συμπλοκοποίησης. Όταν ο υποκαταστάτης προσκολλάται στο κεντρικό μεταλλικό ιόν χρησιμοποιώντας δύο ή περισσότερα ζεύγη ηλεκτρονίων, ονομάζεται χηλική ομάδα. Όταν η προσκόλληση γίνεται σε ένα σημείο ονομάζεται mono dentate ενώ όταν η βάση περιέχει περισσότερα από ένα μόρια υποκαταστατών και συνεπώς μπορεί να καταλάβει περισσότερες από μία θέσεις συμπλοκοποίησης, ονομάζεται multi dentate όπως αναλύθηκε και στο κεφάλαιο 3.2.3. (Stumm and Morgan, 1984).

Από τους πιο συνηθισμένους υποκαταστάτες είναι τα μόρια του νερού, τα οποία δημιουργούν σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα, σχηματίζοντας έτσι τα ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα. Κατά την διαδικασία της ενυδάτωσης, δημιουργούνται τέσσερις στιβάδες ενυδάτωσης γύρω από το μέταλλο:



Εικόνα 18: Περιοχές ενυδάτωσης του μορίου του χαλκού (Νικολαΐδης 2005)

Η πρώτη στιβάδα είναι η αρχική στιβάδα ενυδάτωσης στην οποία τα μόρια του νερού προσδένονται χημικά με το μέταλλο. Το ιόν του χαλκού έχει έξι σημεία προσκόλλησης οπότε έξι μόρια νερού προσκολλούνται πάνω στο ιόν του χαλκού. Η δεύτερη στιβάδα είναι η δευτερεύουσα στιβάδα ενυδάτωσης στην οποία τα μόρια του νερού διατάσσονται λόγω της ηλεκτροστατικής επίδρασης του ιόντος. Στη συνέχεια είναι η μεταβατική περιοχή η οποία διαχωρίζει το ενυδατωμένο μέταλλο από την κύρια μάζα του διαλύματος. Στη στιβάδα αυτή τα μόρια του νερού είναι λιγότερο διατεταγμένα και ο διαλύτης βρίσκεται σε αταξία. Μετά την μεταβατική περιοχή είναι η κύρια μάζα του διαλύματος στην οποία η παρουσία του μεταλλικού ιόντος δεν είναι αισθητή (Νικολαΐδης, 2005).

Κατά κανόνα στα φυσικά νερά υπάρχουν παραπάνω από ένας από τους δυνατούς υποκαταστάτες με αποτέλεσμα να υπάρχει μία ανταγωνιστική δράση για συμπλοκοποίηση μεταξύ των υποκαταστατών.

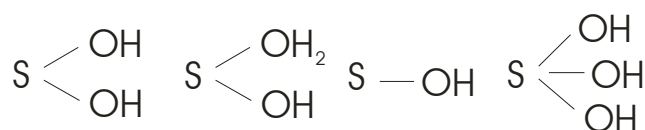
Την ανταγωνιστική αυτή δράση μπορούμε να την μελετήσουμε χρησιμοποιώντας κάποιο μοντέλο ισορροπίας.

3.4.2. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟ ΡΗ - ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ

Μία άλλη προσέγγιση της προσρόφησης είναι εκείνη της επιφανειακής συμπλοκοποίησης στην οποία θεωρούμε την προσροφημένη ουσία ως ένα επιφανειακό σύμπλοκο που προήλθε από την αντίδραση προσρόφησης. Έτσι επιλέγουμε το επιφανειακό σύμπλοκο ως συντελεστή και λύνουμε το σύστημα με κάποιο μοντέλο ισορροπίας (Νικολαΐδης 2005).

Η επιφανειακή συμπλοκοποίηση λαμβάνει χώρα σε μεγάλο ποσοστό στα οξείδια των μετάλλων (κυρίως του Si, Al και Fe), τα οποία περιέχονται στο χώμα και έχουν δημιουργηθεί από την διάβρωση των μετάλλων από τα επιφανειακά στρώματα του εδάφους και έχουν μετακινηθεί και κατακρημνιστεί στην επιφάνεια των ιζημάτων στα κατώτερα στρώματα. Τα οξείδια αυτά λειτουργούν σαν επιφάνειες από στρώσεις μετάλλου, των οποίων η σταθερότητα εξασφαλίζεται από την σύνδεση με τέσσερα μόρια οξυγόνου. Λόγω της σύνταξης του μετάλλου και των οξυγόνων, η σταθερότητα αυτή δεν εξασφαλίζεται στο επιφανειακό στρώμα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται επιφανειακά φορτία. Έτσι όταν η επιφάνεια έρχεται σε επαφή με το νερό, τα μόρια του νερού συντάσσονται έτσι ώστε να εξουδετερώνουν το φορτίο του μετάλλου.

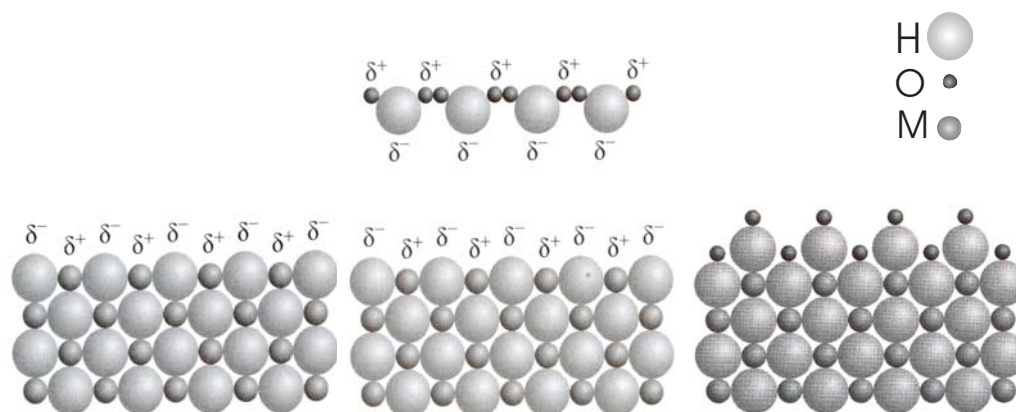
Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα η επιφάνεια των οξειδίων του μετάλλου, όταν έρθει σε επαφή με το νερό, να καλύπτεται από υδροξύλια γεγονός που χημικά περιγράφεται ως SOH. Ανάλογα με το φορτίο του μετάλλου τα οξείδια αυτά μπορεί να έχουν μία από τις παρακάτω διατάξεις (Stumm, 1992):



Εικόνα 19: Τυπικές μορφές επιφανειακών ομάδων οξειδίων των μετάλλων

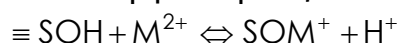
Στη συνέχεια, θα χρησιμοποιείται η μορφή $\equiv \text{SOH}$ με την οποία θα αναφερόμαστε κυρίως σε οξειδία του αργιλίου και του σιδήρου.

Τα υδροξύλια στην επιφάνεια των οξειδίων συμπεριφέρονται χημικά με τον ίδιο τρόπο όπως όταν είναι δεσμευμένα με διαλυτές ενώσεις. Συγκεκριμένα, οι επιφανειακές ομάδες που έχουν χάσει ένα υδρογόνο (SO^-) συμπεριφέρονται σαν βάσεις ενώ τα SOH συμπεριφέρονται σαν οξέα και ανταλλάζουν το υδροξύλιο ή το υδρογόνο τους με ανάλογους υποκαταστάτες (Stumm, 1992). Η διάσπασή τους γίνεται με την αντίδραση $\equiv \text{SOH} \rightleftharpoons \text{SO}^- + \text{H}^+$ με συνέπεια την δημιουργία μίας αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας. Ομοίως, η πρόσληψη υδρογόνων γίνεται με την αντίδραση $\equiv \text{SOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SOH}_2^+$ με συνέπεια την δημιουργία μιας θετικά φορτισμένης επιφάνειας. Συνεπώς ανάλογα με την διαδικασία η οποία λαμβάνει χώρα, το φορτίο των οξειδίων των μετάλλων μεταβάλλεται. Συγκεκριμένα σε χαμηλά pH οπότε και αυξάνεται η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου, η επιφάνεια των οξειδίων φορτίζεται θετικά, ενώ σε υψηλά pH οπότε η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου μειώνεται, η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά.

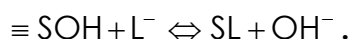


Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση της διεπιφάνειας οξειδίου του μετάλλου και νερού.

Η επιφανειακή φόρτιση η οποία δημιουργείται με τους παραπάνω τρόπους, παρέχει την δυνατότητα συμπλοκοποίησης κατιόντων και ανιόντων με άμεσο αποτέλεσμα την δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων. Η επιφάνεια μπορεί να λειτουργήσει σαν ένας μονοδοντικός υποκαταστάτης και να συμπλοκοποιήσει ένα μέταλλο σύμφωνα με την αντίδραση



ή να ανταλλάξει το υδροξύλιο με έναν υποκαταστάτη L σύμφωνα με την αντίδραση



Έτσι η προσροφημένη ουσία θεωρείται ως ένα επιφανειακό σύμπλοκο που προέκυψε από την αντίδραση της προσρόφησης (Νικολαΐδης 2005).

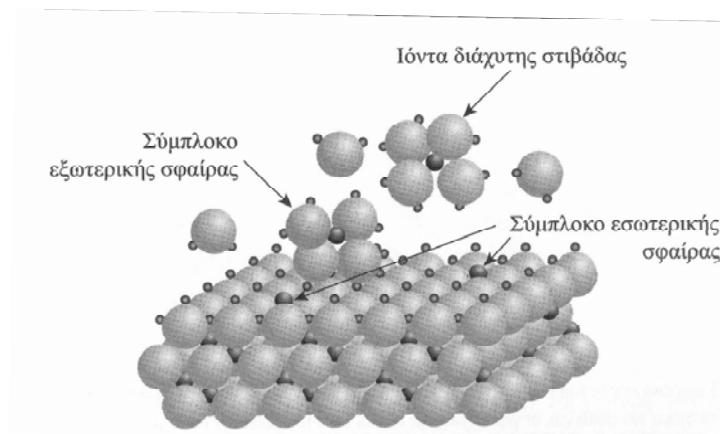
Τις τελευταίες δεκαετίες η βάση για την ερμηνεία των επιφανειακών χημικών φαινομένων ήταν το ηλεκτρικό πρότυπο της διπλής στοιβάδας, το οποίο δεν λάμβανε όμως υπόψη του το γεγονός ότι η θεμελιώδης χημική αλληλεπίδραση των διαλυτών με τις φυσικές επιφάνειες λαμβάνει χώρα μέσω του σχηματισμού δεσμών συντονισμού (coordinative bonds). Συνεπώς,

το μοντέλο της διπλής στιβάδας για να περιγράφει ικανοποιητικά την συμπεριφορά των επιφανειών σε σχέση με την κατακράτηση των ιόντων, έπρεπε να συμπεριλάβει επιπλέον χημικούς παράγοντες. Συγκεκριμένα το προηγούμενο μοντέλο παρουσίαζε ατέλειες ως προς τις παραδοχές που έκανε, καθώς δεν εξηγούσε επαρκώς φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στα φυσικά συστήματα και δεν παρήγαγε νόμους για τις γεωχημικές διαδικασίες όπως η διάλυση και η διάβρωση των πετρωμάτων και η δημιουργία των ορυκτών (Stumm, 1987). Για να καλυφθούν οι ατέλειες αυτές, πλέον χρησιμοποιούνται τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Τα μοντέλα αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως για την περιγραφή μίας σειράς χημικών αντιδράσεων όπως οι αντιδράσεις προσρόφησης ανιόντων και κατιόντων σε οξείδια, αντιδράσεις προσρόφησης οργανικών υποκαταστατών σε οξείδια, και ανταγωνιστικές αντιδράσεις προσρόφησης σε οξείδια.

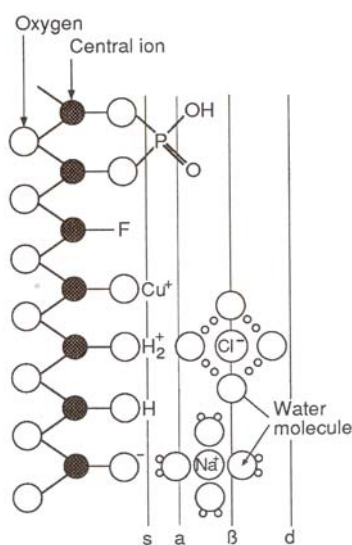
Έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης με πιο γνωστά το μοντέλο της Διάχυτης Στιβάδας (DLM), το μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας (CCM) και το μοντέλο της Τριπλής Στιβάδας (TLM) με τις τροποποιήσεις του. Οι διαφορές των μοντέλων αυτών έγκεινται στην περιγραφή την ηλεκτρικής διπλής στιβάδας δηλαδή στον διαχωρισμό των ιόντων στις επιφάνειες ή στα στρώματα της προσρόφησης και σε διαφορές στις ηλεκτροστατικές εξισώσεις και στις σχέσεις μεταξύ του επιφανειακού δυναμικού και του επιφανειακού φορτίου (Sparks, 1995). Οι έννοιες αυτές θα αναλυθούν περισσότερο παρακάτω.

Όπως και στην περίπτωση της συμπλοκοποίησης διαλυτών μετάλλων με υποκαταστάτες, έτσι και στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση υπάρχουν στιβάδες γύρω από την επιφάνεια. Έτσι έχουμε τα σύμπλοκα της εσωτερικής σφαίρας, της εξωτερικής σφαίρας και της διάχυτης στιβάδας. Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 3.2.3., τα σύμπλοκα της εσωτερικής σφαίρας (inner sphere complex) έχουν άμεση επαφή με την επιφάνεια μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών, ενώ τα σύμπλοκα της εξωτερικής σφαίρας (outer sphere complex) δεν έχουν άμεση επαφή αλλά συνήθως παρεμβάλλονται μεταξύ της επιφάνειας και του υποκαταστάτη ένα ή περισσότερα μόρια νερού. Τέλος, ιόντα μπορούν να συγκρατηθούν στην διάχυτη στιβάδα (diffuse layer) από ηλεκτροστατικές δυνάμεις (Νικολαΐδης 2005).

Ο διαχωρισμός μεταξύ των συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής επιφανείας είναι πολύ σημαντικός. Για παράδειγμα, όταν μόρια Cu(II) δημιουργήσουν σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας συμπεριφέρονται σαν διαφορετική χημική οντότητα από ότι αν προσδεθούν σαν σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας ή αν βρίσκονται στην διάχυτη στιβάδα. Για παράδειγμα ο inner-spheric Cu(II) έχει διαφορετικές χημικές ιδιότητες και συγκεκριμένα δυναμικό οξειδοαναγωγής από ότι ο ελεύθερος χαλκός Cu(II) (Stumm 1992).



Εικόνα 21: Σχηματική αναπαράσταση της επιφανειακής συμπλοκοποίησης ιόντων.



Εικόνα 22: Τομή της επιφάνειας ενός οξειδίου. Φαίνονται οι επιφάνειες s, a, β και d, στις οποίες υπάρχουν επιφανειακές υδροξυλομάδες, σύμπλοκα εσωτερικής επιφάνειας, σύμπλοκα εξωτερικής επιφάνειας ή σύμπλοκα στην διάχυτη στιβάδα (Stumm, 1992).

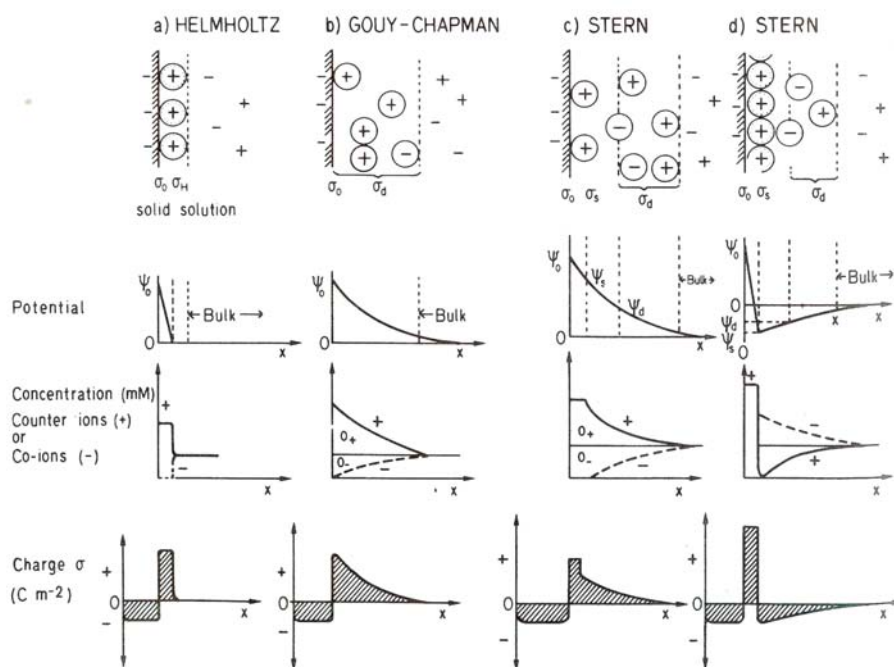
Το επιφανειακό φορτίο είναι μία από τις βασικές μεταβλητές στη θεωρία της επιφανειακής συμπλοκοποίησης και συμπεριλαμβάνεται σε όλα τα μοντέλα. Το γενικό ισοζύγιο επιφανειακού φορτίου είναι:

$$\sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d = 0$$

όπου σ_0 το σταθερό φορτίο της επιφάνειας λόγω της ιοντικής ή ισομορφικής αντικατάστασης, σ_H το καθαρό πρωτονιακό φορτίο, σ_{is} το φορτίο συμπλόκων εσωτερικής επιφάνειας, σ_{os} το φορτίο συμπλόκων εξωτερικής επιφάνειας και σ_d το φορτίο του υδατικού διαλύματος που ισορροπεί με το επιφανειακό φορτίο έτσι ώστε να ικανοποιείται η αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας. Το σ_0 είναι πάντα αρνητικό, ενώ τα υπόλοιπα μπορούν να είναι θετικά, αρνητικά ή ουδέτερα (Sparks, 1995).

Μία φορτισμένη επιφάνεια αντικατοπτρίζει μία ανομοιόμορφη κατανομή των φορτίων (συνήθως ιόντων) στο όριο της διεπιφάνειας ή με άλλα λόγια απορρέει από μία τοπική διαταραχή της αρχής της ηλεκτροουδετερότητας. Για την ικανοποίηση όμως της αρχής αυτής, το συνολικό φορτίο του συστήματος θα πρέπει να είναι μηδενικό. Η ηλεκτρική κατάσταση της

επιφάνειας εξαρτάται από την χωρική κατανομή των ελεύθερων φορτίων που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση με αυτήν. Η κατανομή αυτή έχει επικρατήσει να περιγράφεται από το ηλεκτροχημικό μοντέλο της Διπλής Στιβάδας: Η μία στιβάδα θεωρείται ως σταθερού φορτίου, ενώ η άλλη διαμορφώνεται διάχυτα στην υγρή φάση με την οποία έρχεται σε επαφή. Η στιβάδα αυτή περιλαμβάνει μία περίσσεια αντίθετων φορτίων, αντίθετα φορτισμένων σε σχέση με το σταθερό φορτίο της πρώτης στιβάδας και συνήθως από έλλειψη φορτίων με το ίδιο πρόσημο όπως το σταθερό φορτίο. Τα αντιθέτως φορτισμένα ιόντα τα οποία έλκονται ηλεκτροστατικά από την επιφάνεια, τείνουν λόγω της θερμικής κίνησης να διαμορφωθούν ομοιόμορφα στο χώρο μέσα στο διάλυμα και μπορεί να έλκονται από την επιφάνεια και από άλλες δυνάμεις εκτός τις ηλεκτροστατικές (περίπτωση ειδικής προσρόφησης). Διάφορα μοντέλα προσπάθησαν να περιγράψουν σχηματικά την χωρική κατανομή των φορτίων σε μία επιφάνεια:



Εικόνα 23: Κατανομή του φορτίου, των ιόντων και του δυναμικού στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού (Stumm and Morgan, 1984).

Στην απλούστερη περίπτωση, η επιφάνεια αποτελείται από δύο στρώσεις φορτίο, η μία στην επιφάνεια και η άλλη στο διάλυμα (μοντέλο Helmholtz). Αν τα φορτία στο διάλυμα εκτίθενται σε δυνάμεις της θερμικής κίνησης, επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ ηλεκτροστατικών και θερμικών δυνάμεων, διαδικασία η οποία περιγράφεται από το μοντέλο του Gouy-Charman. Τέλος σύμφωνα με το μοντέλο του Stern, η περιοχή κοντά στην επιφάνεια διαιρείται σε δύο μέρη, το ένα αποτελείται από ένα στρώμα ιόντων ειδικά προσροφημένων στην επιφάνεια (Stern layer) και το άλλο από το διάχυτο στρώμα (Gouy layer). Τα ιόντα που απορροφώνται στο πρώτο στρώμα υπόκεινται ηλεκτροστατική και ειδική αλληλεπίδραση. Αν η ειδική αλληλεπίδραση υπερσχύει της ηλεκτροστατικής, το φορτίο του Stern layer μπορεί να είναι περισσότερο θετικό από αυτό της επιφάνειας (περίπτωση superequivalent adsorption) (Stumm and Morgan, 1984).

Τα μοντέλα αυτά, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, παρουσίασαν αδυναμίες να περιγράψουν πλήρως την διαδικασία της επιφανειακής συμπλοκοποίησης, χρησιμοποιήθηκαν όμως σαν βάση για την δημιουργία των μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης που θα παρουσιαστούν παρακάτω. Συγκεκριμένα το Ηλεκτρικό μοντέλο της διπλής στιβάδας επεκτάθηκε, παρέχοντας τις βασικές αρχές.

Το φορτίο μίας επιφάνειας εξαρτάται άμεσα από την χωρική κατανομή των ελεύθερων φορτίων μέσα στο διάλυμα. Σύμφωνα λοιπόν με την κατανομή αυτή όπως περιγράφεται από το Ηλεκτρικό μοντέλο της Διπλής Στιβάδας (θεωρία Gouy-Chapman), η πυκνότητα επιφανειακού φορτίου έχει σχέση με το δυναμικό της επιφάνειας ψ , και δίνεται από την εξίσωση:

$$\sigma = \sqrt{8RT\epsilon\epsilon_0 c \cdot 10^3} \sinh\left(\frac{Z\psi F}{2RT}\right)$$

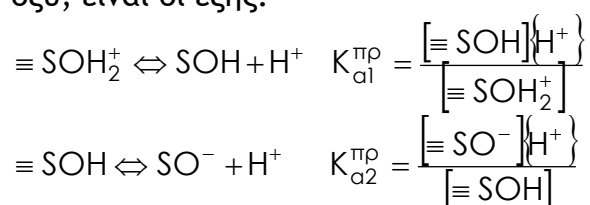
όπου R η σταθερά των αερίων (8,314 J/mol K), T η απόλυτη θερμοκρασία (K), ϵ η διηλεκτρική σταθερά του νερού, ϵ_0 η διαπερατότητα του κενού ($8.854 \cdot 10^{-12}$ C/Vm), c η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, Z το σθένος των ιόντων του συμμετρικού ηλεκτρολύτη και F η σταθερά του Faraday (96.487 C/mol).

Το μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης συμπεριλαμβάνει την δημιουργία χημικών δεσμών με την επιφάνεια και την ηλεκτροστατική εξάρτηση των ιόντων του διαλύματος με αυτή. Έτσι η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης, $\Delta G_{\pi\rho}$ είναι το άθροισμα της ελεύθερης ενέργειας της ενδογενούς προσρόφησης και της ηλεκτροστατικής προσρόφησης:

$$\Delta G_{\pi\rho} = \Delta G_{\epsilon\nu} + \Delta G_{\eta\lambda}$$

Ο όρος της ενδογενούς προσρόφησης έχει να κάνει με τον βαθμό έλξης της διαλυτής ουσίας προς προσρόφηση με την επιφάνεια ενώ ο ηλεκτροστατικός όρος έχει να κάνει με τον βαθμό πρόσληψης υδρογόνων στην επιφάνεια, δηλαδή το ηλεκτροστατικό έργο που παράγεται κατά την μεταφορά ιόντων μέσω της κλίσης του δυναμικού της διεπιφάνειας. Τα δύο αυτά φαινόμενα μπορούν να διαχωριστούν μόνο θεωρητικά, ενώ πρακτικά είναι δυνατή η αθροιστική συνεισφορά και των δύο διαδικασιών στην συνολική προσρόφηση. Η θεωρητική γνώση της κάθε μίας διαδικασίας δίνει την δυνατότητα υπολογισμού της σταθεράς της προσρόφησης που είναι ανεξάρτητη του pH του διαλύματος.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και αφορούν την ολική αντίδραση της προσρόφησης, αν θεωρήσουμε το επιφανειακό σύμπλοκο σαν ένα διπρωτικό οξύ, είναι οι εξής:



Από την εξίσωση ελεύθερης ενέργειας προκύπτει για τις σταθερές ισορροπίας της ενδογενούς προσρόφησης:

$$K^{\epsilon\nu} = K^{\pi\rho} \exp\left(\frac{-F\psi}{RT}\right)$$

όπου F η σταθερά του Faraday και Ψ το δυναμικό της επιφάνειας. Επομένως οι ενδογενείς σταθερές οξύτητας της επιφάνειας είναι:

$$K_{a1}^{EV} = K_{a1}^{PO} \exp\left(\frac{-F\Psi}{RT}\right) \text{ και } K_{a2}^{EV} = K_{a2}^{PO} \exp\left(\frac{-F\Psi}{RT}\right)$$

Το καθαρό φορτίο της επιφάνειας είναι μηδενικό όταν τα αρνητικά φορτία της επιφάνειας είναι ίσα με τα θετικά φορτία της επιφάνειας. Το σημείο μηδενικού φορτίου θα αναπτυχθεί αναλυτικότερα παρακάτω. Το pH στο σημείο μηδενικού φορτίου είναι:

$$pH_{PZC} = 0.5(pK_{a1}^{EV} + pK_{a2}^{EV})$$

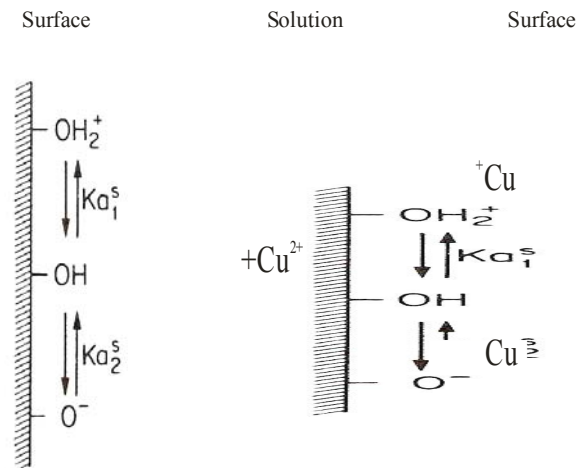
Με βάση μελέτες που έχουν γίνει για την προσρόφηση μετάλλων και ανιόντων σε επιφάνεια οξειδίου του σιδήρου σε σχέση με το pH του διαλύματος έχουν παρατηρηθεί τα εξής (Νικολαΐδης, 2005):

- ⇒ Το ποσοστό των προσροφημένων μετάλλων και ανιόντων, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH και συγκεκριμένα αλλάζει από 0% σε 100% σε δύο περίπου μονάδες pH.
- ⇒ Η καμπύλη των μετάλλων (κατιόντων) είναι αντίθετη από την καμπύλη προσρόφησης των κατιόντων. Δηλαδή σε χαμηλά pH όπου η επιφάνεια του οξειδίου είναι θετικώς φορτισμένη, η προσρόφηση των μετάλλων είναι ελάχιστη ενώ των ανιόντων μέγιστη.
- ⇒ Η σειρά προσρόφησης για τα μέταλλα είναι $Cr^{+3} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2} > Ca^{+2}$.

Αναλυτικά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για όλα τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης και οι σταθερές ισορροπίας τους, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Sparks, 1995). Με K^{int} συμβολίζεται η σταθερά ισορροπίας ενδογενούς προσρόφησης για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις:

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ
$SOH + H^+ \rightleftharpoons SOH_2^+$	$K_+^{int} = \frac{[SOH_2^+]}{[SOH][H^+]} \exp\left[\frac{F\Psi_i}{RT}\right]$
$SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+$	$K_-^{int} = \frac{[SO^-][H^+]}{[SOH]} \exp\left[-\frac{F\Psi_i}{RT}\right]$
$SOH + M^{n+} \rightleftharpoons SOM^{(n-1)} + H^+$	$K_{M_1}^{int} = \frac{[SOM^{(n-1)}][H^+]}{[SOH][M^{n+}]} \exp\left[(n-1)\frac{F\Psi_i}{RT}\right]$
$2SOH + M^{n+} \rightleftharpoons (SO)_2 M^{(n-2)} + 2H^+$	$K_{M_2}^{int} = \frac{[(SO)_2 M^{(n-2)}][H^+]^2}{[SOH]^2[M^{n+}]} \exp\left[(n-2)\frac{F\Psi_i}{RT}\right]$

$\text{SOH} + \text{L}^{\ell-} \rightleftharpoons \text{SL}^{(\ell-1)-} + \text{OH}^-$	$K_{L_1}^{\text{int}} = \frac{[\text{SL}^{(\ell-1)-}][\text{OH}^-]}{[\text{SOH}][\text{L}^{\ell-}]} \exp\left[-(\ell-1)\frac{F\psi_i}{RT}\right]$
$2\text{SOH} + \text{L}^{\ell-} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{L}^{(\ell-2)-} + 2\text{OH}^-$	$K_{L_2}^{\text{int}} = \frac{[\text{S}_2\text{L}^{(\ell-2)-}][\text{OH}^-]^2}{[\text{SOH}]^2[\text{L}^{\ell-}]} \exp\left[-(\ell-2)\frac{F\psi_i}{RT}\right]$

Πίνακας 7: Αντιδράσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης**Εικόνα 24:** Αλληλεπίδραση των υδροξειδίων με οξέα και βάσεις και με κατιόντα (Stumm and Morgan, 1984).

Η εξίσωση διατήρησης της μάζας για το παραπάνω σύστημα αντιδράσεων θα είναι:

$$[\text{SOH}]_T = [\text{SOH}] + [\text{SOH}_2^+] + [\text{SO}^-] + [\text{SOM}^{(n-1)}] + [(\text{SO})_2\text{M}^{(n-2)}] + [\text{SL}^{(\ell-1)-}] + [\text{S}_2\text{L}^{(\ell-2)-}]$$

που σημαίνει ότι ο συνολικός αριθμός των θέσεων της επιφάνειας θα ισούται με το άθροισμα των ουδέτερων θέσεων, των θέσεων που έχουν υποστεί πρωτονίωση, των θέσεων που έχουν υποστεί αποπρωτονίωση, των θέσεων που έχουν σχηματίσει μονοδοντικά και διδοντικά σύμπλοκα καθώς και των θέσεων που σχηματίζουν σύμπλοκα με υποκαταστάτες που υπάρχουν στο διάλυμα (Ιωάννου, 2001).

Η εξίσωση διατήρησης του φορτίου θα είναι:

$$\sigma = [\text{SOH}_2^+] - [\text{SO}^-] + (n-1)[\text{SOM}^{(n-1)}] + (n-2)[(\text{SO})_2\text{M}^{(n-2)}] - (\ell-1)[\text{SL}^{(\ell-1)-}] - (\ell-2)[\text{S}_2\text{L}^{(\ell-2)-}]$$

Το συνολικό επιφανειακό φορτίο θα πρέπει να είναι μηδενικό ώστε να ισχύει η αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας.

Η μαθηματική επίλυση όλων των παραπάνω εξισώσεων της προσρόφησης απαιτεί την γνώση του δυναμικού επιφάνειας ψ και την συσχέτισή του με το φορτίο επιφάνειας, σ . Ανάλογα με τον τρόπο μοντελοποίησης της συσχέτισης αυτής και τις υποθέσεις τις οποίες γίνονται, καταλήγουμε σε διαφορετικά μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης.

Τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης, διαφέρουν πολλαπλώς στις αρχές τους και στον τρόπο μαθηματικής μοντελοποίησης από τα απλά

μοντέλα ισοθέρμων προσρόφησης και ιονανταλλαγής. Όλα τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης, λαμβάνουν υπόψη τους τις ενεργότητες και εφαρμόζουν την θεωρία της Διπλής Ηλεκτρικής Στιβάδας. Συνεπώς, βασίζονται στο ότι το επιφανειακό φορτίο του προσροφητή όταν έρθει σε επαφή με ένα διάλυμα, δημιουργεί ένα ηλεκτρικό δυναμικό που μειώνεται ταχέως με την απομάκρυνση από την επιφάνεια. Γενικά, τα μοντέλα αυτά θεωρούν την διαδικασία της προσρόφησης με έναν αρκετά πιο ατομικιστικό και μηχανιστικό τρόπο από ότι τα απλούστερα μοντέλα. Αυτό τους παρέχει και μεγαλύτερες δυνατότητες στην πρόβλεψη των παραμέτρων της προσρόφησης για δεδομένες συνθήκες (Langmuir, 1997).

Τα παρακάτω κριτήρια είναι χαρακτηριστικά όλων των μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης (Dzombak and Morel, 1990; Langmuir, 1997):

- ⇒ Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες θέσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης.
- ⇒ Οι αντιδράσεις της προσρόφησης περιγράφονται από τις εξισώσεις του νόμου δράσης των μαζών, διορθωμένες για την ηλεκτροστατική επίδραση χρησιμοποιώντας την θεωρία της Διπλής Στοιβάδας.
- ⇒ Το επιφανειακό φορτίο και το ηλεκτρικό δυναμικό προκύπτουν από την ίδια την αντίδραση της προσρόφησης (δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων).
- ⇒ Η επίδραση του επιφανειακού φορτίου στην προσρόφηση μπορεί να ληφθεί υπόψη με την χρήση ενός συντελεστή διορθώσεως στις σταθερές του νόμου της μάζας για της αντιδράσεις επιφανείας.

Τα κυριότερα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης αναλύονται παρακάτω.

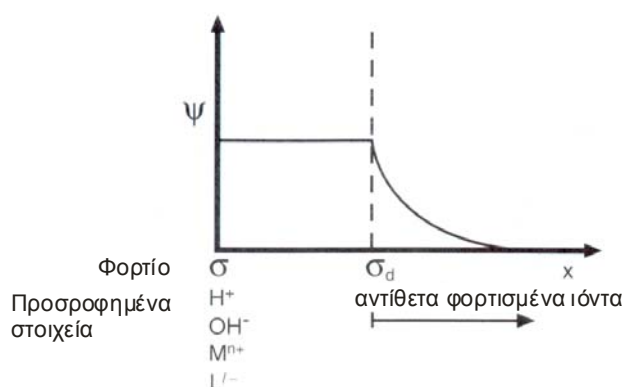
3.4.2.1. ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΗΣ ΔΙΑΧΥΤΗΣ ΣΤΟΙΒΑΔΑΣ - DIFFUSE LAYER MODEL (DLM)

Το μοντέλο DLM θεωρεί ότι η διεπιφάνεια στερεού και υγρού αποτελείται από δύο στιβάδες, την επιφανειακή στιβάδα και την διάχυτη στιβάδα. Η επιφανειακή στιβάδα αποτελείται από ιόντα που προσροφούνται σε συγκεκριμένα σημεία πάνω στην επιφάνεια και αυτά προσδίδουν στην επιφάνεια το επιφανειακό φορτίο σ_0 . Το φορτίο αυτό εξισορροπείται από το φορτίο των ιόντων που υπάρχουν στην διάχυτη στιβάδα, σ_d , συνεπώς ισχύει $\sigma_0 + \sigma_d = 0$. Τα ιόντα της διάχυτης στιβάδας είναι προσροφημένα στην επιφάνεια λόγω της εξισορρόπησης των φορτίων. Το δυναμικό παραμένει σταθερό στην επιφανειακή στιβάδα ενώ μειώνεται εκθετικά με την απόσταση στην διάχυτη στιβάδα. Έτσι για την διάχυτη στιβάδα ισχύει $\Psi(x) = \Psi_0 \exp(-kx)$ όπου k είναι το μήκος Debye το οποίο υπολογίζεται με την εξίσωση

$$k = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\epsilon \epsilon_0 R T \cdot 10^3}} \text{ (m}^{-1}\text{)}$$

όπου F η σταθερά του Faraday, I η ιοντική ισχύς του διαλύματος, ϵ η διηλεκτρική σταθερά του νερού, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού, R η σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία. Συνεπώς το μήκος της

διάχυτης στιβάδας εξαρτάται ουσιαστικά από την ιοντική ισχύ του διαλύματος, η οποία όσο αυξάνεται μειώνεται το μήκος της στιβάδας (Νικολαΐδης, 2004).



Εικόνα 25: Σχηματική αναπαράσταση των επιφανειακών στοιχείων και του επιφανειακού φορτίου και δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο της Διάχυτης Στιβάδας (Sparks, 1995))

Το πρότυπο της διάχυτης διπλής στιβάδας θεωρεί επιπλέον ότι όλα τα σύμπλοκα που σχηματίζονται είναι εσωτερικής επιφανείας. Η διαφορά του με τα υπόλοιπα πρότυπα έγκειται στην διαφορετική περιγραφή του δυναμικού επιφανείας, ψ . Έτσι στο πρότυπο αυτό το φορτίο σ της επιφανείας και δυναμικό ψ , συνδέονται με την σχέση (σύμφωνα με την θεωρία του Gouy Charman):

$$\sigma = \sqrt{8RT\epsilon\epsilon_0 I \cdot 10^{-3}} \sinh\left(\frac{Z\psi F}{2RT}\right)$$

Στους 25 °C η εξίσωση για 1:1 ηλεκτρολύτη και σύμφωνα με την θεωρία του Gouy-Charman, γίνεται: $\sigma = 0,1174 \sqrt{I} \sinh\left(\frac{ZF\psi}{2RT}\right)$ όπου I η ιοντική ισχύς του διαλύματος, η οποία δίνεται από τον τύπο $I = 0,5 \sum (z_i^2 \cdot c_i)$.

Στους 25°C η εξίσωση γίνεται: $\sigma = 2,5\psi\sqrt{I}$. (Stumm, 1992)

Με τις παραπάνω εξισώσεις μπορούμε να υπολογίσουμε το δυναμικό της επιφανείας αν γνωρίζουμε το επιφανειακό φορτίο της.

Μέχρι το σημείο αυτό, η ανάλυση που έγινε ανήκει στο μοντέλο Stern και στη θεωρία του Gouy-Charman. Τα μοντέλα όμως αυτά αντιμετωπίζουν δυσκολίες σε χαμηλές τιμές του k και όταν το επιφανειακό δυναμικό είναι υψηλό. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων κοντά στην επιφάνεια γίνονται πολύ μεγάλες λόγω των υποθέσεων των σημειακών φορτίων και του ότι η ιοντική διάμετρος δεν λαμβάνεται υπόψη. Βάσει του μοντέλου του Stern, η επιφάνεια χωρίζεται σε δύο μέρη, με το πρώτο να αποτελείται από ένα στρώμα ιόντων προσροφημένων στην επιφάνεια (Stern layer), και το δεύτερο να αποτελείται από μία διάχυτη διπλή στιβάδα. Η διαφορά του μοντέλου του Stern από το μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης DLM έγκειται στο ότι στο μεν μοντέλο Stern τα H^+ και τα OH^- συμπεριλαμβάνονται στο στερεό θεωρώντας ότι τα προσροφημένα ιόντα τοποθετούνται σε μία

επιφάνεια διαχωρισμένη από το στερεό με μία μικρή απόσταση, στο δε μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης, τα επιφανειακά προσροφημένα ιόντα (σύμπλοκα εσωτερικής επιφανείας) ανήκουν όπως και τα H^+ και OH^- στην στερεή φάση. Επίσης το μοντέλο DLM δίνει μεγαλύτερη βαρύτητα στις χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια σε σχέση με την ηλεκτροστατική επίδραση και περιορίζει την επιφανειακές αντιδράσεις σε αντιδράσεις προσρόφησης (Dzombak & Morel, 1990). Τέλος, το μοντέλο DLM θεωρεί ότι το επιφανειακό φορτίο που μπορεί να αναπτυχθεί σε μία επιφάνεια οξειδίου περιορίζεται από τον αριθμό των επιφανειακών θέσεων προσρόφησης, περιορισμός που δεν συμπεριλαμβάνεται στην θεωρία του Gouy-Charman (Stumm, 1992).

Όσο αφορά τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σύμφωνα με το πρότυπο της διάχυτης διπλής στιβάδας, κατά την προσρόφηση των κατιόντων μετάλλων στην επιφάνεια του υλικού, τα σύμπλοκα που σχηματίζονται είναι αποκλειστικά μονοδοντικά (Νικολαΐδης, 2004). Επίσης όλα τα επιφανειακά σύμπλοκα βρίσκονται στην επιφανειακή στιβάδα και οι διάχυτη στιβάδα ξεκινάει από την επιφάνεια d και καταλήγει στην κυρίως υδατική φάση. Τα μεταλλικά ιόντα προσροφούνται σε δύο τύπους θέσεων, μία μικρή ομάδα από υψηλής συγγένειας θέσεις και μία μεγάλη ομάδα από χαμηλής συγγένειας θέσεις (Goldberg, 1992).

3.4.2.2. ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ - CONSTANT CAPACITANCE MODEL (CCM)

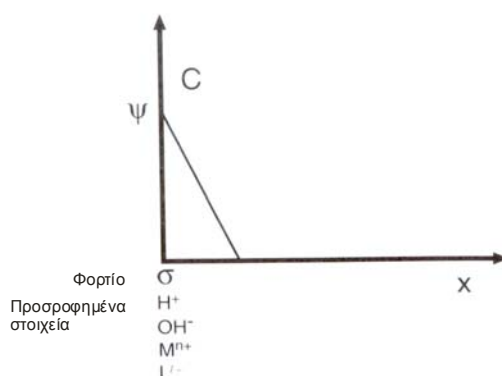
Το μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας βασίζεται στις εξής παραδοχές:

- ⇒ Θεωρεί ότι όλα τα σύμπλοκα μετάλλων που σχηματίζονται είναι εσωτερικής επιφανείας ενώ τα ανιόντα προσροφούνται στην επιφάνεια με μηχανισμό ανταλλαγής υποκαταστάτη (Sparks, 1995). Συνεπώς το ολικό φορτίο της επιφάνειας προκύπτει από το άθροισμα του καθαρού πρωτονικού φορτίου και του φορτίου των συμπλόκων εσωτερικής επιφανείας, δηλαδή θα ισχύει $\sigma = \sigma_H + \sigma_{is}$.
- ⇒ Θεωρεί ότι η διεπιφάνεια στερεού και υγρού αποτελείται από μία στιβάδα.
- ⇒ Θεωρεί ότι οι συντελεστές ενεργότητας των διαφόρων ιόντων του διαλύματος σε κατάσταση ισορροπίας, προσδιορίζονται από ένα σταθερό ιοντικό μέσο, τα ιόντα του οποίου δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με τα υπόλοιπα ιόντα που συνυπάρχουν στο διάλυμα.
- ⇒ Το δυναμικό της επιφάνειας συσχετίζεται με το φορτίο της με γραμμικό

τρόπο σύμφωνα με την σχέση $\sigma = \left(\frac{A\alpha C}{F} \right) \psi_0$ όπου A η ειδική επιφάνεια

του προσροφητή (m^2/g), F η σταθερά του Faraday (Coulomb/mol), α η πυκνότητα του αιωρήματος (g/L) ψ το δυναμικό της επιφάνειας και C η πυκνότητα χωρητικής ικανότητας της επιφάνειας (F/m^2). Η τιμή της παραμέτρου C δεν προσδιορίζεται πειραματικά αλλά από βιβλιογραφικές αναφορές και υπολογιστικούς πειραματισμούς (Ιωάννου, 2001). Η παράμετρος αυτή αποτελεί μία παράμετρο βαθμονόμησης του μοντέλου.

Το μοντέλο αυτό είναι κατάλληλο για διαλύματα με υψηλή ιοντική ισχύ στα οποία η διάχυτη στιβάδα έχει συμπιεστεί (Νικολαΐδης, 2004).



Εικόνα 26: Σχηματική αναπαράσταση των επιφανειακών στοιχείων και του επιφανειακού φορτίου και δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας (Langmuir, 1997)

3.4.2.3. ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΡΙΠΛΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ - TRIPLE LAYER MODEL (TLP)

Το μοντέλο της τριπλής στιβάδας αναπτύχθηκε από τους Davis et al (1978). Είναι αρκετά πιο ευμετάβλητο από το μοντέλο της Διάχυτης Στιβάδας και το μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας, καθώς δίνει την δυνατότητα η προσρόφηση για κάποια είδη να περιλαμβάνει ισχυρό χημικό δεσμό ενώ για κάποια άλλα είδη να ισχύει σχετικά ασθενής ηλεκτροστατική έλξη προς τις επιφάνειες. Έχει αποδειχθεί ότι τα ισχυρά προσροφούμενα είδη, όπως δισθενή ιόντα μετάλλων και τα φωσφορικά, τοποθετούνται στο επίπεδο μηδέν της επιφάνειας προσρόφησης. Τα πιο ασθενώς προσροφούμενα αλκαλικά είδη και κατιόντα, νιτρικά, και ανθρακικά τοποθετούνται στο επίπεδο β, δηλαδή λίγο πιο μακριά από την επιφάνεια προσρόφησης (Davis and Kent, 1990).

Ο επιφανειακός δεσμός των ισχυρά προσροφημένων ειδών είναι συγκρίσιμος με τον δεσμό των κατιόντων και των υποκαταστατών στην υδατική φάση σε σύμπλοκα εσωτερικής επιφανείας. Τα είδη που προσροφούνται στο επίπεδο β, όπως είναι διαχωρισμένα από την επιφάνεια με τα μόρια του νερού και τα προσροφημένα είδη που βρίσκονται στο επίπεδο μηδέν, είναι επιφανειακά προσδεδεμένα μέσω μεγάλου μήκους, ασθενών δυνάμεων coulomb. Αυτού του είδους ο δεσμός είναι συγκρίσιμος με αυτόν που σχηματίζουν τα ιόντα ου σχηματίζουν σύμπλοκα εξωτερικής επιφανείας. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, έχει προταθεί ότι όταν η προσρόφηση είναι ανεξάρτητη της ιοντικής ισχύος τα προσροφούμενα είδη καταλαμβάνουν την επιφάνεια μηδέν. Διαφορετικά, τα προσροφούμενα ιόντα βρίσκονται στην επιφάνεια β (cf. Smith and Jenne, 1991).

Το μοντέλο της τριπλής στιβάδας, σε αντίθεση με τα δύο προηγούμενα μοντέλα θεωρεί ότι όλα τα ιόντα μετάλλων και οι υποκαταστάτες σχηματίζουν σύμπλοκα εξωτερικής επιφανείας μόνο, ενώ μόνο τα ιόντα H^+ και OH^- σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής επιφανείας (Ιωάννου, 2001).

Πρακτικά μια τέτοια θεώρηση, συμπίπτει με το μοντέλο του Stern: τα προσροφημένα ιόντα βρίσκονται σαν μερικώς συμπλοκοποιημένα ιόντα σε μία επιφάνεια σε κοντινή απόσταση και από εκεί και πέρα επεκτείνεται η διάχυτη στιβάδα (Stumm, 1992). Συνεπώς στην περίπτωση αυτή το φορτίο της επιφάνειας προκύπτει από το άθροισμα του καθαρού πρωτονικού φορτίου και του φορτίου των συμπλόκων εξωτερικής επιφάνειας:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{os}$$

Το μοντέλο αυτό θεωρεί επίσης ότι η διεπιφάνεια στερεού και υγρού αποτελείται από τρεις στιβάδες. Η επιφανειακή στιβάδα του DLM έχει χωριστεί σε δύο επίπεδα, το επίπεδο ο και το επίπεδο β. Τα σύμπλοκα της εσωτερικής σφαίρας λειτουργούν στο επίπεδο ο που βρίσκεται στην επιφάνεια ενώ τα σύμπλοκα της εξωτερικής σφαίρας λειτουργούν στο επίπεδο β. Η τελευταία στιβάδα είναι η διάχυτη στιβάδα, d, στην οποία τα ιόντα προσροφούνται λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων.

Το επιφανειακό φορτίο σε κάθε στιβάδα δίνεται από τις εξής σχέσεις:

$$\sigma_o = C_1(\psi_o - \psi_\beta)$$

$$\sigma_\beta = C_1(\psi_\beta - \psi_o) + C_2(\psi_\beta - \psi_d)$$

$$\sigma_d = C_2(\psi_d - \psi_\beta)$$

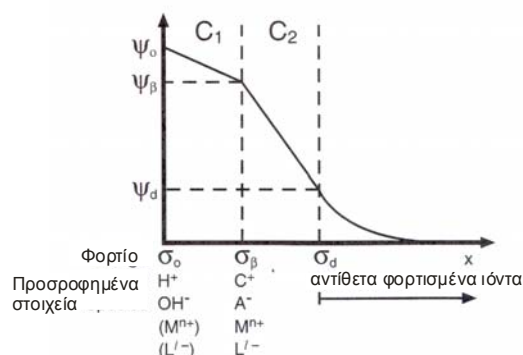
$$\sigma_d = -(8RTC\varepsilon_0\varepsilon_r)^{1/2} \sinh\left(\frac{F\psi_d}{2RT}\right)$$

Για την ικανοποίηση της ηλεκτροουδετερότητας θα πρέπει επιπλέον να ισχύει $\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$.

Οι παράμετροι C_1 και C_2 είναι οι σταθερές ηλεκτρικής χωρητικότητας. Κάποιες τιμές του C_1 για μοντελοποίηση σε οξείδια του σιδήρου, ήταν από 0,9-1,4 F/m² (Hsi and Langmuir, 1985). Άλλες τιμές που προτάθηκαν ήταν $C_1=1.3$ F/m² (Riese, 1982) για quartz α-SiO₂, και $C_1=2,4$ F/m² για τον καολινίτη. Σε ετερογενή υλικά, οι παράμετροι C_1 και C_2 αποτελούν παραμέτρους βαθμονόμησης του μοντέλου.

Μία άλλη παραλλαγή του μοντέλου είναι αυτή στην οποία η διάχυτη στιβάδα λειτουργεί σύμφωνα με την θεωρία των Gouy-Charman στο DLM μοντέλο (Νικολαΐδης, 2005).

Παρακάτω δίνεται η γραφική απεικόνιση του TLM:



Εικόνα 27: Σχηματική αναπαράσταση των επιφανειακών στοιχείων και του επιφανειακού φορτίου και δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο Τριπλής Στιβάδας (Sparks, 1995)

Το μοντέλο της τριπλής στιβάδας βελτιώθηκε με το τροποποιημένο μοντέλο της τριπλής στιβάδας στο οποίο θεωρείται δυνατή και η προσρόφηση μετάλλων και υποκαταστατών και με την μορφή συμπλόκων εσωτερικής επιφανείας (Sparks, 1995).

3.4.2.4. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗΣ

Το μοντέλο Διάχυτης Στιβάδας (DLM) είναι πιο απλό και πιο ευπροσάρμοστο λόγω του ότι διορθώνει την προσρόφηση σύμφωνα με την ιοντική ισχύ βάσει του μοντέλου Gouy-Charman (Stumm and Morgan, 1996), χωρίς να απαιτεί χωρητικότητα εισόδου. Κανένα μοντέλο δεν λαμβάνει υπόψη την προσρόφηση των ιόντων του ηλεκτρολύτη ο οποίος ανταγωνίζεται για τις θέσεις προσρόφησης, ειδικά σε σχετικά μεγάλες τιμές της ιοντικής ισχύος. Το μοντέλο Τριπλής Στιβάδας (TLM) δεν το λαμβάνει επίσης υπόψη του, αλλά χρησιμοποιεί την τιμή του C_2 και άλλες εσωτερικές παραμέτρους για τον ηλεκτρολύτη.

Model	C_s (g/l)	S_A (m ² /g)	C_{init} (mol/l)	C_1 (F/m ²)	C_2 (F/m ²)	$K_{a_1}^{int}$ $K_{a_2}^{int}$	K_M^{int} K_L^{int}
DL	✓	✓	✓			✓	✓
CC	✓	✓	✓	✓		✓	✓
TL	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Model	SC(st)OH SC(wk)OH	S(st)OH S(wk)OH	Coul.	Psi0 PsiB	SOH		
DL		✓	✓				
CC	✓		✓				
TL				✓	✓		

Πίνακας 8: Μεταβλητές εισόδου στα μοντέλα DLM, CCM και TLM για το μοντέλο MineQL⁺.

Γενικά, και τα τρία μοντέλα, μπορούν να προσομοιώσουν ικανοποιητικά τα εκάστοτε πειραματικά δεδομένα προσρόφησης. Από αυτά, το DLM απαιτεί τις λιγότερες μεταβλητές εισόδου άρα και τις λιγότερες παραμέτρους βαθμονόμησης. Παρόλα αυτά, η θεώρηση των ασθενών (weak) και ισχυρών (strong) θέσεων προσρόφησης αυξάνει την πολυπλοκότητά του και την κάνει συγκρίσιμη με αυτή του TLM (cf. Meseure and Fish, 1992a,b). Το TLM έχει τις περισσότερες απαιτήσεις σε μεταβλητές εισόδου, επιδεικνύει όμως την μεγαλύτερη προσαρμοστικότητα στα δεδομένα. Έχει την δυνατότητα να μοντελοποιεί πολύπλοκα συστήματα σε μεγάλο εύρος pH και ιοντικής ισχύος και λαμβάνει υπόψη του ότι τα προσροφούμενα είδη, συμπεριλαμβανομένων των ιόντων των ηλεκτρολυτών μέσω της σταθεράς C_2 , ανταγωνίζονται για τις θέσεις προσρόφησης και δημιουργούν υδατικά σύμπλοκα διαφορετικών προσροφητικών τάσεων, ενώ στη συνέχεια με καθορισμό των εσωτερικών σταθερών για τα σύμπλοκα και τα ελεύθερα ιόντα επιτυγχάνεται ακριβής μοντελοποίηση.

Πιθανότατα το TLM παρέχει την πιο ακριβή περιγραφή της διαδικασίας προσρόφησης σε ατομική κλίμακα. Παρόλα αυτά, οι περισσότερες

παράμετροι που έχουν χρησιμοποιηθεί σύμφωνα με την βιβλιογραφία έχουν εξαχθεί θεωρώντας ότι τα H^+ και τα OH^- προσροφούνται μόνο στην επιφάνεια μηδέν και ότι όλα τα άλλα είδη βρίσκονται στην επιφάνεια β. Πρόσφατες έρευνες όμως έχουν δείξει ότι και άλλα ισχυρά προσροφούμενα είδη επίσης καταλαμβάνουν θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια μηδέν, συνεπώς όταν χρησιμοποιούνται τιμές των σταθερών k από την βιβλιογραφία, κατά την εξαγωγή των αποτελεσμάτων θα πρέπει να ληφθεί αυτό υπόψη (Langmuir, 1997).

3.4.3. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

3.4.3.1. ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ

- ⇒ Η σταθερότητα των συμπλόκων αυξάνεται όταν αυξάνεται το φορτίο και όταν μειώνεται η ακτίνα των κατιόντων ενός υποκαταστάτη, ή των υποκαταστατών ενός κατιόντος. Τα σύμπλοκα εξωτερικής στιβάδας είναι ασθενή και ηλεκτροστατικά συνδεδεμένα. Τα σύμπλοκα εσωτερικής στιβάδας εμπεριέχουν ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ του κατιόντος και του υποκαταστάτη και είναι γενικά πιο ισχυρά από τα σύμπλοκα εξωτερικής επιφανείας.
- ⇒ Τα κατιόντα και οι υποκαταστάτες που σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα τείνουν επίσης να σχηματίσουν ορυκτά με χαμηλές διαλυτότητες (χαμηλές τιμές του K_{sp}).
- ⇒ Η συμπλοκοποίηση αυξάνει την διαλυτότητα των ορυκτών που περιλαμβάνουν τα είδη που συμπλοκοποιούνται. Η συμπλοκοποίηση ενός είδους επίσης αυξάνει την προσρόφησης του και μειώνει την τοξικότητα και την βιοδιαθεσιμότητά του.
- ⇒ Όσο μεγαλύτερη η αλατότητα του νερού, τόσο περισσότερα συμπλοκοποιημένα ιόντα περιέχει.
- ⇒ Όσο μεγαλύτερη η αλατότητα του νερού, τόσο περισσότερα διαλυτά ορυκτά εμπεριέχει, λόγω της δημιουργίας συμπλόκων και της επιρροής του συντελεστή ενεργότητας (Langmuir, 1997).

3.4.3.2. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Η εφαρμογή των παραπάνω μοντέλων, στις περισσότερες περιπτώσεις έχει χρησιμοποιηθεί για την μοντελοποίηση της προσρόφησης πάνω σε αμιγή προσροφητικά μέσα, όπως για παράδειγμα προσρόφηση σε goethite, calcite (Zachara et al., 1991), ferric hydrous oxide (Dzombak and Morel, 1990), κτλ με αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα. Επιπλέον, η προσρόφηση στις περισσότερες περιπτώσεις έχει εξεταστεί σε ένα συγκεκριμένο μέσο, ενώ λίγες μελέτες έχουν γίνει για συνδυασμό προσροφητικών μέσων. Σαν ένα τέτοιο συνδυασμό θα μπορούσε να εκλάβει κανείς τα φυσικά εδάφη, ιζήματα και εν γένει τους φυσικούς γεωλογικούς σχηματισμούς. Για παράδειγμα, σημαντικοί προσροφητές στο ανώτερο επίπεδο του εδάφους συνήθως συμπεριλαμβάνουν οργανικό υλικό ταυτόχρονα με αργιλικό υλικό. Στα

κατώτερα επίπεδα του εδάφους σημαντικοί προσροφητές είναι το αργιλικό υλικό ταυτόχρονα με τα οξειδία του Fe και του Mn. Γίνεται κατανοητό λοιπόν ότι η προσομοίωση της προσρόφησης σε φυσικό εδαφικό υλικό, είναι μία διαδικασία εξαιρετικά πολυπαραμετρική.

Κάποια μοντέλα (MINTEQA2) επιτρέπουν την ταυτόχρονη προσρόφηση μέχρι και πέντε προσροφητών, θεωρώντας ότι η προσροφητική συμπεριφορά πολλαπλών προσροφητών και θέσεων προσρόφησης, είναι αθροιστική και ανάλογη κάθε προσροφητικής φάσης του μίγματος. Η θεώρηση αυτή, συνοψίζεται στο γραμμικό μοντέλο προσρόφησης (linear adsorptivity model, LAM) (cf. Honeyman, 1984; Vermeer et al., 1999). Θεωρητικά, το μοντέλο αυτό μπορεί να εφαρμοστεί μόνο στην περίπτωση που πραγματικά είναι γνωστή απόλυτα η σύσταση του εδαφικού δείγματος που αναλύεται, και μόνο αν η προσροφητική ικανότητα του καθενός από τα συστατικά του είναι γνωστή. Ακόμα όμως και όταν αυτά είναι γνωστά, το μοντέλο αυτό αποτυγχάνει σε κάποιες περιπτώσεις, καθώς ύστερα από κάποιες μελέτες που έγιναν με πειράματα batch και με ανάμιξη Al, Si, Fe (cf Anderson and Benjamin 1990a,b,c), βρέθηκε ότι οι θέσεις προσρόφησης των διαφόρων επιφανειών, αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Για παράδειγμα, το amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$ παρουσίασε αλληλεπίδραση με το SiO_2 όταν αυτά αναμίχθηκαν σαν προσροφητικά μέσα (Meng and Letterman, 1993). Για τους λόγους αυτούς, συνήθως η εφαρμογή του μοντέλου LAM υπερεκτιμά την προσρόφηση (Langmuir, 1997).

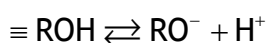
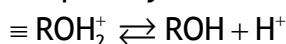
Το μοντέλο LAM παρουσιάζει επίσης προβλήματα στις περιπτώσεις που στο υπό εξέταση έδαφος υπάρχει μεγάλη ποσότητα οργανικού υλικού. Έχει διαπιστωθεί ότι ο διαλυτός οργανικός άνθρακας επικάθεται πάνω στην επιφάνεια των οξειδίων των μετάλλων σε τέτοια συστήματα (Schlautman and Morgan, 1994). Για παράδειγμα, σε μια τέτοια περίπτωση ο χαλκός ο οποίος θεωρητικά σχηματίζει ισχυρά σύμπλοκα σε οξειδία των μετάλλων, προσροφάται στην επιφάνεια των οργανικών επικαλύψεων και όχι στα ελεύθερα οξειδία. Αλλά μέταλλα όπως το κάδμιο που σχηματίζει ασθενή σύμπλοκα με τον DOC, δεν επηρεάστηκαν από την προσρόφηση του οργανικού άνθρακα.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, για την μοντελοποίηση της προσρόφησης σε φυσικά εδάφη, θα πρέπει καταρχάς να γνωρίζουμε την σύσταση του εδάφους και τις συγκεντρώσεις των διαφόρων ειδών προσροφητών. Στην περίπτωση πολλαπλών προσροφητών, θα πρέπει να εξεταστεί το ενδεχόμενο κάποιος από αυτούς να παρουσιάζει επικρατούσα τάση προσρόφησης της προσροφούμενης ουσίας. Ακόμα και αν προσδιοριστεί το είδος και η συγκέντρωση των προσροφητών, διαδραματίζει μεγάλο ρόλο το ποσοστό της επιφάνειάς τους που εκτίθεται στην υδατική φάση, δηλαδή η συγκέντρωση θέσεων προσρόφησης είναι. Σε περίπτωση που ένα είδος θέσεων προσρόφησης αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό των υπαρχόντων θέσεων, πιθανότατα να μπορεί η προσομοίωση της προσρόφησης να γίνει μόνο με αυτό. Επίσης είναι πολύ σημαντικό να είναι γνωστό το αν η προσροφούμενη ουσία βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση από την συγκέντρωση κορεσμού. Σε αυτήν την περίπτωση δεν μπορεί να εξεταστεί η προσρόφησης της, παρά μόνο για τις συγκεντρώσεις κάτω από το σημείο ισορροπίας.

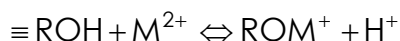
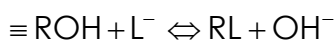
3.4.4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΎΛΗ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

Το έδαφος στις περισσότερες περιπτώσεις καλύπτεται από τμήματα οργανικής ύλης, η οποία αποτελείται σε μεγάλο ποσοστό από τα οργανικά οξέα (χουμικά, φουλβικά οξέα).

Όπως και τα οξείδια των μετάλλων, τα οργανικά οξέα ανάλογα με την κατάσταση της οξύτητας του υδατικού διαλύματος με το οποίο έρχονται σε επαφή, προσλαμβάνουν ή χάνουν υδρογόνα συμβάλλοντας έτσι στην επιφανειακή οξύτητα της οργανικής ύλης του εδάφους και των ιζημάτων, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



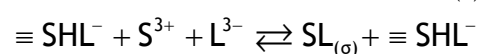
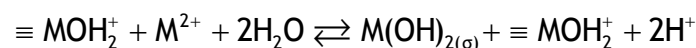
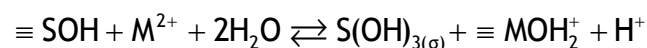
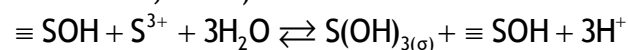
Με την ίδια λογική, η οργανική ύλη του εδάφους προσροφάει ανιόντα και κατιόντα σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



3.4.5. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ ΣΕ ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

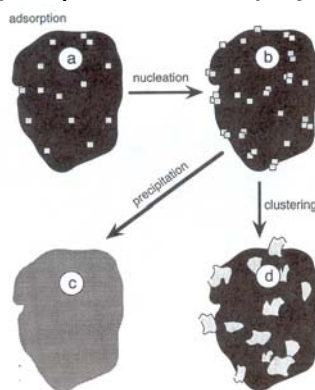
Σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ανιόντων και μετάλλων, όπου υπάρχει μεγάλη επιφανειακή κάλυψη, υπάρχει περίπτωση τα ιόντα αυτά να κατακρημνιστούν στην επιφάνεια των οξειδίων. Αυτό συμβαίνει με την αντίδραση των ιόντων του διαλύματος με τα ιόντα της επιφανείας με αποτέλεσμα τον σχηματισμό κατακρημνίσεων. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή σαν επιφανειακή κατακρήμνιση. Η επιφανειακή κατακρήμνιση δεν διαχωρίζεται εύκολα από την προσρόφηση. Η μοντελοποίησή της όμως είναι παρόμοια και συνοψίζεται στο μοντέλο της επιφανειακής κατακρήμνισης. Στην περίπτωση των μετάλλων η διαδικασία ακολουθεί τρία στάδια. Πρώτα έχουμε την κατακρήμνιση του οξειδίου στην επιφάνεια, μετά την προσρόφηση του μετάλλου στο στερεό και τέλος την κατακρήμνιση του προσροφημένου μετάλλου στην επιφάνεια (Νικολαΐδης, 2005).

Για την μοντελοποίηση της επιφανειακής κατακρήμνισης χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες αντιδράσεις (Νικολαΐδης, 2005; Farley et al., 1985, Dzombak and Morel, 1990):



Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι υπάρχει συνέχεια μεταξύ της επιφανειακής συμπλοκοποίησης (προσρόφησης) και της επιφανειακής κατακρήμνισης, όπως φαίνεται στην εικόνα 28, όπως προτάθηκε και από τους Farley et

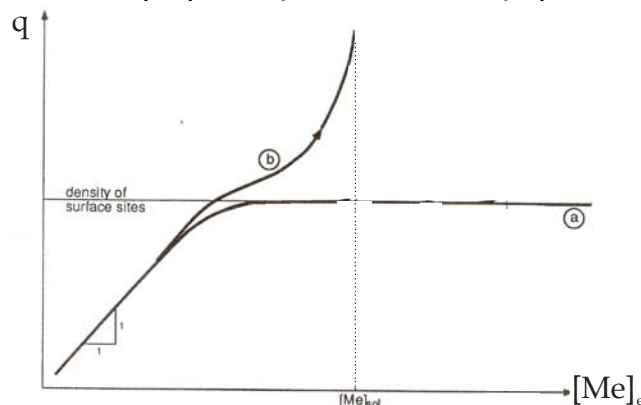
al(1985). Καθώς το κατιόν συμπλοκοποιείται στην επιφάνεια, δημιουργούνται καινούριες θέσεις συμπλοκοποίησης. Σύμφωνα με το προτεινόμενο μοντέλο, τα κατιόντα που βρίσκονται στην διεπιφάνεια στερεού υγρού, αντιμετωπίζονται σαν επιφανειακά είδη, ενώ αυτά που δεν είναι σε επαφή με το διάλυμα αντιμετωπίζονται σαν στερεά είδη τα οποία δημιουργούν ένα στερεό διάλυμα. Η δημιουργία αυτού του στερεού διαλύματος συνεπάγεται ισόμορφη αντικατάσταση. Σε μικρές συγκεντρώσεις του προσροφούμενου ιόντος και σε μικρά ποσοστά επικάλυψης της επιφάνειας, επικρατεί η επιφανειακή συμπλοκοποίηση (Εικ.:28(a)). Όσο η συγκέντρωση αυξάνεται, το ποσοστό της επικάλυψης της επιφάνειας αυξάνεται επίσης, μέχρι οι θέσεις της επιφανείας να κορεστούν. Μέχρι το σημείο αυτό λαμβάνει χώρα πυρηνοποίηση ή εμφανίζονται συσσωματώματα πάνω στην επιφάνεια (b). Αφού επέλθει ο κορεσμός, και το επιφανειακό φορτίο μεγαλώνει ακόμα περισσότερο, η επιφανειακή κατακρήμνιση γίνεται ο κυρίαρχος μηχανισμός «προσρόφησης» (c). Στο σημείο αυτό θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι η επιφανειακή κατακρήμνιση (κατακρήμνιση στην επιφάνεια των οξειδίων) λαμβάνει χώρα αρκετά νωρίτερα από την κατακρήμνιση στον κύριο όγκο του διαλύματος η οποία εξαρτάται από το pH και το γινόμενο διαλυτότητας κάθε ουσίας. Τέλος, όταν πλέον τα κατακρημνίσματα καλύψουν όλη την επιφάνεια και καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση δημιουργούνται συσσωματώματα σε αρκετή απόσταση από την επιφάνεια τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο όρος clustering (Sparks 1995).



Εικόνα 28: Απεικόνιση των αντιδράσεων προσρόφησης ιόντων μετάλλων σε οξείδια και υδροξείδια μετάλλων (Sparks, 1995).

Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η επιφανειακή κατακρήμνιση μπορεί να γίνει αντιληπτή στα πειραματικά αποτελέσματα, καθώς η μορφή της ισόθερμης καμπύλης αποκλίνει σημαντικά από αυτήν που αντιστοιχεί σε καθαρή προσρόφηση. Συγκεκριμένα, αφού πληρωθούν τα σημεία προσρόφησης και αρχίσει η επιφανειακή κατακρήμνιση, παρατηρείται μία έντονη μείωση της συγκέντρωσης, η οποία μεταφράζεται σε απότομη αύξηση της προσρόφησης. Στην πραγματικότητα, η φαινομενική αυτή αύξηση «προσρόφησης», αντιστοιχεί σε μείωση της συγκέντρωσης λόγω κατακρήμνισης. Η συνεισφορά της κατακρήμνισης στην ολική «προσρόφηση» αυξάνεται όσο αυξάνεται ο λόγος προσροφούμενη ουσία προς προσροφητή. Για μεγάλη τιμή του λόγου αυτού, η επιφανειακή κατακρήμνιση μπορεί να γίνει ο κύριος μηχανισμός φαινομενικής προσρόφησης (Stumm, 1992).

Στην παρακάτω εικόνα, δίνονται οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης σε σταθερό pH, ανάλογα με τον μηχανισμό στον οποίο οφείλεται η μείωση της συγκέντρωσης στο διάλυμα. Συγκεκριμένα, η καμπύλη (a) αφορά μόνο τον μηχανισμό της προσρόφησης, ενώ η καμπύλη (b) αναφέρεται στην προσρόφηση σε συνδυασμό με επιφανειακή κατακρήμνιση.



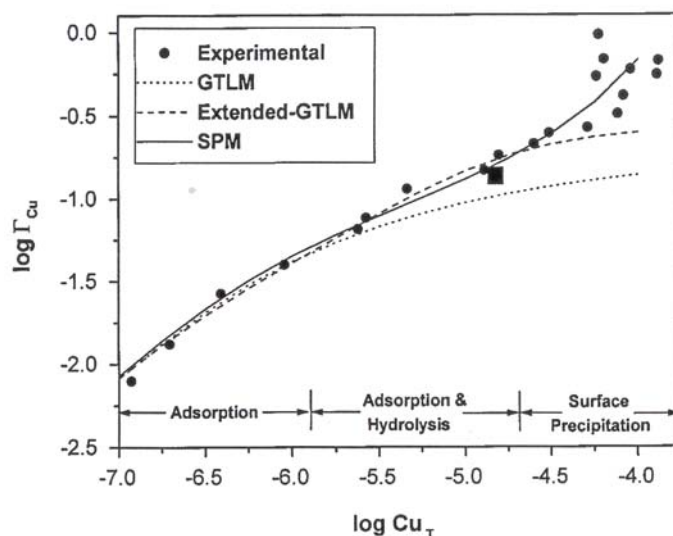
Εικόνα 29: Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλοιόντων σε οξείδια σε σταθερό pH (Stumm, 1992, modified).

Αναλυτική περιγραφή των παραπάνω διεργασιών, δίνεται από τον Zhu (2002), ο οποίος επικεντρώνεται περισσότερο στον υπολογισμό των σταθερών ΔG_f για τις αντιδράσεις της επιφανειακής κατακρήμνισης δισθενών μετάλλων σε HFO και καλσίτη. Σαν θεωρητικό υπόβαθρο χρησιμοποιεί το μοντέλο των Farley et al. (1985). Αναφέρει ότι το μοντέλο αυτό χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς στην ερμηνεία πειραματικών δεδομένων σε υψηλούς λόγους προσροφήματος/ προσροφητή για την προσρόφηση του χαλκού σε οξείδια του αλουμινίου από τους Karthikeyan and Elloitt (1999). Στην μελέτη που έκανε ανέπτυξε εμπειρικούς συσχετισμούς για τις σταθερές της ελεύθερης ενέργειας για την επιφανειακή κατακρήμνιση για πολλά μέταλλα, μεταξύ των οποίων και ο χαλκός, και βρήκε ότι οι σταθερές ισορροπίας (intrinsic) της επιφανειακής συμπλοκοποίησης έχουν γραμμική συσχέτιση με τις σταθερές υδρόλυσης του αντίστοιχου μετάλλου, όπως αυτές δίνονται από τους Dzombak and Morel (1990) για τις αντιδράσεις της προσρόφησης.

Οι Katz και Hayes (1995), Towle et al. (1997), Ford et al. (1999) απέδειξαν με χρήση σπεκτροσκοπίας την δημιουργία επιφανειακών κατακρημνισμάτων σε HFO και τους μηχανισμούς κατακρήμνισης. Παρόλο που υπάρχουν αρκετές αποδείξεις για την υποστήριξη της δημιουργίας στερεών της μορφής MCO_3 -calcite στην επιφάνεια των ανθρακικών (Sturchio et al., 1997), η προσρόφηση των μετάλλων στον καλσίτη κρίνεται ιδιαίτερα πολύπλοκη και εξαρτάται από πλήθος παραμέτρων.

Οι Karthikeyan and Elloitt (1999), έκαναν σύγκριση της προσρόφησης και της συγκατακρήμνισης του χαλκού σε οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου. Συμπεράναν και για τα δύο είδη οξειδίων, ότι η επιφανειακή κατακρήμνιση ήταν πιο αποτελεσματική από ότι η προσρόφηση στην απομάκρυνση του χαλκού από το διάλυμα. Επίσης σε υψηλούς λόγους προσροφήματος/προσροφητή τα οξείδια του αργιλίου έχουν μεγαλύτερη

φαινομενική ικανότητα προσρόφησης του χαλκού από ότι τα οξείδια του σιδήρου.



Εικόνα 30: Μοντελοποίηση δεδομένων προσρόφησης σε HFO με χρήση του Generalized two layer model (GTLM), του extended GTLM (θεωρεί ταυτόχρονη προσρόφηση και υδρόλυση) και με μοντέλο επιφανειακής κατακρήμνισης (SPM). (Karthikeyan et al., 1999)

3.4.6. ΕΚΡΟΦΗΣΗ

Όπως έχει γίνει κατανοητό, η προσρόφηση είναι μία από τις σημαντικότερες διαδικασίες που επηρεάζουν την ποιότητα του υπόγειου νερού, γι' αυτό και η έρευνα περιστρέφεται γύρω από αυτήν σε τόσο μεγάλο βαθμό. Εξίσου όμως σημαντική είναι και η διαδικασία της εκρόφησης, κυρίως για εδάφη που είναι ήδη ρυπασμένα. Για την πρόβλεψη της «τύχης» και της κινητικότητας των ρύπων σε τέτοια εδάφη και για την ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνολογικών απορρύπανσης, απαιτούνται πληροφορίες που έχουν να κάνουν με την εκρόφηση, όπως ο ρυθμός και το ποσοστό εκρόφησης. Για παράδειγμα, αν από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύψει ότι ο ρύπος είναι ισχυρά προσδεσμένος στο έδαφος και λαμβάνει χώρα ελάχιστη εκρόφηση, ή αν η διαδικασία της εκρόφησης είναι εξαιρετικά αργή, η κίνηση του ρύπου στο υπόγειο νερό δεν θα αποτελεί πρόβλημα. Αντιθέτως, αν η εκρόφηση είναι ταχεία ή σε μεγάλο ποσοστό ο ρύπος κρίνεται ιδιαίτερα κινητικός και πιθανόν να δημιουργήσει πρόβλημα ρυπαίνοντας το υπόγειο νερό, από την άλλη πλευρά όμως καθιστά πιο εύκολη την απορρύπανσή του.

Έχει παρατηρηθεί ότι η εκρόφηση είναι μια αρκετά πιο δύσκολη διαδικασία από την προσρόφηση και ότι η προσρόφηση των μετάλλων δεν είναι αντιστρέψιμη αντίδραση. Δηλαδή, δεν μπορεί να εκροφηθεί όλος ο όγκος το προσροφήματος, αλλά ένα ποσοστό του. Η αναντιστρεψιμότητα αυτή ονομάζεται υστέρηση (Sparks, 1995).

3.4.7. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΟΥΜΕΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Η μελέτη της προσρόφησης και της εκρόφησης βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα του χαλκού σε υδατικά διαλύματα εδάφους, αποσκοπεί στην εξαγωγή κάποιων συμπερασμάτων όσο αφορά την κινητικότητά του στο έδαφος και εν συνεχεία στο υπόγειο νερό μετά από την εφαρμογή του στο καλλιεργούμενο χώμα. Η προσρόφηση δεν μπορεί παρά να αποτελεί μία από τις παραμέτρους στην εξίσωση μεταφοράς του χαλκού στο υπέδαφος. Ο τρόπος με τον οποίο συμπεριλαμβάνεται η προσρόφηση σε αυτή, φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση, που αποτελεί απλοποιημένη μορφή της εξίσωσης μεταφοράς σε μία διάσταση και για ομογενές κορεσμένο μέσο:

$$-u \frac{\partial c_i}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S_i}{\partial t} = \frac{\partial c_i}{\partial t}$$

όπου u η γραμμική ταχύτητα (m/s)

D ο συντελεστής διασποράς (m²/s)

C η συγκέντρωση της ουσίας (mol/l)

x η απόσταση στην διεύθυνση της ροής (m)

S η προσροφημένη ουσία (mol/kg)

ρ η πυκνότητα (kg/l)

θ πορώδες

Ο τρίτος όρος της εξίσωσης αυτής, αναφέρεται στην μεταβολή της συγκέντρωσης στο νερό, λόγω προσρόφησης ή εκρόφησης. Ο όρος αυτός μπορεί να αναλυθεί ως εξής:

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S_i}{\partial t} = \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S_i}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial t}$$

όπου η μεταβολή της προσρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης μπορεί να εκφραστεί από έναν γραμμικό συντελεστή προσρόφησης ως εξής:

$$\frac{\partial S_i}{\partial c_i} = K_p (\ell / \text{kg})$$

Αν θεωρήσουμε αμελητέα την διασπορά, από την εξίσωση μεταφοράς μπορεί να εξαχθεί ο παράγοντας επιβράδυνσης που οφείλεται στην προσρόφηση:

$$\left. \begin{aligned} -u \frac{\partial c_i}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S_i}{\partial t} &= \frac{\partial c_i}{\partial t} \\ D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} &= 0, \frac{\partial S_i}{\partial c_i} = K_p \end{aligned} \right\} \Rightarrow -u \frac{\partial c_i}{\partial x} = \frac{\partial c_i}{\partial t} \left(1 + \frac{\rho}{\theta} K_p \right) \Rightarrow t_R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_p$$

Θα πρέπει να αναφερθεί, ότι η χρήση των παραπάνω εξισώσεων θα πρέπει να γίνει λαμβάνοντας υπόψη κάποιες ουσιαστικές διαφορές που υπάρχουν μεταξύ της θεωρίας της χρωματογραφίας και της πραγματικής κατάστασης στο υπέδαφος:

⇒ Τα εδαφικά σωματίδια παρουσιάζουν συνήθως μεγάλη διασπορά και είναι μεγάλο βαθμό ετερογένειας.

⇒ Θα πρέπει να γίνει διαχωρισμός μεταξύ της μεταφοράς σε κορεσμένο και ακόρεστο έδαφος καθώς η μεταφορά ουσιών μέσω ακόρεστου εδάφους (ύπαρξη αέρα και νερού) μπορεί να οδηγήσει σε πολύ ανομοιογενή ροή.

⇒ Η δομή του εδάφους, με τυχόν ρήγματα και κοιλότητες μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία προτιμητέων διευθύνσεων ροής λόγω καναλοποίησης (Borkovec et al., 1991).

Γενικότερα, αλλαγές στην συγκέντρωση μίας ουσίας κατά την ροή υδατικού διαλύματός της μέσω του εδαφικού υλικού μπορεί να υπάρξουν λόγω:

⇒ Χημικών αντιδράσεων στην υδατική φάση, όπως συμπλοκοποίηση, κατακρήμνιση, οξειδοαναγωγή, βιοαποικοδόμηση, υδρόλυση κτλ

⇒ Μεταφοράς της μεταξύ στερεών επιφανειών και πορώδους μέσου ή μεταξύ αέριας φάσης και ακόρεστης ζώνης.

Στην προκειμένη περίπτωση, επειδή μας ενδιαφέρει η μαθηματική περιγραφή της επίδρασης της προσρόφησης στην κίνηση μίας ουσίας στο εδαφικό υλικό και στο υπόγειο νερό, από όλους αυτούς τους παράγοντες λήφθηκε υπόψη μόνο η προσρόφηση/ εκρόφηση.

Στην περίπτωση που η μεταφερόμενη ουσία είναι μέταλλο, θα πρέπει να ληφθεί επιπλέον υπόψη ότι ο προσδιορισμός των μεταλλικών ιόντων ή των υποκαταστατών σε ένα σύστημα με πολλές συνιστώσες, επηρεάζει την διαδικασία προσρόφησης και ποικίλει κατά την διάρκεια την μεταφοράς του ρύπου στο υπόγειο νερό, κάνοντας έτσι την χημεία πολύ σημαντικό παράγοντα στην μεταφορά. Στην περίπτωση αυτή, η καμπύλη διαρροής δεν είναι γραμμική και εξαρτάται από την συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας. Ο συντελεστής κατανομής μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης ισορροπίας με αποτέλεσμα να μειώνεται και ο παράγοντας επιβράδυνσης. Αυτό οδηγεί σε διαφορετική μορφή της καμπύλης διαρροής και συγκεκριμένα την κάνει πιο απότομη. Επιπλέον, όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση, τόσο μικρότερος ο χρόνος διαρροής (Borkovec et al., 1991).

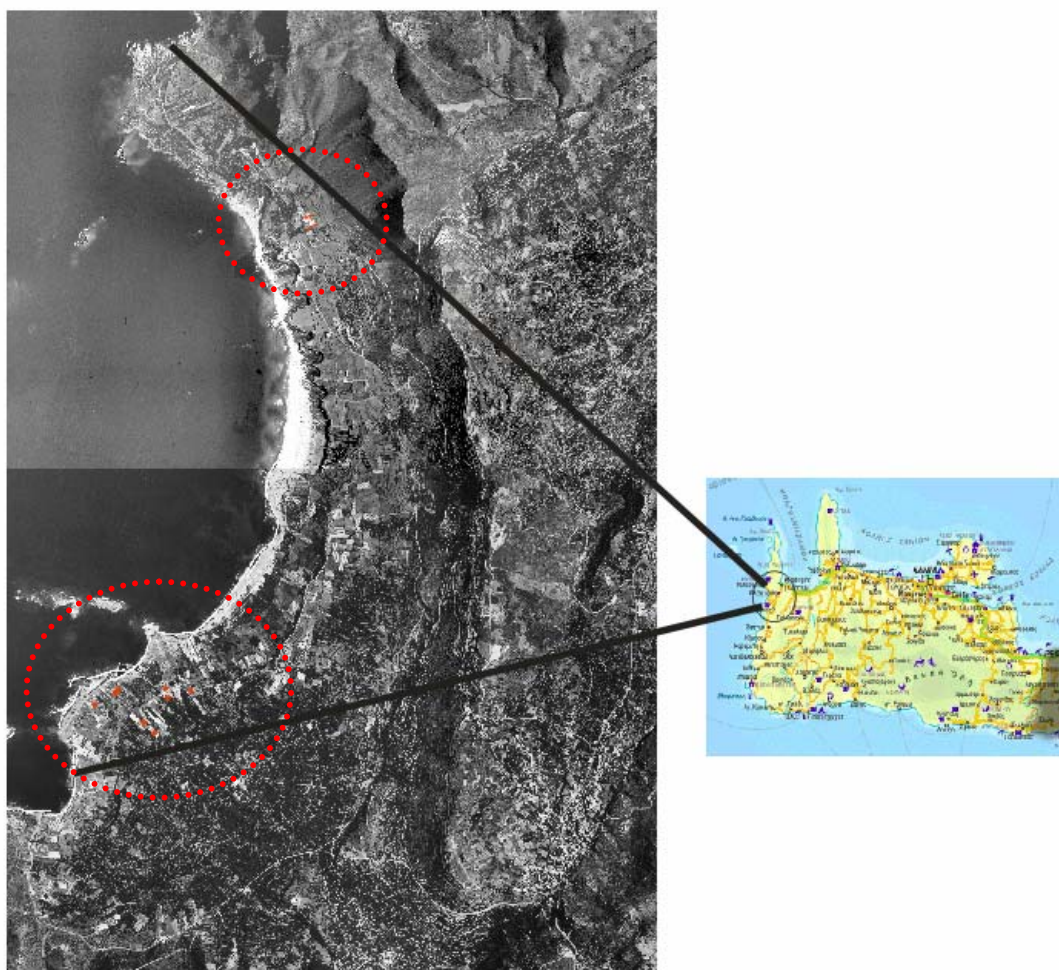
4. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

4.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ - ΓΕΝΙΚΑ

Η περιοχή μελέτης είναι τα Φαλάσαρνα, του δημοτικού διαμερίσματος Πλατάνου του δήμου Κισσάμου, Ν. Χανίων. Το τοπίο στην περιοχή αυτή είναι ιδιαίτερου φυσικού κάλους και παρουσιάζει μια έντονη πολυμορφία, χαρακτηριστική του Κρητικού χώρου. Συνδυάζει μία επιμήκη ακτή μήκους περίπου 6km, έναν εκτεταμένο κάμπο με καλλιέργειες αλλά και βουνοπλαγιές με ήπιες κλίσεις, καλυμμένες με χορτολιβαδικές εκτάσεις και δασικούς θαμνώνες.



Εικόνα 31: : Πανοραμική άποψη της ακτής των Φαλασσάρνων



Εικόνα 32: Αεροφωτογραφία της παραλίας Φαλάσαρνα

Τα Φαλάσαρνα ήταν ένα από τα σημαντικότερα λιμάνια στην αρχαιότητα (κλειστός λιμνή), το μοναδικό στην Δυτική Κρήτη, συνεπώς η περιοχή μελέτης βρίσκεται κοντά σε αξιόλογο αρχαιολογικό χώρο. Η περιοχή υπάγεται στις παρακάτω θεσμικές ρυθμίσεις (Βιβιλάκης, 1995):

⇒ Η ευρύτερη περιοχή του Κόλπου Λειβάδι έχει χαρακτηριστεί σαν περιοχή ιδιαίτερου φυσικού κάλλους. ΦΕΚ 1242/Β/16-10-1973.

⇒ Αρχαιολογικός χώρος Φαλάσαρνας Κισσάμου Ν. Χανίων ΦΕΚ 23/Β/17-1-1995.

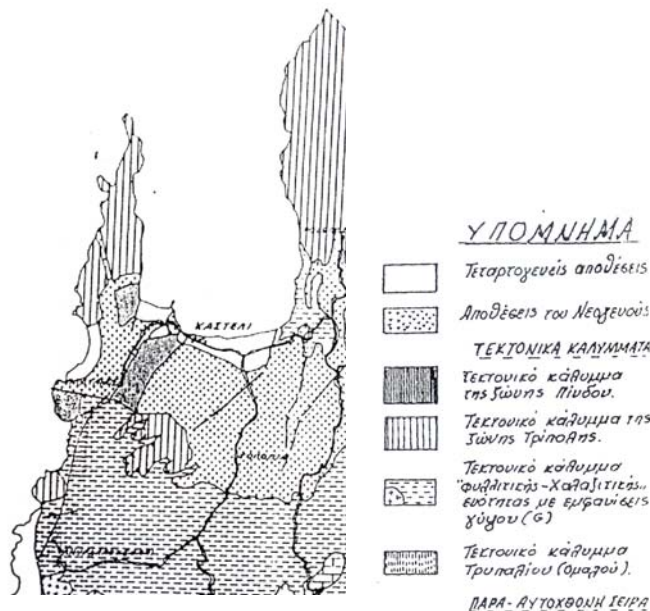
⇒ Natura 2000 (κωδικός GR4340001).

Σύμφωνα με την Εθνική Στατιστική Υπηρεσία, ο μόνιμος πληθυσμός της περιοχής ανέρχεται σε 21 κατοίκους. Λόγω όμως της μεγάλης επισκεψιμότητας της περιοχής από τουρίστες κατά την θερινή περίοδο, οι φορτίσεις είναι εποχιακά μεταβαλλόμενες.

4.2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που επικρατούν στην περιοχή είναι οι ασβεστολιθικοί. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον γεωλογικό χάρτη του νομού Χανίων (Εικ.:33), η περιοχή των Φαλασάρνων, αποτελείται από τεταρτογενείς αποθέσεις παραλιακά, και όσο αυξάνεται το υψόμετρο, από αποθέσεις του νεογενούς.

Εν γένει, το ανάγλυφο του εδάφους είναι ηπίως κεκλιμένο. Το έδαφος προέρχεται από μητρικά πετρώματα ασβεστολίθων και τύπου terra rossa με κύρια χαρακτηριστικά την έλλειψη καλίου και φωσφόρου, το υψηλό pH, την σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο και την έλλειψη υγρασίας.



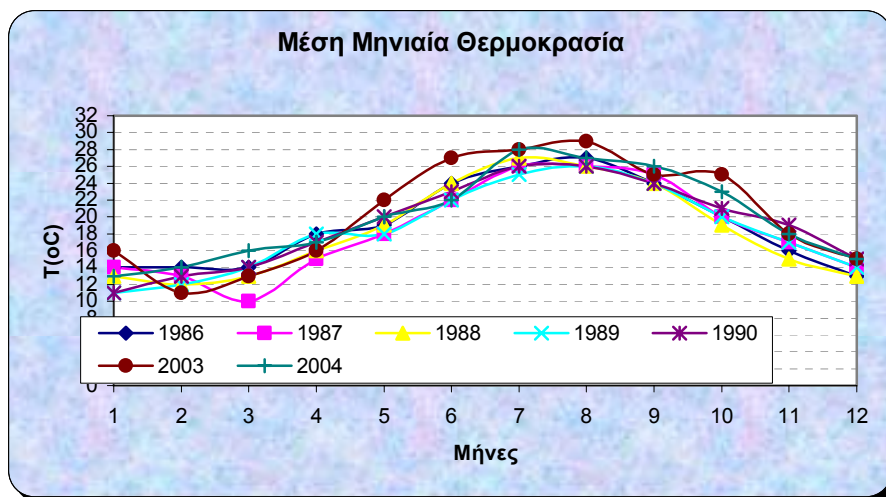
Εικόνα 33: Απόσπασμα γεωλογικού χάρτη νομού Χανίων (Επιτροπή καταγραφής και Αξιολόγησης Υδατικών Πόρων, 1996)

4.3. ΚΛΙΜΑΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

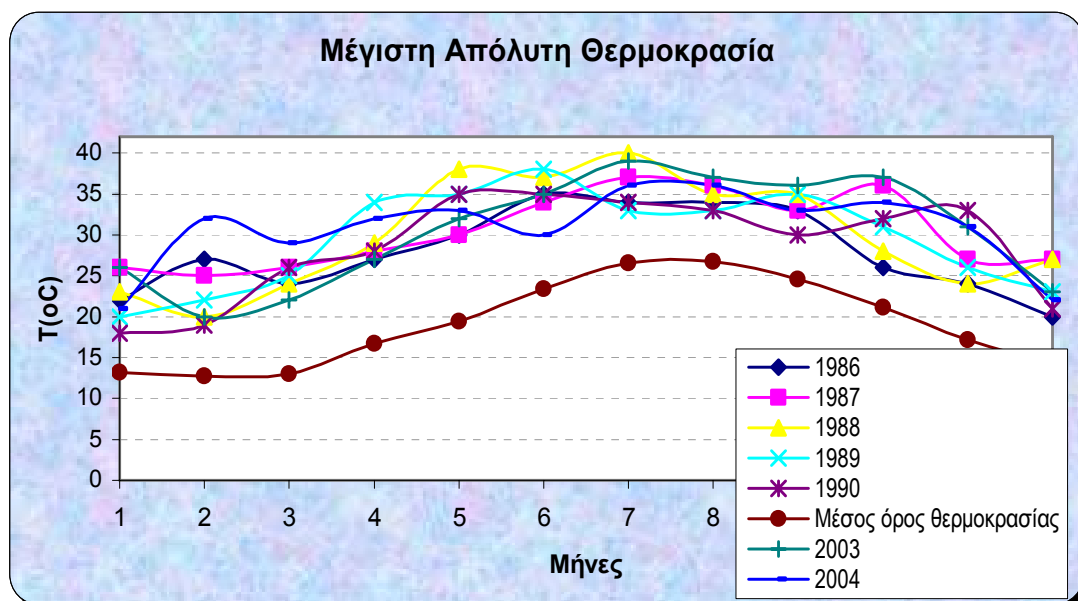
Το κλίμα της περιοχής, συμπίπτει με το συνολικό κλίμα του Ν. Χανίων, που είναι χαρακτηριστικό μεσογειακό, και ο χαρακτήρας του είναι έντονα θερμομεσογειακός με τα εξής χαρακτηριστικά: Ήπιος χειμώνας με αυξημένες βροχοπτώσεις που πέφτουν κατά την διάρκεια της χειμερινής περιόδου. Ο αριθμός των βιολογικά ξηρών ημερών κατά την θερμή και ξηρά περίοδο, κυμαίνεται από 125 μέχρι και 150 ημέρες. Η χειμερινή περίοδος είναι περιορισμένη και υπάρχει έντονη ηλιοφάνεια.

Το μεσογειακό κλίμα, έχει τέσσερις ευδιάκριτες εποχές οι οποίες με την πάροδο των χρόνων παραχωρούν την θέση τους σε δύο μεγάλες εποχές την θερινή και την χειμερινή. Λόγω της μορφολογίας του εδάφους του νομού, δημιουργούνται ψυχρά ρεύματα από τα ψηλά βουνά τα οποία συναντούν τον ζεστό αέρα που προέρχεται από την θάλασσα και σε συνδυασμό με τις ήπιες υποτροπικές συνθήκες και την μεγάλη ηλιοφάνεια, δημιουργούν ένα κλίμα εξαιρετικά εύκρατο. Το κλίμα χαρακτηρίζει και το ποσοστό εξάτμισης - εξατμισοδιαπνοής των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων που υπολογίζεται ότι ξεπερνά το 50%. Συνεπώς περισσότερο από το μισό των κατακρημνισμάτων επιστρέφει στην ατμόσφαιρα, ενώ το υπόλοιπο είτε απορρέει επιφανειακά είτε κατεισδύει στον υπόγειο ορίζοντα, σε ποσοστό που εξαρτάται από την γεωλογία της περιοχής (Επιτροπή Καταγραφής και Αξιολόγησης Υδάτινων Πόρων, 1996). Λόγω του μεγάλου συντελεστή κατεΐσδυσης των ασβεστολίθων, το ποσοστό που απορρέει επιφανειακά, είναι αμελητέο.

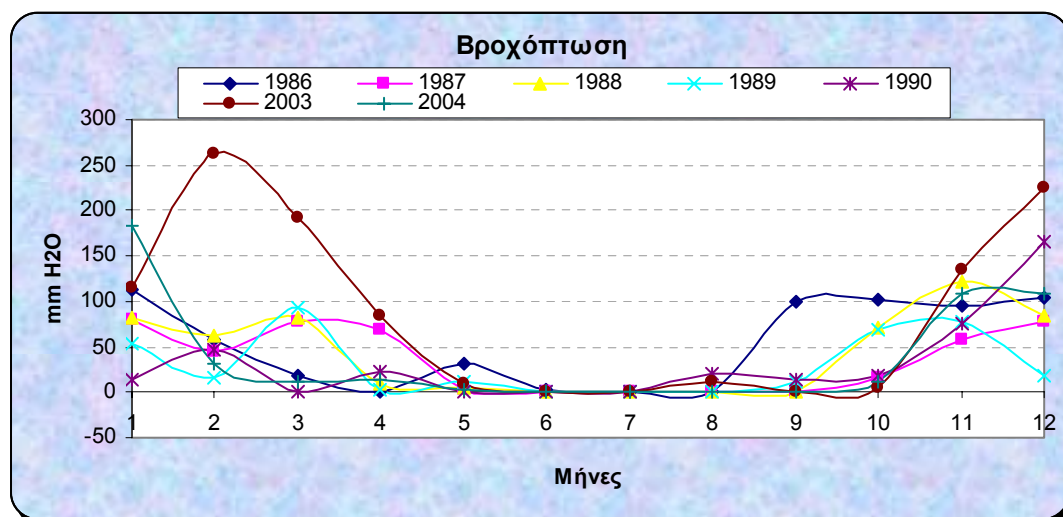
Παρακάτω παρατίθενται διαγράμματα με την μέση μηνιαία θερμοκρασία, την απόλυτο μέγιστη θερμοκρασία και το σύνολο της βροχόπτωσης για την πενταετία 1986-1990 (Ινστιτούτο Υποτροπικών Φυτών και Ελιάς, 1991):



Γράφημα 1: Μέση μηνιαία θερμοκρασία περιοχής μελέτης



Γράφημα 2: Μέγιστη Απόλυτη θερμοκρασία περιοχής μελέτης



Γράφημα 3: Δεδομένα Βροχόπτωσης περιοχής μελέτης

4.4. ΥΔΡΟΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Τα Φαλασσάρνα ανήκουν στην ευρύτερη υδρολογική λεκάνη Γραμβούσας - Πλατάνου-Σφηναρίου. Η υδρολογική λεκάνη αυτή βρίσκεται στο δυτικό τμήμα του Ν. Χανίων, και είναι μία δευτερεύουσα υδρογεωλογική λεκάνη της επαρχίας Κισσάμου. Η επιφανειακή απορροή περιορίζεται στην έκταση που καταλαμβάνουν οι σχιστολιθικοί σχηματισμοί στο νοτιοδυτικό τμήμα της λεκάνης. Σύμφωνα με την Υδρολογική Μελέτη του Κάμπου Χανίων (Λιονής, 2001), η ευρύτερη αυτή υδρολογική λεκάνη, χωρίζεται σε δύο μικρότερες υδρολογικές λεκάνες, αυτή των Φαλάσαρνων, έκτασης 6,1km² και του Πλατάνου - Γραμβούσας, έκτασης 10,83km².

Στην υδρολογική λεκάνη των Φαλάσαρνων, βάσει των μέσων ετήσιων βροχοπτώσεων, οι οποίες υπολογίστηκαν σε 650mm, λαμβάνοντας κατεΐσδυση 10% λόγω του αυξημένου πορώδους των μαργαικών

ασβεστολίθων και των κροκαλοπαγών εμφανίσεων των νεογενών, θεωρείται ότι διακινούνται υπόγεια ποσότητες νερού της τάξης των $0.4 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{yr}$ (Λιονής, 2001).

Σημαντικότερη πηγή της περιοχής είναι αυτή του Σφηναρίου η οποία δίνει μέσο ετήσιο όγκο νερού (έτη 1970-1993) $1,6 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ νερού. Υπάρχουν επίσης και άλλες πηγές, οι περισσότερες από τις οποίες παρουσιάζουν έντονα φαινόμενα υφαλμύρηνσης. Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στην πηγή «Ποταμός» με αξιόλογη παροχή, της οποίας το νερό όμως είναι ποιοτικά υποβαθμισμένο, ακατάλληλο για κάθε χρήση. Οι γεωτρήσεις που έχουν ανορυχθεί στην περιοχή αυτή, εκμεταλλεύονται τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα που αναπτύσσεται τόσο στους τεταρτογενείς και νεογενείς σχηματισμούς όσο και στο ανθρακικό υπόβαθρο της. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η συγκεκριμένη περιοχή, υπάγεται στα μέτρα προστασίας υδάτινου δυναμικού του νομού, υπό καθεστώς απαγόρευσης ανόρυξης νέων γεωτρήσεων και πηγαδιών, καθώς και μεταβολής των συνθηκών λειτουργίας των ήδη υπαρχόντων υδροληπτικών έργων. Η απόφαση αυτή έχει ληφθεί στα πλαίσια της έντονης υφαλμύρηνσης που παρουσιάζεται στην παραλιακή ζώνη. Γενικά, η υδρολογική λεκάνη αυτή είναι περιορισμένης δυναμικότητας. Η γεωλογία της περιοχής, η γειτνίαση με την θάλασσα και η υπεράντληση, επιβαρύνουν την ποιότητα του νερού, ενώ η ολοένα και μεγαλύτερη ανάγκη εξασφάλισης νερού για την μερική κάλυψη των αναγκών της περιοχής μεγαλώνει τον κίνδυνο περαιτέρω ποιοτικής μίας ποσοτικής υποβάθμισης του υδροφορέα.

4.5. ΧΡΗΣΕΙΣ ΓΗΣ

Ο κάμπος των Φαλασάρνων, εν γένει θεωρείται γη υψηλής παραγωγικότητας. Σύμφωνα με μελέτη που έχει γίνει στην περιοχή, υπάρχουν 11720 στρέμματα με δένδρōδεις καλλιέργειες κυρίως ελιές, 620 στρέμματα θερμοκηπίων με πρώιμα κηπευτικά και 175 στρέμματα με αμπέλια. Παρουσιάζει επίσης αξιόλογη κτηνοτροφική παραγωγή (κυρίως αιγοπρόβατα), βασιζόμενη στους εκτεταμένους βοσκότοπους της περιοχής (Βιβιλάκης, 1995). Η κύρια δραστηριότητα των κατοίκων της περιοχής, εκτός από την τουριστική, είναι η αγροτική. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι τουριστικές μονάδες της περιοχής είναι μικρής δυναμικότητας και βρίσκονται ως επί το πλείστον κοντά στην ακτή.

4.6. ΚΥΡΙΕΣ ΦΟΡΤΙΣΕΙΣ

Οι κύριες φορτίσεις της περιοχής είναι οι εξής:

- ⇒ Ρύπανση από χρήση φυτοπροστατευτικών, εντομοκτόνων, ζιζανιοκτόνων κτλ στις θερμοκηπιακές καλλιέργειες, στους ελαιώνες και τα αμπέλια που υπάρχουν στην περιοχή καθώς και λόγω απόρριψης στερεών απορριμμάτων που σχετίζονται με τις καλλιέργειες αυτές όπως φθαρμένα νάιλον, υλικά συσκευασίας φυτοφαρμάκων κτλ).
- ⇒ Ρύπανση από τουριστικές δραστηριότητες της περιοχής (πχ λύματα από ξενοδοχειακές μονάδες, ταβέρνες κτλ) καθώς και στερεά απορρίμματα

που προκύπτουν από την απουσία οργανωμένης διαχείρισης της ακτής. Σημειώνεται ότι στην περιοχή δεν υπάρχει μονάδα επεξεργασίας των λυμάτων ούτε των απορριμμάτων, με αποτέλεσμα η διαχείρισή τους να γίνεται με σηπτικούς βόθρους και με απόρριψή τους αυθαίρετα σε παράνομες χωματερές.

- ⇒ Υφαλμύρνηση: Λόγω της αυξημένης άντλησης για την κάλυψη των αναγκών ύδρευσης των θερμοκηπιακών καλλιιεργιών, έχει παρουσιαστεί έντονο πρόβλημα επιβάρυνσης σε άλατα του αντλούμενου νερού. Το πρόβλημα αυτό έχει παρουσιαστεί τόσο στις γεωτρήσεις άντλησης όσο και στις τρεις υπάρχουσες πηγές της περιοχής .

Το υφιστάμενο καθεστώς αντιμετώπισης των παραπάνω φορτίσεων, περιλαμβάνει τα εξής:

- ⇒ Σηπτικές δεξαμενές και απορροφητικούς βόθρους για την επεξεργασία των λυμάτων των μικρών ξενοδοχειακών μονάδων.
- ⇒ Προσπάθεια για οργανωμένη συλλογή και διάθεση των απορριμμάτων.



Εικόνα 34: Εξωτερική άποψη σειράς θερμοκηπίων

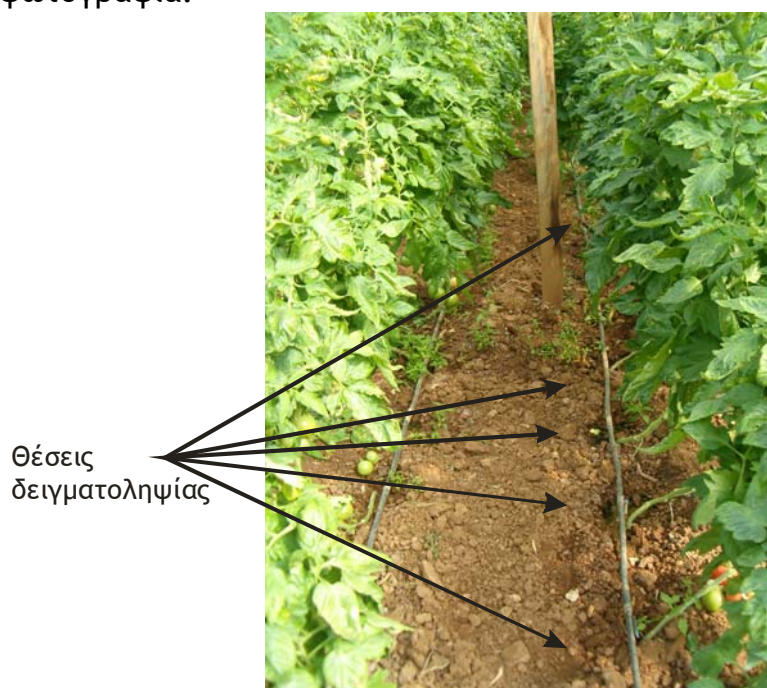
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε από 13 θερμοκήπια, τα οποία φαίνονται στην αεροφωτογραφία της περιοχής μελέτης (Εικ.:32). Επιλέχθηκαν έτσι ώστε να αντιπροσωπεύουν δύο τμήματα της περιοχής όπου η ύπαρξη θερμοκηπίων είναι ιδιαίτερα πυκνή. Συγκεκριμένα τα πέντε πρώτα δείγματα ελήφθησαν από την Ανατολική πλευρά της παραλίας στους πρόποδες του βουνού, ενώ τα υπόλοιπα 8 δείγματα από την Δυτική πλευρά της παραλίας, κοντά στο λιμάνι.

Το κάθε δείγμα συλλέχθηκε από το εσωτερικό των θερμοκηπίων και από πολλαπλά σημεία κοντά στις ρίζες των φυτών, έτσι ώστε να επιτευχθεί η αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος.

Ενδεικτικά, ο τρόπος δειγματοληψίας ενός δείγματος φαίνεται στην παρακάτω φωτογραφία:



Εικόνα 35: Πολλαπλά σημεία δειγματοληψίας για την λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων

Μετά την λήψη των δειγμάτων, αποθηκεύτηκαν σε στεγανό περιβάλλον για την διατήρηση των χαρακτηριστικών τους.

Τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Δείγμα	Ηλικία Θερμοκηπίου (yrs)	Καλλιέργεια	Συχνότητα εφαρμογής
1	25	Ντομάτα	Κάθε 10 μέρες από Νοέμβριο μέχρι Μάρτιο
2	20	Ντομάτα	Κάθε 10 μέρες από Νοέμβριο μέχρι Μάρτιο

3	20	Ντομάτα	Κάθε 10 μέρες από Νοέμβριο μέχρι Μάρτιο
4	20	Ντομάτα	Κάθε 10 μέρες από Νοέμβριο μέχρι Μάρτιο
5	22	Αγγούρι	3-4 ψεκασμοί τον μήνα από Νοέμβριο μέχρι Μάρτιο
6	15	Αγγούρι	3-4 ψεκασμοί τον μήνα από Νοέμβριο μέχρι Μάρτιο
7	14	Ντομάτα	Κάθε 15 μέρες για 5-6 μήνες
8	14	Ντομάτα	Κάθε 15 μέρες για 5-6 μήνες
9	35	Ντομάτα	3-4 ψεκασμοί τον μήνα από Νοέμβριο μέχρι Μάρτιο
10	29	Ντομάτα	1 φορά το μήνα
11	30	Ντομάτα	Κάθε 10-12 μέρες
12	20	Ντομάτα	Κάθε 10-12 μέρες
13	5	Ντομάτα	Κάθε 10 μέρες

Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά δειγμάτων χώματος και καλλιέργειας

Σε όλες τις παραπάνω καλλιέργειες, το εφαρμοζόμενο μυκητοκτόνο είναι το KOCIDE®2000, το οποίο εφαρμόζεται με ψεκασμό και αραιωμένο (0.5kg/200L H₂O). Τα χαρακτηριστικά του KOCIDE®2000 δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Χημική ουσία	Υδροξείδιο του χαλκού (Cu(OH) ₂)
Συγκέντρωση	53,7%
Μορφή	Στερεό, Κοκκώδες
Χρώμα	Γαλάζιο
pH	8,6
Πυκνότητα	1,15 g/cm ³

Πίνακας 10: Χαρακτηριστικά εφαρμοζόμενου μυκητοκτόνου στις καλλιέργειες

5.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Όπως αναφέρθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο, σκοπός των εργαστηριακών αναλύσεων ήταν αρχικά ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του χαλκού στα υπάρχοντα δείγματα και ο συσχετισμός των αποτελεσμάτων αυτών με τα χαρακτηριστικά της καλλιέργειας στα θερμοκήπια, όπως για παράδειγμα η ηλικία, ο τρόπος εφαρμογής και η περιοχή κτλ. Στην συνέχεια, από τα υπάρχοντα δείγματα επιλέχθηκε αυτό με την μεγαλύτερη συγκέντρωση για την διενέργεια πειραμάτων εκρόφησης (leaching) και αυτό με την μικρότερη συγκέντρωση για την διενέργεια πειραμάτων προσρόφησης (adsorption). Σκοπός των πειραμάτων αυτών είναι η εκτίμηση της κινητικότητας και της κατανομής του χαλκού σε ποσοτικό επίπεδο και ποιοτικό, όπως αυτή επηρεάζεται από τις διεργασίες προσρόφησης/ εκρόφησης καθώς αυτός διέρχεται μέσα στο συγκεκριμένο εδαφικό υλικό. Τελικός στόχος τόσο των πειραμάτων όσο και συνολικά της διπλωματικής εργασίας είναι η μετέπειτα εκτίμηση της επικινδυνότητας της εντατικής εφαρμογής χαλκούχων σκευασμάτων στα θερμοκήπια της περιοχής μελέτης.

Συγκεκριμένα εκτελέστηκαν τα εξής πειράματα:

- ⇒ Χαρακτηρισμός των εδαφών: Προσδιορισμός υγρασίας, pH, πυκνότητας, περιεκτικότητας σε C, H και N και ορυκτολογικής σύστασης των εδαφών.
- ⇒ Τιτλοδότηση επιλεγμένων δειγμάτων: Σε δύο δείγματα έγινε τιτλοδότηση για την εύρεση των K_A με δύο διαφορετικές μεθόδους.
- ⇒ Προσδιορισμός συγκέντρωσης χαλκού: Τα δείγματα από όλα τα θερμοκήπια, μετά από χώνευση, αναλύθηκαν με Ανοδική Αναδιαλυτική Βολταμμετρία με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του περιεχόμενου χαλκού.
- ⇒ Κινητικό πείραμα εκρόφησης τύπου batch: Το δείγμα με την υψηλότερη συγκέντρωση χαλκού χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του χαλκού που απομένει στην υδατική φάση σε σχέση με τον χρόνο λόγω εκρόφησης από το χώμα, σε συνθήκες ανάδευσης και θερμοκρασίας δωματίου.
- ⇒ Κινητικό πείραμα προσρόφησης τύπου batch: Το δείγμα με την χαμηλότερη συγκέντρωση χαλκού, αφού προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα χαλκού στην υδατική φάση, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του χαλκού που προσροφάται από το χώμα σε σχέση με τον χρόνο, σε συνθήκες ανάδευσης και θερμοκρασίας δωματίου.
- ⇒ Πείραμα ισορροπίας εκρόφησης τύπου batch: Το δείγμα με την υψηλότερη συγκέντρωση χαλκού χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του χαλκού στην υδατική φάση λόγω εκρόφησης από το χώμα σε σχέση με το pH μετά από την επίτευξη ισορροπίας, σε συνθήκες ανάδευσης και θερμοκρασίας δωματίου.
- ⇒ Πείραμα ισορροπίας προσρόφησης τύπου batch: Το δείγμα με την χαμηλότερη συγκέντρωση χαλκού, αφού προστέθηκαν συγκεκριμένες συγκεντρώσεις χαλκού στην υδατική φάση, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της προσρόφησης του χαλκού στο χώμα σε σχέση με το pH και την αρχική συγκέντρωση του χαλκού μετά από την επίτευξη ισορροπίας, σε συνθήκες ανάδευσης και θερμοκρασίας δωματίου.

5.3. ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ - ΌΡΓΑΝΑ

5.3.1. ΠΕΧΑΜΕΤΡΟ

Όλες οι μετρήσεις του pH, έγιναν με φορητό πεχάμετρο της εταιρίας Orion, μοντέλο 250A.



Εικόνα 36: Φορητό pH/mV/ORP/Temperature Meter, Orion, μοντέλο 250A

5.3.2. ΑΝΑΔΕΥΤΗΡΑΣ

Τα πειράματα τύπου batch πραγματοποιήθηκαν στον αναδευτήρα στις 200 στροφές το λεπτό και σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικόνα 37: Αναδευτήρας

5.3.3. ΖΥΓΑΡΙΑ

Για την μέτρηση όλων των απαραίτητων ποσοτήτων αντιδραστηρίων για την δημιουργία των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε η ψηφιακή ζυγαριά ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 38: Ψηφιακή ζυγαριά ακριβείας

5.3.4. ΑΝΟΔΙΚΗ ΑΝΑΔΙΑΛΥΤΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ - TRACE DETECT NANO BAND EXPLORER

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του χαλκού στα πειράματα που προαναφέρθηκαν και θα αναλυθούν παρακάτω, χρησιμοποιήθηκε ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία και συγκεκριμένα το όργανο NanoBand Explorer, της εταιρίας Trace Detect.



Εικόνα 39: NanoBand Explorer Trace Detect

Η ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία είναι μία ευαίσθητη ηλεκτροαναλυτική μέθοδος για τον προσδιορισμό πολύ μικρών συγκεντρώσεων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα, η οποία ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία της Βολταμμετρίας. Η κατηγορία αυτή των ηλεκτροχημικών αναλύσεων αναφέρεται στην μέτρηση του ρεύματος το οποίο προκύπτει από την εφαρμογή ενός δυναμικού. Οι διάφορες τεχνικές βολταμμετρίας, διαφέρουν ως προς την συνάρτηση του δυναμικού που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο για την διεξαγωγή της αντίδρασης και ως προς το υλικό που χρησιμοποιείται για το ηλεκτρόδιο.

Στην Ανοδική Αναδιαλυτική Βολταμμετρία η μέτρηση της συγκέντρωσης του χαλκού γίνεται με την μέτρηση του ηλεκτρικού ρεύματος συναρτήσεως του αναπτυσσόμενου δυναμικού. Η μέτρηση γίνεται σε ένα ηλεκτροχημικό κελί κάτω από συνθήκες πόλωσης σε ένα ηλεκτρόδιο μέτρησης (working electrode). Η ανάλυση περιλαμβάνει την μετατροπή (reducing) του μετάλλου προς μέτρηση και την συλλογή του στο ηλεκτρόδιο μέτρησης μέσω της δημιουργίας ενός αμαλγάματος στην επιφάνειά του, το οποίο προκύπτει από την αντίδραση του μετάλλου επικάλυψης (Hg στην προκειμένη περίπτωση) με το προς μέτρηση μέταλλο. Στη συνέχεια το μέταλλο αναδιαλύεται και λαμβάνεται η μέτρηση του ρεύματος καθώς σαρώνεται το δυναμικό (Abbgy et al, 2002). Η σάρωση του δυναμικού γίνεται συνήθως με την χρήση της συνάρτησης βήματος ή με άλλες κυματικές μορφές όπως οι linear sweep voltammetry (LSSV), differential pulse voltammetry (DPSV), και square wave voltammetry (SWSV). Συγκεκριμένα, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης με την μέθοδο αυτή γίνεται σε δύο βήματα:

- ⇒ Τα μεταλλικά ιόντα επικάθονται πάνω στο ηλεκτρόδιο μέτρησης στο οποίο διατηρείται το κατάλληλο δυναμικό. Το διάλυμα αναδεύεται κατά την διάρκεια αυτού του σταδίου για να επιτευχθεί η μέγιστη επικάλυψη του μετάλλου πάνω στο ηλεκτρόδιο.
- ⇒ Οι επικαθίσεις του μετάλλου οξειδώνονται στο ηλεκτρόδιο καθώς σαρώνεται το δυναμικό. Οι κορυφές του ρεύματος εμφανίζονται σε κάποιες συγκεκριμένες τιμές του δυναμικού, οι οποίες σχετίζονται με το δυναμικό οξειδοαναγωγής του μετρούμενου μετάλλου, καθώς αυτό οξειδώνεται από το ηλεκτρόδιο πίσω στο διάλυμα. Το δυναμικό στο οποίο λαμβάνει χώρα η οξείδωση χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση του μετάλλου το οποίο μετράται. Το ύψος ή το εμβαδόν της κορυφής του μετρούμενου ρεύματος κατά την διάρκεια του τελευταίου αυτού σταδίου μπορεί να συσχετιστεί γραμμικά με την συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα. Το βήμα αυτό είναι πολύ πιο σύντομο από ότι το στάδιο της μετατροπής, με αποτέλεσμα να μειώνεται σε μεγάλο βαθμό ο θόρυβος. Έτσι καθίσταται δυνατή η μέτρηση πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων.

Στο τελευταίο βήμα της αναδιάλυσης, η μεταβολή του δυναμικού μπορεί να γίνεται είτε θετικά είτε αρνητικά, δημιουργώντας έτσι ανοδικό ή καθοδικό ρεύμα αντίστοιχα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η σάρωση έγινε με θετικό δυναμικό.

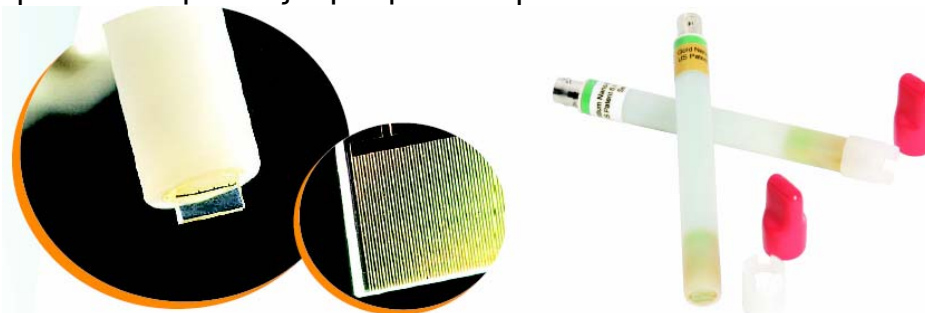
Η επικάλυψη των μετάλλων γίνεται πάνω στο ηλεκτρόδιο, αφού η επιφάνεια του έχει επικαλυφθεί με υδράργυρο στη προκειμένη περίπτωση. Ο υδράργυρος χρησιμοποιείται σαν υλικό επικάλυψης των μετρούμενων βαρέων μετάλλων λόγω του ότι είναι χημικά αδρανής στα περισσότερα υδατικά διαλύματα και το υδρογόνο αναπτύσσεται μόνο σε αρνητικά δυναμικά.

Για την μέτρηση του δυναμικού, δύο τύποι ηλεκτροδίων συνήθως χρησιμοποιούνται για το «working» ηλεκτρόδιο, το οποίο είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση και καταγράφεται η απόκριση. Αυτοί είναι το hanging Mercury Drop Electrode (HMDE) και διάφοροι τύποι ηλεκτροδίων άνθρακα πάνω στα οποία επικάθεται ένα λεπτό στρώμα υδραργύρου είτε πριν την χρήση του ηλεκτροδίου για μέτρηση είτε ταυτόχρονα με την μέτρηση των μετάλλων. Μεγάλες τιμές του λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο του φιλμ του υδραργύρου στο ηλεκτρόδιο του άνθρακα έχουν ως αποτέλεσμα περισσότερη ποσότητα του μετάλλου να μπορεί να επικαθίσει σε αυτό στον χρόνο της μέτρησης από ότι με το HMDE ηλεκτρόδιο. Τα ηλεκτρόδια άνθρακα καθιστούν δυσκολότερη την επίτευξη επαναληψιμότητας, καθώς το ηλεκτρόδιο πρέπει να καθαρίζεται πριν από τις μετρήσεις και το φιλμ του υδραργύρου μπορεί να μην επικάθεται ομοιόμορφα κάθε φορά.

Εκτός από το «working» ηλεκτρόδιο, χρησιμοποιείται και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς για να ελέγχει το δυναμικό του «working» ηλεκτροδίου. Τέλος χρησιμοποιείται και ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Τα δυναμικά του βοηθητικού και του «working» ηλεκτροδίου ρυθμίζονται σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς για την διατήρηση του επιθυμητού δυναμικού (pages.romona.edu, 1997). Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς, χειρίζονται το ρεύμα καθώς αυτό περνάει στο ηλεκτρόδιο μέτρησης.

Συγκεκριμένα το όργανο NanoBand Explorer, κάνοντας χρήση της ASV, μετράει ιχνοστοιχεία σε υδατικά διαλύματα και παρέχει πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης, συγκεκριμένα μέχρι και της τάξης του ppt. Το σύστημα αποτελείται από το όργανο καταγραφής, το κατάλληλο λογισμικό για εμφάνιση των αποτελεσμάτων, ένα ηλεκτρόδιο ιριδίου ή χαλκού ανάλογα το μέταλλο που μετράται, ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο, ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, ένα αισθητήρα θερμοκρασίας και τα εξαρτήματα καθαρισμού του ηλεκτροδίου.

Κάθε ηλεκτρόδιο μέτρησης (εικ.40) αποτελείται από 100 υπο-ηλεκτροδία με εμβαδόν επιφάνειας λιγότερο από $2\mu\text{m}^2$.



Εικόνα 40: Ηλεκτρόδια Ιριδίου για μέτρηση μετάλλων

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι επίσης απαραίτητο για ακριβή μέτρηση συγκεντρώσεων μετάλλων, καθώς παρέχει μία σταθερή τάση που σταθεροποιεί την εφαρμογή και την μέτρηση της τάσης. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο παρέχει το σήμα του ρεύματος, επιτρέποντας με τον τρόπο αυτό στο ηλεκτρόδιο αναφοράς να χρησιμοποιείται με την μέγιστη ακρίβεια.

Η προετοιμασία της μέτρησης και τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν αναλύονται παρακάτω:

⇒ Αντιδραστήρια

Για την προετοιμασία μέτρησης των δειγμάτων, απαιτούνται τα εξής αντιδραστήρια:

- ο Διάλυμα υδραργύρου 1000ppm
- ο Διάλυμα χαλκού 1000ppm
- ο Glacial Acetic Acid
- ο Anhydrous Sodium Acetate

⇒ Προετοιμασία διαλύματος επικάλυψης υδραργύρου (plating solution)

Για την δημιουργία του διαλύματος αυτού, προσθέτουμε τα εξής:

- ο 40 ml απιονισμένο νερό
- ο 10 ml από το 1000ppm διάλυμα υδραργύρου

Προκύπτουν έτσι 50ml διαλύματος υδραργύρου συγκέντρωσης 200ppm.

⇒ Προετοιμασία buffer solution

Για την δημιουργία του διαλύματος αυτού, προσθέτουμε σε ογκομετρική φιάλη των 500ml τα εξής:

- ο 14,6 gr Anhydrous Sodium Acetate
- ο 18,4 ml Glacial Acetic Acid
- ο Απιονισμένο νερό μέχρι τελικό όγκο 500ml.

Προκύπτει έτσι buffer διάλυμα 1,0M με pH=4,5. Το διάλυμα αυτό είναι απαραίτητο να περιέχεται σε ποσοστό 10% (5ml στα 50ml) σε κάθε δείγμα προς μέτρηση.

⇒ Προετοιμασία αρχικού διαλύματος χαλκού

Για την δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης, απαιτείται η δημιουργία διαλυμάτων χαλκού, με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις. Από το αρχικό διάλυμα χαλκού 1000ppm δημιουργούμε ένα ενδιάμεσο 20ppm και από αυτό δημιουργούμε με βάση τον νόμο της αραιώσης αραιότερα διαλύματα. Για την δημιουργία του ενδιάμεσου διαλύματος, αναμιγνύουμε τα εξής:

- ο 1 ml από το 1000ppm διάλυμα χαλκού
- ο Απιονισμένο νερό μέχρι τελικό όγκο 50mL

Για την δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης δημιουργούμε διαλύματα συγκεντρώσεων 5ppb, 10ppb, 20ppb, 30ppb, 40ppb και 50 ppb, αναμιγνύοντας τα εξής αντιδραστήρια:

- ο 5 ml από το buffer solution
- ο 12.5 μ L, 25 μ L, 50 μ L, 75 μ L, 100 μ L, 125 μ L από το διάλυμα χαλκού 20ppm, αντίστοιχα.
- ο Απιονισμένο νερό μέχρι τελικό όγκο 50mL

⇒ Προετοιμασία τυφλού (blank) διαλύματος

Για την δημιουργία του τυφλού διαλύματος αναμιγνύουμε τα εξής αντιδραστήρια:

- 5 ml από το buffer solution
- Απιονισμένο νερό μέχρι τελικό όγκο 50mL

⇒ Προετοιμασία δειγμάτων

Εάν στα υδατικά δείγματα προς μέτρηση, υπάρχουν στερεά σωματίδια θα πρέπει να απομακρυνθούν γιατί δημιουργούν παρεμβολές στην μέτρηση. Για τον λόγο αυτό κατά την προετοιμασία όλων των δειγμάτων, αυτά φιλτράρονται με φίλτρα 0,45mm, λόγω του αυξημένου σωματιδιακού φορτίου που φέρουν.

Κάθε δείγμα θα πρέπει να έχει τελικό όγκο 50ml. Ο όγκος αυτός αποτελείται από 5ml buffer solution, και 45ml δείγματος. Το δείγμα αυτό θα πρέπει να είναι κατάλληλα αραιωμένο ώστε η συγκέντρωσή του να βρίσκεται μέσα στα όρια ανιχνευσιμότητας του NanoBand (20-100 nA).

Τα διαλύματα προς μέτρηση, τοποθετούνται σε πλαστικά φιαλίδια, πλυμένα με οξύ, απιονισμένο και υπερκάθαρο νερό, για αποφυγή οποιασδήποτε μόλυνσης.



⇒ Καθαρισμός ηλεκτροδίου

Ο καθαρισμός του ηλεκτροδίου είναι απαραίτητος πριν από την χρήση του και ανάμεσα στις μετρήσεις. Η επαφή του ηλεκτροδίου με τις μικροίνες του buffering pad (Εικ.:34) εξασφαλίζει καθαρή επιφάνεια του ηλεκτροδίου και κατά συνέπεια ακρίβεια στις μετρήσεις.



Εικόνα 41: Εξοπλισμός καθαρισμού του ηλεκτροδίου (buffering pads και alumina grit)

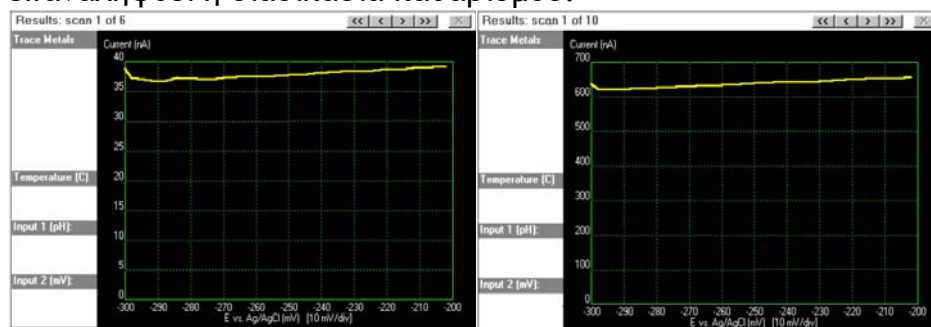
Η διαδικασία καθαρισμού είναι η εξής:

- Αποσυνδέεται το ηλεκτρόδιο από τα καλώδια του.
- Επικαλύπτεται η επιφάνειά του με απιονισμένο νερό.
- Με κινήσεις παράλληλες στον αισθητήρα του ηλεκτροδίου και με σταθερή πίεση, καθαρίζουμε το ηλεκτρόδιο, για περίπου 1 λεπτό.
- Στη συνέχεια το ηλεκτρόδιο περιχύνεται με απιονισμένο νερό και το buffering pad καθαρίζεται επίσης με απιονισμένο νερό.

Για την μέτρηση του χαλκού, ακολουθούνται τα εξής βήματα:

⇒ Επιβεβαίωση καθαρότητας ηλεκτροδίου - Επίστρωση ηλεκτροδίου με υδράργυρο

Αφού συνδεθούν τα ηλεκτρόδια με τα αντίστοιχα καλώδιά τους, τοποθετούνται μέσα στο διάλυμα υδραργύρου. Στη συνέχεια γίνεται η επικάλυψη του ηλεκτροδίου με υδράργυρο για χρόνο επικάλυψης 5sec. Οι τιμές ρεύματος που προκύπτουν δεν θα πρέπει να ξεπερνούν τα 60nA, αλλιώς το ηλεκτρόδιο δεν είναι καθαρό. Στη συνέχεια επαναλαμβάνεται η διαδικασία για 120sec. Οι τιμές ρεύματος που προκύπτουν δεν θα πρέπει να ξεπερνούν τα 150nA, αλλιώς το ηλεκτρόδιο δεν είναι καθαρό και πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία καθαρισμού.



Εικόνα 42: Ένδειξη Nanoband κατά την επικάλυψη του ηλεκτροδίου με υδράργυρο για διάρκεια επικάλυψης 5 και 120 sec αντίστοιχα.

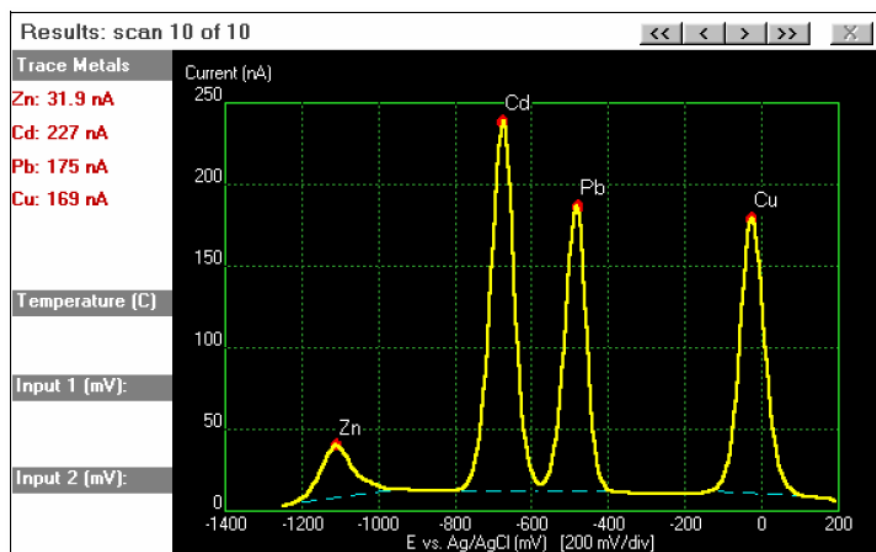
Στη συνέχεια τα ηλεκτρόδια εισέρχονται στο Τυφλό Διάλυμα (Blank Solution), και επιλέγεται η συνεχής μέτρηση, λαμβάνοντας έτσι αυτόματη μέτρηση ανά 5sec. Μετά από μερικές επαναλήψεις και αφού διαπιστωθεί ότι δεν εμφανίζεται κανένα μέταλλο στο διάλυμα αυτό (γεγονός που υποδηλώνεται από την διατήρηση μηδενικού ρεύματος σε όλες τις τάσεις) διακόπτουμε τις μετρήσεις. Το ηλεκτρόδιο είναι καθαρό, οπότε μπορούν να αρχίσουν οι μετρήσεις των standard διαλυμάτων και των δειγμάτων.

⇒ Μέτρηση standard διαλυμάτων και δειγμάτων

Αφού καθαριστεί το ηλεκτρόδιο με απιονισμένο νερό, τοποθετείται διαδοχικά στα standard διαλύματα χαλκού. Οι μετρήσεις αυτές χρησιμοποιούνται για την δημιουργία μιας καμπύλης βαθμονόμησης για την μετατροπή των ρευμάτων που δίνει το όργανο σε συγκεντρώσεις χαλκού. Στη συνέχεια με τον ίδιο τρόπο μετρούνται τα δείγματα. Ανάμεσα σε κάθε μέτρηση, το ηλεκτρόδιο καθαρίζεται με υπερκάρθο νερό, και ανά 10-15 μετρήσεις το ηλεκτρόδιο καθαρίζεται με χρήση του buffering rad. Η συχνότητα του καθαρισμού του ηλεκτροδίου με τον τρόπο αυτό, υποδεικνύεται από την έλλειψη επαναληψιμότητας στις μετρήσεις. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιείται ένα από τα standard διαλύματα για επιβεβαίωση της επαναληψιμότητας. Λόγω της ιδιαίτερης ευαισθησίας που παρουσιάζει το ηλεκτρόδιο με συνέπεια την συχνή μείωση της επαναληψιμότητας, κατά την διάρκεια των μετρήσεων εφαρμόστηκε QA/QC, το οποίο θα αναλυθεί σε επόμενη παράγραφο, τα αποτελέσματα του οποίου βρίσκονται στο παράρτημα.

Η ύπαρξη χαλκού ή άλλων μετάλλων υποδεικνύεται από τα peak που εμφανίζονται καθώς μεταβάλλεται η τάση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια. Κάθε μέταλλο ανταποκρίνεται σε συγκεκριμένο εύρος τάσεων, συνεπώς μπορούμε

να διακρίνουμε ποια και σε τι συγκέντρωση μέταλλα υπάρχουν στο διάλυμα. Ενδεικτική εικόνα μέτρησης δίνεται παρακάτω:



Εικόνα 43: Μορφή απεικόνισης αποτελεσμάτων συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων σε δείγμα.

5.3.5. ΧΩΝΕΥΣΗ

5.3.5.1. ΣΥΣΤΗΜΑ MICROWAVE 3000

Για την μέτρηση του ολικού χαλκού των εδαφικών δειγμάτων, απαραίτητη είναι η προηγούμενη χώνευσή τους, για την εξαγωγή όλων των μορφών του χαλκού στην υδατική φάση. Για την χώνευση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 3051 της EPA. Η μέθοδος αυτή είναι εφαρμόσιμη για χώνευση εδαφών, ιζημάτων και ελαίων σε διάλυμα οξέων, υποβοηθούμενη από τεχνολογία μικροκυμάτων. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το σύστημα προετοιμασίας δειγμάτων με μικροκύματα Microwave 3000 (Εικ.: 44).



Εικόνα 44: Multiwave 3000 - Microwave Sample Preparation Platform System

Ο χωνευτής Multiwave 3000 είναι ισχύος 1400W, και αποτελείται από τον ρότορα, τα vessel, και τον αισθητήρα (Εικ.: 45,46). Το σύστημα εξασφαλίζει τον συνεχή έλεγχο των συνθηκών που επικρατούν μέσα στα vessel, μέσω ενός vessel αναφοράς στο οποίο μέσα υπάρχει ένας αισθητήρας, που ελέγχει συνεχώς την πίεση και την θερμοκρασία του συστήματος κατά την διεξαγωγή της χώνευσης. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζονται διεργασίες με ελεγχόμενη θερμοκρασία και πίεση καθώς επίσης παρέχεται προστασία από υπερθέρμανση ή υπερβολική αύξηση της πίεσης.

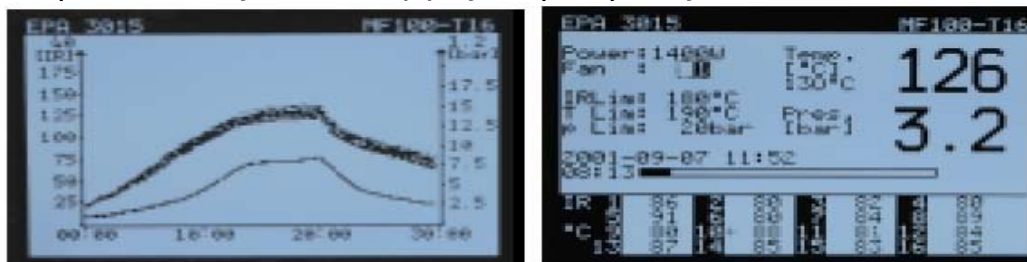


Εικόνα 45: Τα vessel και ο αισθητήρας του Microwave 3000



Εικόνα 46: Τα vessel με δείγματα και το vessel αναφοράς με τον αισθητήρα, τοποθετημένα μέσα στο ρότορα.

Το σύστημα Microwave 3000, έχει ενσωματωμένο λογισμικό το οποίο παρέχει την δυνατότητα επιλογής ανάμεσα σε πλήθος μεθόδων, συμπεριλαμβανομένων μεθόδων της EPA, καθώς επίσης δίνει την δυνατότητα δημιουργίας καινούριων μεθόδων. Ο χειρισμός του συστήματος γίνεται από μία απλή οθόνη (Εικ.:47), μέσω της οποίας γίνονται οι επιλογές του συστήματος, η παρακολούθηση της διεξαγωγής της χώνευσης, η συλλογή δεδομένων καθώς και λειτουργίες βαθμονόμησης.



Εικόνα 47: Παρακολούθηση θερμοκρασίας και πίεσης κατά την διεξαγωγή της χώνευσης στο Microwave 3000.

5.3.5.2. ΜΕΘΟΔΟΣ 3051 EPA

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για χώνευση εδαφών, ιζημάτων και ελαίων σε διάλυμα οξέος για πολλά στοιχεία, συμπεριλαμβανομένου του χαλκού. Σκοπός της μεθόδου είναι η γρήγορη πολυστοιχειακή όξινη χώνευση με εκχύλιση δειγμάτων, για την μετέπειτα ανάλυσή τους. Η διαδικασία σύμφωνα με την μέθοδο έχει ως εξής:

- ⇒ Ζυγίζονται τα vessels, τα καπάκια και η βαλβίδα πριν την χρήση.
- ⇒ Ζυγίζονται 0,5gr καλά αναμεμιγμένου δείγματος με ακρίβεια χιλιοστού και τοποθετούνται μέσα στο vessel.
- ⇒ Προστίθενται $10 \pm 0,1$ mL νιτρικού οξέος. Το δείγμα χώματος με το οξύ αντιδρούν και αφού τελειώσει η αντίδραση κλείνει το vessel και ζυγίζεται. Τα vessel τοποθετούνται στο χωνευτή και μπορεί να αρχίσει η χώνευση, η οποία διαρκεί 30 λεπτά.
- ⇒ Αφού τελειώσει η χώνευση και αφού τα vessels αφεθούν να κρυώσουν για 5 λεπτά, ζυγίζονται. Αν το βάρος του οξέως και του δείγματος έχει ελαττωθεί περισσότερο από 10% του αρχικού βάρους, το δείγμα απορρίπτεται και πρέπει να προσδιοριστεί ο λόγος απώλειας βάρους.
- ⇒ Η διαδικασία ολοκληρώνεται με το άνοιγμα των vessel και την εξαγωγή τυχόν αερίων. Το δείγμα μεταφέρεται σε καθαρό φιαλίδιο. Εάν το δείγμα περιέχει στερεά τα οποία μπορεί να αποτελέσουν παρεμβολή για την μέτρηση θα πρέπει να γίνει διαχωρισμός των φάσεων με φυγοκέντρηση, καθίζηση ή φίλτρανση.

5.3.5.3. ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

Το σύστημα Microwave 3000 είναι αρκετά απλό στη χρήση του. Η διεξαγωγή της χώνευσης αποτελείται από τα εξής βήματα:

- ⇒ Επιλέγεται από την οθόνη του οργάνου και το κύριο μενού, την Βιβλιοθήκη (Library) με τις μεθόδους που έχει το όργανο.
- ⇒ Επιλέγεται η επιθυμητή μέθοδος και συγκεκριμένα την 3051 της EPA.
- ⇒ Το σύστημα, βάσει της επιλογής που έγινε, γνωρίζει τα mL των αντιδραστηρίων που απαιτούνται καθώς και το βάρος του δείγματος που πρέπει να χρησιμοποιηθεί. Συγκεκριμένα απαιτούνται 0,5gr δείγματος και 10mL νιτρικού οξέος.
- ⇒ Αφού τοποθετηθούν οι σωστές ποσότητες των αντιδραστηρίων και του δείγματος στον κάθε άσπρο κύλινδρο, εισάγουμε τον άσπρο κύλινδρο μέσα στο κατάλληλο σκεύος (vessel). Τα δείγματα εισάγονται ανά τέσσερα, ένα εκ των οποίων είναι τυφλό (blank) δηλαδή περιέχει μόνο 10mL HNO_3 . Το τυφλό δείγμα τοποθετείται στην θέση 1, όπου είναι ο αισθητήρας.
- ⇒ Τα vessels τοποθετούνται σε αντιδιαμετρικές θέσεις μέσα στον ρότορα και αφού κλείσουν πολύ καλά οι βαλβίδες εξαερισμού, μπορεί να αρχίσει η διαδικασία της χώνευσης, πατώντας το Start από το Menu της οθόνης του οργάνου. Η τοποθέτηση των vessel γίνεται με αυτόν τον τρόπο γιατί έτσι εξασφαλίζεται ισοστάθμιση της ενέργειας καθώς η απορροφούμενη

ενέργεια μικροκυμάτων είναι ανάλογη προς την ολική μάζα του κενού (Kingston et al, 1988).

- ⇒ Αφού τελειώσει η χώνευση, μεταφέρεται ο ρότορας σε απαγωγό, όπου γίνεται η αποσυμπίεση των vessels. Στη συνέχεια ανοίγονται τα vessels και λαμβάνεται το περιεχόμενο τους. Για την λήψη ολόκληρης της ποσότητας, ξεπλένεται το καπάκι με απιονισμένο νερό, όπως και ο άσπρος κύλινδρος.
- ⇒ Το λαμβανόμενο δείγμα φιλτράρεται με φίλτρα 0,45mm, και χρησιμοποιείται για περαιτέρω ανάλυση. Λόγω του ότι η μέθοδος με την οποία μετρήθηκε η συγκέντρωση του χαλκού απαιτεί το pH να είναι 4,5 - 9, προστέθηκε στα δείγματα μικρή ποσότητα NaOH, για την ρύθμιση του pH. Κατά την διαδικασία αυτή, παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα δημιουργία κατακρημνίσεων χρώματος κόκκινου όταν το pH γινόταν μεγαλύτερο από 1.5, οι οποίες πιθανότατα προέρχονται από αντιδράσεις των αργιλικών ή του σιδήρου που περιέχονταν στο αρχικό δείγμα εδάφους. Λόγω της έντονης ύπαρξης των κατακρημνίσεων αυτών, το κάθε δείγμα αρχικά διηθήθηκε από φίλτρο 0,45mm με Buchner και στη συνέχεια διηθήθηκε ξανά με φίλτρα 0,45mm χειρωνακτικά. Το διήθημα αραιώθηκε στα 100mL με απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκε στο ψυγείο.

5.4. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

5.4.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΕΔΑΦΟΥΣ

5.4.1.1. ΥΓΡΑΣΙΑ

Ο προσδιορισμός της υγρασίας έγινε με βάση την μέθοδο D2216 της American Society for Testing and Materials (ASTM). Το περιεχόμενο υγρασίας του υλικού καθορίζεται από την μέθοδο αυτή σαν ο λόγος, εκφρασμένος σε ποσοστό, της μάζας του «ελεύθερου νερού» σε μία δεδομένη μάζα υλικού προς την μάζα του στερεού αυτού υλικού.

Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα του υλικού ξηραίνεται στους 110° C σε κλίβανο έως ότου σταθεροποιηθεί η μάζα του (πρακτικά για 12 ώρες). Η απώλεια μάζας του δείγματος μετά την ξήρανση θεωρείται ότι οφείλεται στην απώλεια ελεύθερου νερού. Το περιεχόμενο σε νερό υπολογίζεται από την διαφορά των μαζών των δειγμάτων πριν και μετά την ξήρανση.

5.4.1.2. pH

Ο προσδιορισμός του pH έγινε με βάση την μέθοδο 9045A της EPA και είναι ηλεκτρομετρική διαδικασία για την μέτρηση του pH σε ασβεστολιθικά και μη εδάφη. Η διαδικασία προσδιορισμού του pH διαφέρει ανάλογα με το είδος του εδάφους του οποίου το pH ζητείται να προσδιοριστεί και συγκεκριμένα ανάλογα αν το έδαφος περιέχει μεγάλη ποσότητα ανθρακικών ή όχι. Για την κατάταξη του κάθε εδάφους στην μία ή την άλλη κατηγορία ακολουθούμε την εξής διαδικασία:

Σε μια μικρή ποσότητα εδάφους προσθέτουμε μία σταγόνα HCl 1:3. Η παρουσία CaCO₃ υποδεικνύεται από φυσαλίδες ή από αναβρασμό του δείγματος. Αν στο δείγμα δημιουργούνται φυσαλίδες ή αναβρασμός, το δείγμα εδάφους είναι καρστικό. Αν δεν εμφανίζονται φυσαλίδες το έδαφος δεν είναι καρστικό.

Μετά από έλεγχο και τα 13 δείγματα προέκυψαν ανθρακικά. Η διαδικασία που ακολουθείται για την μέτρηση του pH για τα δείγματα αυτά είναι η εξής: Προσθέτουμε 10gr δείγματος εδάφους σε πλαστικό φιαλίδιο 200mL και προσθέτουμε 20mL από διάλυμα 0,01M CaCl₂. Αναδεύουμε το διάλυμα για 30 λεπτά. Βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο μέσα στο αιώρημα πάνω από το ίζημα, μετράμε το pH του δείγματος. Ανάμεσα στις μετρήσεις, γίνεται έλεγχος της ακρίβειας του πεχαμέτρου μετρώντας ένα από τα δύο πρότυπα διαλύματα pH=4 ή pH=7. Σε περίπτωση απόκλισης γίνεται βαθμονόμηση του πεχαμέτρου.

Για την εξασφάλιση της ποιότητας των μετρήσεων, για κάθε δείγμα εδάφους παίρνουμε 2 μετρήσεις pH από δύο ξεχωριστά πλαστικά φιαλίδια. Αν οι τιμές του pH προκύπτουν παραπλήσιες παίρνουμε τον μέσο όρο τους. Αν όχι επαναλαμβάνεται η μέτρηση.

5.4.1.3. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας γίνεται βάσει των ογκομετρικών και βαρυτικών σχέσεων (Bowles, 1986). Η απαραίτητη ποσότητα υγρού εδαφικού δείγματος, ξηραίνεται στους 60°C σε κλίβανο για 24 ώρες και κοσκινίζεται με κόσκινο 2mm. Το κλάσμα κάτω από 2mm ομογενοποιείται ενώ το κλάσμα πάνω από 2mm απορρίπτεται. Η ξήρανση στη συγκεκριμένη περίπτωση γίνεται στους 110°C με κίνδυνο όμως εδάφη με υψηλό ποσοστό οργανικών, αυτά να εξατμιστούν με την θερμοκρασία.

Βαθμονομείται ένα beaker σε γνωστό όγκο (200, 100 ή 50mL) προσθέτοντας νερό γνωστού όγκου. Καταγράφεται το ξηρό βάρος του beaker και πληρώνεται με έδαφος μέχρι τον επιθυμητό όγκο, στη συγκεκριμένη περίπτωση μέχρι τα 50ml. Καταγράφεται το ξηρό βάρος του εδάφους. Στη συνέχεια προστίθεται νερό βρύσης στο beaker προσεκτικά ώστε να αποφευχθεί η συσσώρευση νερού στην επιφάνεια του χώματος ή η παγίδευση αέρα μέσα στο έδαφος. Όταν επέλθει κορεσμός, γεμίσουν δηλαδή όλα τα κενά του εδάφους με νερό, διακόπτεται η προσθήκη νερού. Καταγράφεται ο όγκος του νερού που απαιτήθηκε για τον κορεσμό του δείγματος καθώς και το υγρό βάρος του δείγματος.

Οι σχέσεις βάσει των οποίων υπολογίζονται τα χαρακτηριστικά του εδάφους είναι οι εξής:

$$\text{Ξηρή πυκνότητα} = \frac{M_{\text{dry soil}}}{V_{\text{beaker}}} \% = \frac{M_{\text{dry soil+beaker}} - M_{\text{beaker}}}{V_{\text{beaker}}} \%$$

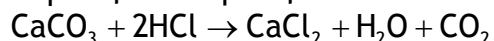
$$\text{Πορώδες} = \frac{V_{\text{water added}}}{V_{\text{beaker}}} \%$$

5.4.1.4. CHN (CARBON HYDROGEN NITROGEN ANALYSIS)

Η ανάλυση αυτή έγινε για να διαπιστωθεί η περιεκτικότητα των δειγμάτων αυτών σε άνθρακα, και συγκεκριμένα σε ανόργανο άνθρακα (CaCO₃). Η προετοιμασία της μεθόδου περιλαμβάνει κονιορτοποίηση μικρής ποσότητας του δείγματος (1-2gr) και εισαγωγή της ποσότητας αυτής σε ειδικές κυψελίδες του οργάνου προς μέτρηση.

Η τιμή αυτή που προέκυψε για τον άνθρακα, συμπεριλαμβάνει τόσο τον οργανικό όσο και τον ανόργανο άνθρακα. Για να διαπιστωθεί το ποσοστό του ανόργανου άνθρακα ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

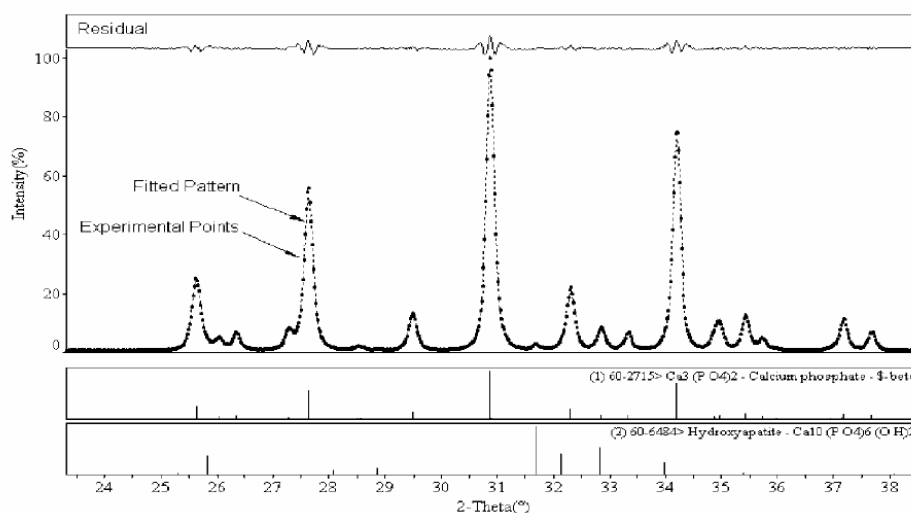
Μία ποσότητα χώματος περίπου 4 gr, αντέδρασε με υδροχλωρικό οξύ 20%, έως ότου όλο το περιεχόμενο ανθρακικό ασβέστιο μετατραπεί σε διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με την αντίδραση:



Στη συνέχεια, αφού αντιδράσει όλη η υπάρχουσα ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου και σταματήσουν να υπάρχουν φυσαλίδες διοξειδίου του άνθρακα, το διάλυμα ξηραίνεται σε φούρνο και στο ξηρό δείγμα γίνεται ξανά η μέτρηση CHN.

5.4.1.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των δύο δειγμάτων που χρησιμοποιούνται για τα πειράματα, γίνεται με περιθλασιμετρία ακτινών Χ (XRD). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο ότι κάθε κρυσταλλική ουσία όταν ακτινοβοληθεί με ακτίνες Χ, έχει χαρακτηριστικό ακτινογράφημα, το οποίο αποτελεί ένα είδος «ταυτότητας», βάσει της οποίας προσδιορίζεται η ουσία. Η Κοινή Επιτροπή Προτύπων για Περιθλασιμετρία Κόνεως (JCPRS) έχει συγκεντρώσει δεδομένα ακτινογραφημάτων για πάνω από 40000 ανόργανες κρυσταλλικές ουσίες (Κωστάκης, 1988). Βάσει λοιπόν των τιμών της απορρόφησης των προτύπων, μπορούμε να προσδιορίσουμε την ορυκτολογική σύσταση ενός δείγματος. Για την ανάλυση αυτή, το δείγμα θα πρέπει να έχει κονιορτοποιηθεί. Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιείται περίπου 1gr χώματος το οποίο μετά από κονιορτοποίηση με αχάτη τοποθετείται μέσα στην κοιλότητα πλαστικού πλακιδίου και κατανέμεται έτσι ώστε να σχηματίζει απόλυτα επίπεδη επιφάνεια. Στη συνέχεια τοποθετείται στον δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτινών Χ και έτσι ώστε το επίπεδο του πλακιδίου να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Καθώς περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα, καταγράφεται η ακτινοβολία που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος. Από την διαδικασία αυτή προκύπτει για το δείγμα ένα ακτινογράφημα όπως αυτό που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, από το οποίο μπορούμε βάσει των προτύπων να προσδιορίσουμε την ορυκτολογική σύσταση του δείγματος.



Εικόνα 48: Τυπική εικόνα ακτινογραφήματος από μέτρηση με XRD

5.4.2. ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ

Ο όρος τιτλοδότηση αναφέρεται στον υπολογισμό του όγκου ενός τιτλοδότη για να έχουμε σε ένα διάλυμα ισοδύναμες ποσότητες οξέος και βάσεως. Το pH του διαλύματος όταν έχουμε ισοδύναμες ποσότητες ονομάζεται «ισοδύναμο σημείο» και στο σημείο αυτό ισχύει $\text{pH}=\text{pK}_\text{A}$ (Νικολαΐδης, 2005). Στη συγκεκριμένη περίπτωση μας ενδιαφέρει η τιτλοδότηση των εδαφικών δειγμάτων με οξύ ή βάση, η οποία γίνεται για την εύρεση των σταθερών K_A . Από την γραφική παράσταση της μεταβολής του pH με την προσθήκη οξέος ή βάσεως, ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιούμε, εξάγεται η τιμή του K_A , από την οποία μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την ύπαρξη οργανικών και οξειδίων των μετάλλων στο χώμα. Οι σταθερές αυτές είναι απαραίτητες για την μοντελοποίηση της προσρόφησης και της εκρόφησης του χαλκού στα συγκεκριμένα εδαφικά δείγματα, και περιγράφεται αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 7.

Η τιτλοδότηση έγινε με δύο μεθόδους:

5.4.2.1. 1^η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗΣ

Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται διάλυμα χώματος και ηλεκτρολύτη σε αναλογία 1:20 (soil to solution ratio). Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι το νιτρικό νάτριο (NaNO_3) 0.1N και για την τιτλοδότηση χρησιμοποιείται υδροχλωρικό οξύ 3,7% ή 1,2N.

Συγκεκριμένα:

- ⇒ Σε πλαστικό φιαλίδιο των 200mL αναμιγνύονται 5gr χώμα και 100mL NaNO_3 0.1N.
- ⇒ Μετά από ανάδευση για περίπου 5 min, για να ομοιογενοποιηθεί το διάλυμα και να σταθεροποιηθεί το pH, μετράμε την τιμή του pH, η οποία λαμβάνεται σαν αρχική τιμή του pH του χώματος.
- ⇒ Στη συνέχεια προστίθεται μικρή ποσότητα οξέος (πχ 20μL) και ακολουθεί ανάδευση για 4-5 λεπτά. Μετά από την ανάδευση μετράται το pH και προστίθεται ξανά μικρή ποσότητα οξέος και ξαναμπαίνει στην ανάδευση. Η διαδικασία αυτή ακολουθείται μέχρι η τιμή του pH να κατέβει από το φυσικό pH περίπου στο 2,5. Η ποσότητα οξέος που προστίθεται κάθε φορά εκτιμάται ανάλογα με την μεταβολή του pH που παρατηρείται. Αν δηλαδή παρατηρείται ικανοποιητική μεταβολή στο pH (περίπου κατά 0,1) συνεχίζουμε να προσθέτουμε την ίδια ποσότητα. Αν παρατηρείται <0,1 μεταβολή προσθέτουμε περισσότερο, ενώ για >0,1 προσθέτουμε λιγότερο.
- ⇒ Από τα αποτελέσματα του πειράματος, δημιουργούμε το γράφημα ΣV HCl - pH, και από τα σημεία αλλαγής της κλίσης βρίσκουμε τα pK_A του χώματος.

5.4.2.2. 2^η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗΣ

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην μέθοδο που αναπτύχθηκε από τους Sobek et al, (1978). Σύμφωνα με αυτήν, υπολογίζεται το ποσό των βάσεων που υπάρχουν στο έδαφος, μετά από την επεξεργασία του με γνωστή περίσσεια οξέως. Το δείγμα και το οξύ, θερμαίνονται ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη διάλυση του αργιλικού πυριτίου, για να διασφαλιστεί ότι τα ολικά ανθρακικά μετρώνται και τέλος για να ελευθερωθούν τυχόν μέταλλα που επηρεάζουν το pH. Λόγω του ότι το χώμα τοποθετείται σε ισχυρά όξινο περιβάλλον πριν την τιτλοδότηση, τα αποτελέσματα ποσοτικοποιούν την ικανότητα του εδάφους να εξουδετερώνει μία όξινη εισροή σε μεγάλη χρονική κλίμακα.

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

- ⇒ 2 gr χώματος κοσκινισμένο στα 2mm, τοποθετείται σε κωνική φιάλη των 250mL
- ⇒ Προστίθενται 20mL 0,1N HCl.
- ⇒ Η κωνική φιάλη θερμαίνεται μέχρι το σημείο βρασμού ενώ αναδεύεται ανα 5min.
- ⇒ Όταν επανέλθει το διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου, μετράται το pH. Αν δεν έχει πέσει κάτω από 2, προστίθενται άλλα 20mL 0,1N HCl και ακολουθείται η ίδια διαδικασία, μέχρι το pH να πέσει κάτω από 2.
- ⇒ Αφού το pH έχει ρυθμιστεί, αρχίζει η τιτλοδότηση, με προσθήκη μικρών ποσοτήτων βάσης NaOH 0,1N και καταγραφή του pH το οποίο επιτυγχάνεται μετά από 5min ανάδευση κάθε φορά. Η λογική είναι ίδια με την πρώτη μέθοδο τιτλοδότησης, με τη διαφορά ότι μετράμε την ικανότητα εξουδετέρωσης βάσεως αυτή τη φορά. Η τιτλοδότηση συνεχίζεται έως ότου το pH είναι μεγαλύτερο ή ίσο του φυσικού pH του χώματος.
- ⇒ Από τα αποτελέσματα του πειράματος, δημιουργούμε το γράφημα ΣV NaOH - pH, και από τα σημεία αλλαγής της κλίσης βρίσκουμε τα pK_a του χώματος.

5.4.3. QUALITY ASSURANCE/QUALITY CONTROL

Για την εξασφάλιση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από όλων των ειδών τις μετρήσεις που θα αναλυθούν παρακάτω, εκτελέστηκε έλεγχος αξιοπιστίας, σύμφωνα με τα κριτήρια της EPA. Συγκεκριμένα:

- ⇒ Βαθμονόμηση οργάνων

Το όργανο βαθμονομείται καθημερινά ή μια φορά κάθε 24 ώρες. Κάθε φορά το όργανο πρέπει να βαθμονομείται με τουλάχιστον τρία πρότυπα βαθμονόμησης. Η ώρα και η ημερομηνία της βαθμονόμησης πρέπει να καταγράφονται στο αρχείο όπου κρατούνται τα δεδομένα των αναλύσεων. Τα πρότυπα βαθμονόμησης προετοιμάζονται με σταδιακή αραιώση ενός πρότυπου διαλύματος κατά την διάρκεια της ανάλυσης.

- ⇒ Συνεχής επαλήθευση βαθμονόμησης: Για να εξασφαλιστεί η ακρίβεια της βαθμονόμησης κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, ένα εξωτερικό QC δείγμα πρέπει να αναλυθεί με συχνότητα 10% και να παρουσιάζει απόκλιση 90-110%.
- ⇒ Αρχική βαθμονόμηση με τυφλό διάλυμα και συνεχής βαθμονόμηση με τυφλό διάλυμα: Από το σύνολο των δειγμάτων πρέπει να αναλυθεί ένα τυφλό διάλυμα βαθμονόμησης, αμέσως μετά από κάθε αρχική και συνεχή επαλήθευση βαθμονόμησης, με συχνότητα 10%. Το τυφλό πρέπει να αναλυθεί στην αρχή της ανάλυσης, πριν από οποιοδήποτε άλλο δείγμα και μετά από το τελευταίο δείγμα που αναλύεται.

- ⇒ Ανάκτηση Spike δειγμάτων: Η ανάκτηση Spike δειγμάτων, διενεργείται με την προσθήκη γνωστής ποσότητας του μετρούμενου είδους σε διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης. Η ανάκτηση δίνεται από τον τύπο:

$$R = \frac{C_s - C}{S} \times 100$$

όπου:

C_s : η συγκέντρωση του spike δείγματος μετά την ανάλυση

C : η συγκέντρωση του αρχικού δείγματος μετά την ανάλυση

S : ισοδύναμο συγκέντρωσης του analyte spike.

Ο όγκος του spike δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερος από 1% του όγκου των δειγμάτων. Η ανάκτηση του spike πρέπει να είναι μέσα στο εύρος του 75% με 125%.

- ⇒ Διπλή Ανάλυση δειγμάτων: Ένα διπλό δείγμα πρέπει να αναλυθεί κάθε 10 δείγματα. Η σχετική διαφορά επί τοις εκατό (RPD) υπολογίζεται ως εξής:

$$RPD = \frac{(C - CD)}{(C + CD)/2} \times 100$$

όπου:

C : η συγκέντρωση του δείγματος που αναλύθηκε,

CD : η συγκέντρωση του αντιγράφου του δείγματος

Για αποδοχή των αποτελεσμάτων θα πρέπει $RPD < 20\%$.

- ⇒ Όριο ανίχνευσης μεθόδου (Method Detection Limit, MDL): Το MDL υπολογίζεται από την ανάλυση επτά πανομοιότυπων δειγμάτων με συγκέντρωση που υπερβαίνει πέντε φορές το ονομαστικό όριο ανίχνευσης. Το MDL υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:
 $MDL = t \cdot S$
 όπου $t = 3.143$ είναι η τιμή Student για ένα 99% επίπεδο εμπιστοσύνης, με $n=7$, και S είναι η σταθερή τυπική απόκλιση των δειγμάτων.

5.4.4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Σκοπός αυτής της σειράς πειραμάτων, είναι ο προσδιορισμός του ολικού χαλκού που περιέχεται σε κάθε δείγμα από αυτά που συλλέχθηκαν. Συνοπτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

- ⇒ Αρχικά έγινε ομογενοποίηση του δείγματος με ανάδευση, ώστε όλες οι ακόλουθες μετρήσεις να είναι αντιπροσωπευτικές.
- ⇒ Τα δείγματα χωνεύτηκαν σύμφωνα με την μέθοδο 3051 της EPA, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 5.3.5.2 και 5.3.5.3.
- ⇒ Το κάθε χωνευμένο δείγμα φιλτράρεται με φίλτρα 0,45mm ,και αφού ρυθμίστηκε το pH του, διηθήθηκε ξανά με φίλτρα 0,45mm.
- ⇒ Μετά από την κατάλληλη αραιώση, μετρήθηκε η συγκέντρωση του ολικού χαλκού με το Nano Band Explorer, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 5.3.4.

5.4.5. ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ (LEACHING) ΤΥΠΟΥ BATCH

Σκοπός του πειράματος αυτού, είναι η μελέτη της εκρόφησης του προσροφημένου στο χώμα χαλκού σε σχέση με τον χρόνο, σε συνθήκες ανάδευσης, σταθερής θερμοκρασίας και σταθερού pH. Από τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού, θα είμαστε σε θέση να βγάλουμε συμπεράσματα όσο αφορά το μετά από πόσο χρόνο η διεργασία της εκρόφησης φτάνει σε σταθερή κατάσταση καθώς και το ποσοστό του περιεχόμενου χαλκού το οποίο εκροφάται.

Για την εκτίμηση της μεταβολής της συγκέντρωσης του χαλκού στην υδατική φάση του εδάφους λόγω εκρόφησης συναρτήσει του χρόνου, χρησιμοποιήθηκαν 13 πανομοιότυπα διαλύματα με τα εξής συστατικά:

- 5 gr χώματος
- 100ml NaNO_3 0,1N

Για την μελέτη της εκρόφησης του χαλκού, χρησιμοποιήθηκε το δείγμα D1, το οποίο όπως προέκυψε από την ανάλυση των δειγμάτων, ήταν το πλέον φορτισμένο με χαλκό. Το NaNO_3 χρησιμοποιήθηκε σαν ηλεκτρολύτης, ώστε να εξασφαλίζει ιοντική ισχύ στο διάλυμα.

Ο σχεδιασμός του πειράματος προέβλεπε λήψη δειγμάτων για τέσσερις ημέρες. Συγκεκριμένα, λήφθηκαν τρία δείγματα την πρώτη ημέρα, και δύο δείγματα κάθε μία από τις επόμενες τρεις ημέρες. Η δειγματοληψία επιλέχθηκε να είναι πιο συχνή την πρώτη ημέρα, καθώς αναμενόταν ταχύτερη μεταβολή της συγκέντρωσης την πρώτη μέρα και σταδιακή σταθεροποίησή της με την πάροδο του χρόνου (steady state), γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε.

Κατά την διάρκεια του πειράματος όλα τα δείγματα ελεγχόταν για το pH τους, έτσι ώστε να διατηρείται σταθερό στην τιμή 7,5. Σε περίπτωση απόκλισης μεγαλύτερη από $\pm 0,2$, το pH ρυθμιζόταν με προσθήκη μικρής ποσότητας HCl 3,7% ή NaOH 0,1N αντίστοιχα. Καθώς όλα τα δείγματα όσο αφορά τα συστατικά τους ήταν πανομοιότυπα ο έλεγχος του pH γινόταν σε ένα μόνο δείγμα και ότι ρύθμιση γινόταν σε αυτό γινόταν και σε όλα τα υπόλοιπα. Το πείραμα έγινε σε θερμοκρασία δωματίου, δηλαδή κατά προσέγγιση 25°C.

Στο συγκεκριμένο πείραμα, ως χρονική στιγμή $t=0$ λαμβάνεται η στιγμή που

τα πλαστικά φιαλίδια με τα περιεχόμενα που αναφέρθηκαν παραπάνω, μπήκαν στην ανάδευση. Από την στιγμή αυτή, λήφθηκαν δείγματα σε 1,3,6,10,25,32,48,56,73 και 80 ώρες. Η δειγματοληψία περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- ⇒ Το δείγμα βγαίνει από την ανάδευση, και το μεγαλύτερο μέρος της υδατικής φάση, τοποθετείται σε ειδικά πλαστικά δοχεία για διαχωρισμό των στερεών αιωρούμενων σωματιδίων με φυγοκέντρωση. Ο διαχωρισμός έγινε στις 15000rpm για 15min. Από το διαχωρισμένο δείγμα, λαμβάνεται με σύριγγα η υπερκείμενη υδατική φάση, και διηθείται μέσω φίλτρου 0,45mm. Το διήθημα οξινίστηκε με προσθήκη HCl 37%, και φυλάχτηκε στο ψυγείο.
- ⇒ Για την μέτρηση της συγκέντρωσης του χαλκού, επειδή αναμένεται μικρό ποσοστό εκχύλισης, το δείγμα χρησιμοποιείται χωρίς να αραιωθεί με νερό. Για το μετρούμενο διάλυμα, χρησιμοποιούνται 45ml δείγματος και 5ml buffer solution.

5.4.6. ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ (SORPTION) ΤΥΠΟΥ BATCH

Για την εκτίμηση της μεταβολής της συγκέντρωσης του χαλκού στην υδατική φάση του εδάφους λόγω προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου, χρησιμοποιήθηκαν 13 πανομοιότυπα διαλύματα με τα εξής χαρακτηριστικά:

- 5 gr χώματος
- 100ml NaNO₃ 0,1N
- 0,5ml δ/τος 1000ppm Cu για επίτευξης τελικής συγκέντρωσης 5ppm.

Για την μελέτη της προσρόφησης του χαλκού στο χώμα, χρησιμοποιήθηκε το δείγμα D4, το οποίο όπως προέκυψε από την ανάλυση των δειγμάτων, ήταν το λιγότερο φορτισμένο με χαλκό. Το NaNO₃ χρησιμοποιήθηκε σαν ηλεκτρολύτης, ώστε να εξασφαλίζει ιοντική ισχύ στο διάλυμα.

Ο σχεδιασμός του πειράματος προέβλεπε μέτρηση της συγκέντρωσης ανά τακτά χρονικά διαστήματα για διάρκεια τεσσάρων ημερών. Συνεπώς έγινε λήψη δειγμάτων για τέσσερις ημέρες. Συγκεκριμένα, λήφθηκαν τρία δείγματα την πρώτη ημέρα, και δύο δείγματα κάθε μία από τις επόμενες τρεις ημέρες. Η δειγματοληψία επιλέχθηκε να είναι πιο συχνή την πρώτη ημέρα, καθώς αναμενόταν ταχύτερη μεταβολή της συγκέντρωσης την πρώτη μέρα και σταδιακή σταθεροποίησή της με την πάροδο του χρόνου (steady state), όπως και στο πείραμα της εκρόφησης.

Κατά την διάρκεια του πειράματος όλα τα δείγματα ελεγχόταν για το pH τους, έτσι ώστε να διατηρείται σταθερό στην τιμή 7,5. Σε περίπτωση απόκλισης μεγαλύτερη από $\pm 0,2$, το pH ρυθμιζόταν με προσθήκη μικρής ποσότητας HCl 3,7% ή NaOH 0,1N αντίστοιχα. Καθώς όλα τα δείγματα όσο αφορά τα συστατικά τους ήταν πανομοιότυπα ο έλεγχος του pH γινόταν σε ένα μόνο δείγμα και ότι ρύθμιση γινόταν σε αυτό γινόταν και σε όλα τα υπόλοιπα. Το πείραμα έγινε σε θερμοκρασία δωματίου, δηλαδή κατα προσέγγιση 25°C.

Στο συγκεκριμένο πείραμα, ως χρονική στιγμή $t=0$ δεν λαμβάνεται η στιγμή που τα πλαστικά φιαλίδια, μπήκαν στην ανάδευση. Αντιθέτως, στο πείραμα αυτό αρχικά προστίθεται το χώμα και το NaNO₃, μπαίνουν στην ανάδευση και για μία ημέρα περίπου ρυθμίζεται το pH τους όπως και στην εκρόφηση.

Αφού το pH σταθεροποιηθεί στην τιμή $7,5 \pm 0,2$, προστίθεται η απαραίτητη ποσότητα του Cu^{+2} 1000ppm std, ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση 5ppm στα 100ml του διαλύματος. Συγκεκριμένα, βάσει του νόμου της αραιώσης απαιτούνται $V=5 \cdot 100/1000=0,5\text{ml}$ του πρότυπου διαλύματος χαλκού. Η στιγμή της προσθήκης του χαλκού, θεωρείται η στιγμή $t=0$. Από την στιγμή αυτή, λήφθηκαν δείγματα σε 1,3,6,10,25,32,48,56,73 και 80 ώρες. Η δειγματοληψία γίνεται με τον ίδιο τρόπο με το κινητικό πείραμα εκρόφησης:

- ⇒ Το δείγμα βγαίνει από την ανάδευση, και το μεγαλύτερο μέρος της υδατικής φάση, τοποθετείται σε ειδικά πλαστικά δοχεία για διαχωρισμό των στερεών αιωρούμενων σωματιδίων με φυγοκέντρωση.
- ⇒ Από το διαχωρισμένο δείγμα, λαμβάνεται με σύριγγα η υπερκείμενη υδατική φάση, και διηθείται μέσω φίλτρου 0,45mm. Το διήθημα οξινίστηκε με προσθήκη HCl 37%, και φυλάχτηκε στο ψυγείο.
- ⇒ Για την μέτρηση της συγκέντρωσης του χαλκού, επειδή δεν είναι γνωστό το ποσοστό της προσρόφησης, γίνονται δοκιμαστικές αραιώσεις, ώστε η μέτρηση του ρεύματος με την ASV να είναι εντός των ορίων που απαιτεί η μέθοδος.

5.4.7. EQUILIBRIUM ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ

Από το κινητικό πείραμα εκρόφησης, προέκυψε το συμπέρασμα ότι μετά την πάροδο τεσσάρων ημερών έχει επιτευχθεί ισορροπία στο σύστημα. Στο πείραμα ισορροπίας, μελετάται η μεταβολή της συγκέντρωσης ισορροπίας του χαλκού στο διάλυμα, συναρτήσει του pH. Το πείραμα έγινε για τέσσερις τιμές του pH, και συγκεκριμένα για pH 5.5, 6.5, 7.5 και 8.5. Η διατήρηση του pH έγινε και σε αυτό το πείραμα, με την προσθήκη NaOH 0,1N, ή HCl 3,7%, καθ' όλη την διάρκεια των τεσσάρων ημερών. Για κάθε pH χρησιμοποιήθηκαν 3 πανομοιότυπα δείγματα, για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και τον έλεγχο της αξιοπιστίας των μετρήσεων, με τα εξής χαρακτηριστικά:

- 5 gr χώματος
- 100ml NaNO_3 0,1N

Το πείραμα έγινε σε θερμοκρασία δωματίου, δηλαδή κατά προσέγγιση 25°C . Ο τρόπος δειγματοληψίας είναι ακριβώς ίδιος και με τα κινητικά πειράματα, με την διαφορά ότι στην περίπτωση αυτή τα δείγματα λαμβάνονται όλα την ίδια χρονική στιγμή, δηλαδή μετά την πάροδο τεσσάρων ημερών.

5.4.8. EQUILIBRIUM ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Από το κινητικό πείραμα προσρόφησης, προέκυψε το συμπέρασμα ότι μετά την πάροδο τεσσάρων ημερών έχει επιτευχθεί κατάσταση ισορροπίας στο σύστημα. Στο πείραμα ισορροπίας για την προσρόφηση εξετάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης ισορροπίας του χαλκού, για τρία διαφορετικά pH, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του χαλκού στο υδατικό διάλυμα. Συγκεκριμένα για αρχικές συγκεντρώσεις χαλκού 0,5, 1, 5, 10, 20, 30, 50, 80 και 100ppm, μελετήθηκε η προσρόφηση του χαλκού στο χώμα μέσω της τελικής της συγκέντρωσης στο υδατικό διάλυμα, για pH 6.5, 7.5

και 8.5. Ο έλεγχος του pH έγινε όπως και στα άλλα πειράματα, με την διαφορά ότι λόγω του ότι τα αντιδραστήρια που προστέθηκαν σε κάθε δείγμα δεν είναι τα ίδια (διαφορετική ποσότητα πρότυπου διαλύματος χαλκού), η μεταβολή του pH σε κάθε φιαλίδιο είναι διαφορετική. Συνεπώς ο έλεγχος του pH έγινε σε κάθε δείγμα ξεχωριστά. Για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, όλα τα δείγματα έγιναν σε duplicates. Συγκεκριμένα, τα συστατικά των δειγμάτων ήταν τα εξής:

- 5 gr χώματος
- 100ml NaNO_3 0,1N
- 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1 ml από το πρότυπο διάλυμα Cu 1000ppm αντίστοιχα για την επίτευξη τελικής συγκέντρωσης στο διάλυμα 0,5, 1, 5, 10, 20, 30, 50, 80 και 100ppm αντίστοιχα.

Το πείραμα έγινε σε θερμοκρασία δωματίου, δηλαδή κατά προσέγγιση 25°C. Η χρονική στιγμή και πάλι θεωρείται η στιγμή προσθήκης του χαλκού και όχι η στιγμή προσθήκης των δειγμάτων στην ανάδευση. Η ρύθμιση του pH όπως και στο κινητικό πείραμα προσρόφησης ξεκίνησε νωρίτερα και αφού αυτό σταθεροποιήθηκε στην αντίστοιχη τιμή του pH με εύρος $\pm 0,2$, έγινε η προσθήκη του χαλκού, και αυτή ήταν η στιγμή $t=0$. Ο τρόπος δειγματοληψίας είναι ακριβώς ίδιος και με πείραμα εκρόφησης ισορροπίας.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΕΔΑΦΟΥΣ

6.1.1. ΥΓΡΑΣΙΑ

Τα αποτελέσματα της υγρασίας για τα 12 δείγματα είναι τα εξής:

Δείγμα	Υγρασία (gr)	Υγρασία (%)
D1	25,8	5,10%
D2	29,8	5,59%
D3	28,5	5,46%
D4	24,5	4,47%
D5	50,7	9,70%
D6	49,1	9,67%
D7	40,1	7,75%
D8	41,2	7,89%
D9	35,5	6,42%
D10	43,9	8,48%
D11	23,9	4,65%
D12	28,4	5,43%

Πίνακας 11: Υγρασία δειγμάτων

Παρατηρούμε ότι η υγρασία των δειγμάτων κυμαίνεται από 4,47% μέχρι 9,7% με μέσο όρο 6,48%. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι τα τέσσερα πρώτα δείγματα που προέρχονται από το βόρειο τμήμα της περιοχής παρουσιάζουν χαμηλότερη υγρασία σε σχέση με τα επόμενα έξι (D5-D10) δείγματα που προέρχονται από το κεντρικό τμήμα και παραπλήσια με τα τελευταία δύο δείγματα που έχουν ληφθεί από το πιο νότιο τμήμα της δεύτερης περιοχής δειγματοληψίας.

6.1.2. pH

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Δείγμα	pH 1	pH 2	Απόκλιση	Average pH
D1	7,37	7,42	-0,68%	7,395
D2	7,16	7,19	-0,42%	7,175
D3	7,51	7,51	0,00%	7,51

D4	7,45	7,39	0,81%	7,42
D5	7,5	7,53	-0,40%	7,515
D6	7,51	7,48	0,40%	7,495
D7	7,56	7,55	0,13%	7,555
D8	7,58	7,61	-0,39%	7,595
D9	7,44	7,42	0,27%	7,43
D10	7,68	7,71	-0,39%	7,695
D11a	7,46	7,51	-0,67%	7,485
D11b	7,52	7,53	-0,13%	7,525
D12a	7,48	7,54	-0,80%	7,51
D12b	7,57	7,6	-0,40%	7,585
D15	6,97	7,04	-1,00%	7,005

Πίνακας 12: pH δειγμάτων

Παρατηρούμε ότι υπάρχει πολύ μικρή απόκλιση μεταξύ των μετρήσεων σε κάθε δείγμα, συνεπώς οι μετρήσεις είναι ακριβείς.

Το pH των δειγμάτων κυμαίνεται από 7,005 μέχρι 7,695 με μέσο όρο 7,46. Μπορούμε από αυτό να συμπεράνουμε ότι όλα τα εδάφη της καλλιεργήσιμης ζώνης της περιοχής των Φαλασάρνων, έχουν ουδέτερο προς βασικό pH, καθώς τρεις σχετικά απομακρυσμένες περιοχές μεταξύ τους όσο αφορά την ομοιογένεια του εδαφικού υλικού, έχουν παραπλήσιες τιμές pH.

6.1.3. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα δείγματα δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Δείγμα	Average Dry density (kg/m ³)	Μεσο Πορώδες (%)
D1	1240	40,00%
D2	1444	40,00%
D3	1393	42,00%
D4	1324	42,00%
D5	1235	44,50%
D6	1247	43,00%
D7	1239	49,00%
D8	1306	41,00%
D9	1369	38,50%
D10	1214	37,10%

D11	1462,5	34,95%
D12	1455,5	37,90%
D15	1230	40,00%

Πίνακας 13: Ξηρή πυκνότητα και πορώδες δειγμάτων

Όσο αφορά την Ξηρή Πυκνότητα των δειγμάτων αυτή κυμαίνεται από 1214 kg/m³ μέχρι και 1462,5 kg/m³, με μέσο όρο 1353 kg/m³. Η αυξημένη πυκνότητα στα δείγματα D11 και D12, μπορεί ενδεχομένως να αιτιολογηθεί καθώς στα συγκεκριμένα θερμοκήπια έχει γίνει ανάμιξη του αυτόχθονου χώματος με κοπριά.

Όσο αφορά το πορώδες, παρατηρείται μία διακύμανση των τιμών από 34,95% μέχρι και 49%, με μέσο όρο 40,19%. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις αυτές δεν αντιστοιχούν στο πραγματικό πορώδες, λόγω αδυναμίας της μεθόδου όσο αφορά τις συνθήκες κορεσμού.

6.1.4. CHN

Τα αποτελέσματα της περιεκτικότητας του ολικού άνθρακα στα δύο δείγματα δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

	Δείγμα 1	Δείγμα 4
Carbon	6.93%	5.31%

Πίνακας 14: Ποσοστό άνθρακα των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα

Η κατανομή του ολικού αυτού ποσοστού σε ανόργανο άνθρακα (CaCO₃) και οργανικό είναι η εξής:

	Δείγμα 1	Δείγμα 4
Οργανικός άνθρακας	1.82%	0.98%
Ανόργανος άνθρακας	5.11%	4.33%

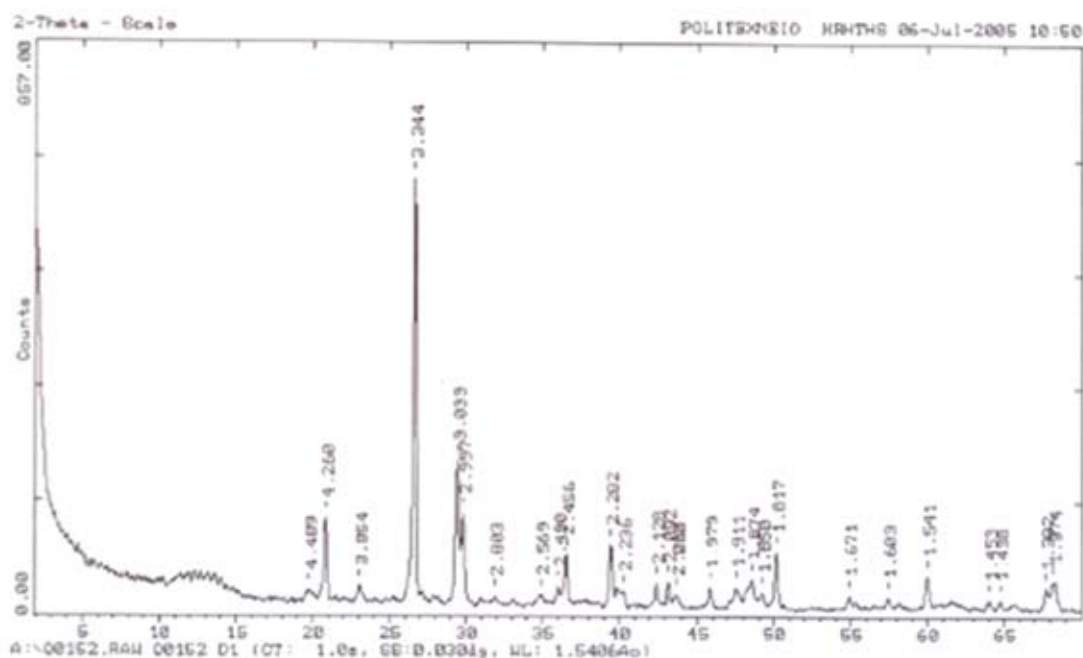
Πίνακας 15: Ποσοστό οργανικού και ανόργανου άνθρακα των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα

Παρατηρούμε ότι το ποσοστό ανόργανου άνθρακα και συγκεκριμένα ανθρακικού ασβεστίου είναι κοντά στο 5% και στις δύο περιπτώσεις, ποσοστό το οποίο μας δίνει την δυνατότητα να θεωρήσουμε ότι υπάρχει αξιόλογη περιεκτικότητα ανθρακικού ασβεστίου στα δείγματά μας.

6.1.5. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

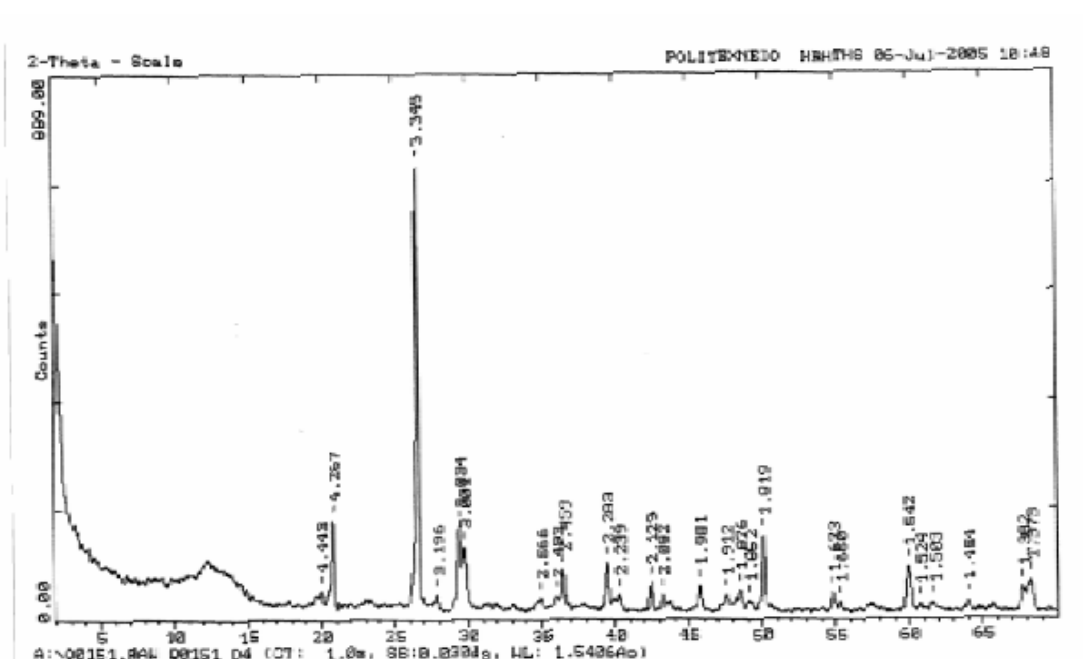
α. Δείγμα D1

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης του δείγματος D1 με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, φαίνονται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 49: Αποτελέσματα XRD για το δείγμα D1

Σύμφωνα με το παραπάνω ακτινογράφημα και βάσει των πινάκων με τις απορροφήσεις των προτύπων, το κύριο συστατικό του δείγματος D1 είναι ο χαλαζίας (SiO_2) ενώ ακολουθούν τα ανθρακικά (CaCO_3). Ομοίως ισχύει και για το δείγμα D4, καθώς οι κύριες κορυφές είναι οι ίδιες, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:

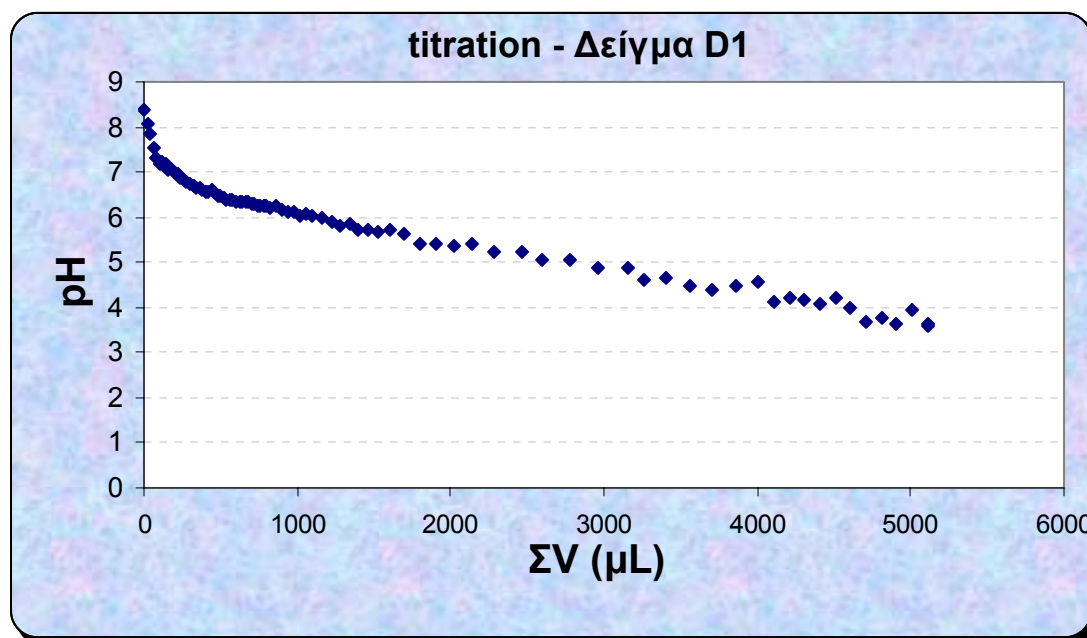


Εικόνα 50: Αποτελέσματα XRD για το δείγμα D4

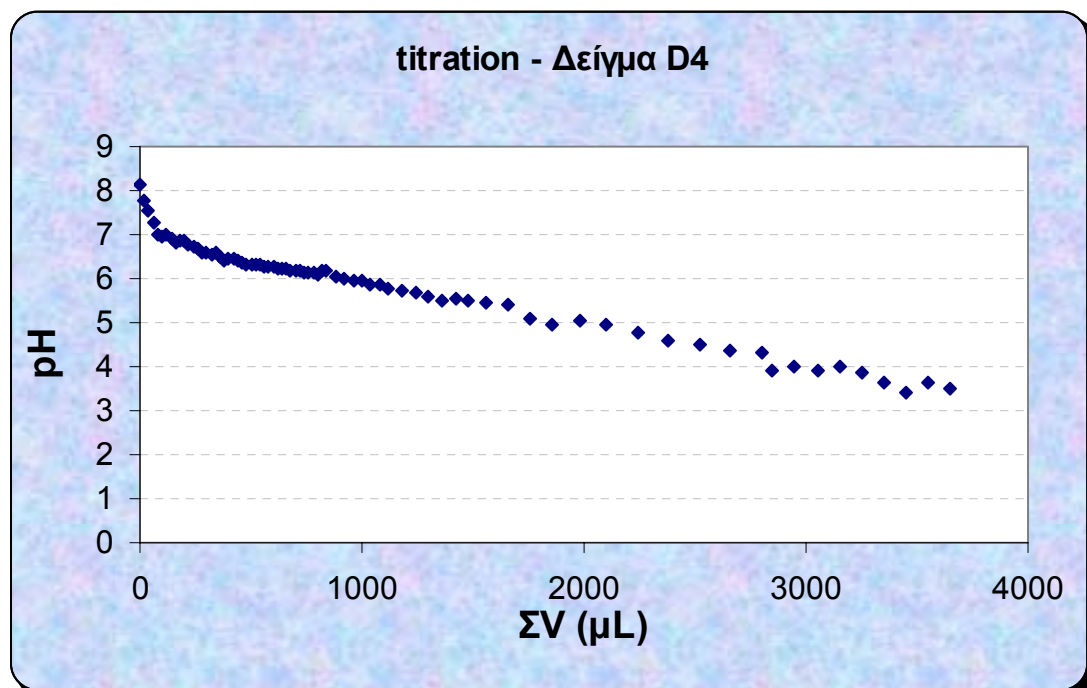
6.2. ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ - SOIL TITRATION

6.2.1. ΜΕΘΟΔΟΣ 1^Η

Τα πειραματικά δεδομένα (Παράρτημα Ι.Α.) που προέκυψαν για τα δύο εδαφικά δείγματα συνοψίζονται στα παρακάτω διαγράμματα:



Γράφημα 4: Τίτλοδότηση δείγματος D1 με προσθήκη οξέος



Γράφημα 5: Τίτλοδότηση δείγματος D4 με προσθήκη οξέος

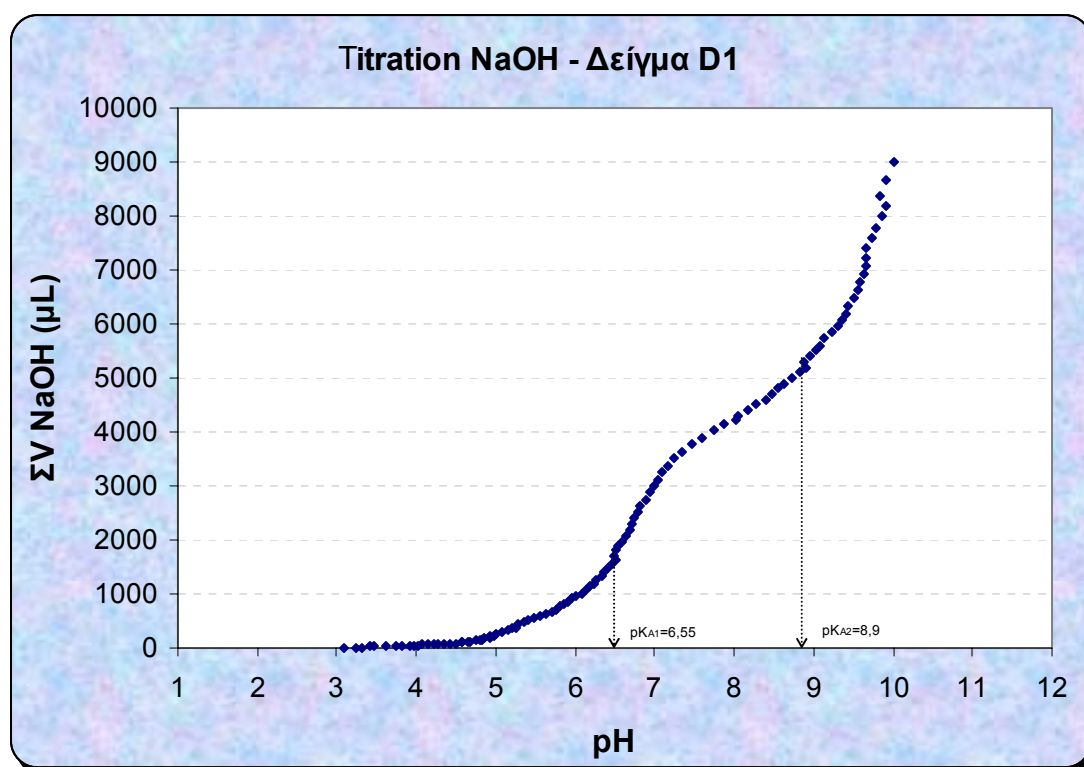
Από τα δύο παραπάνω διαγράμματα, παρατηρούμε τα εξής:

- ⇒ Τόσο το δείγμα D1 όσο και το δείγμα D4, έχει ένα μόνο k_A το οποίο είναι περίπου ίσο με $10^{-6,8}$.
- ⇒ Το δείγμα D1 έχει μεγαλύτερη ικανότητα εξουδετέρωσης οξέως, καθώς απαιτήθηκε μεγαλύτερος όγκος HCl για την μείωση του pH στο 3,5.

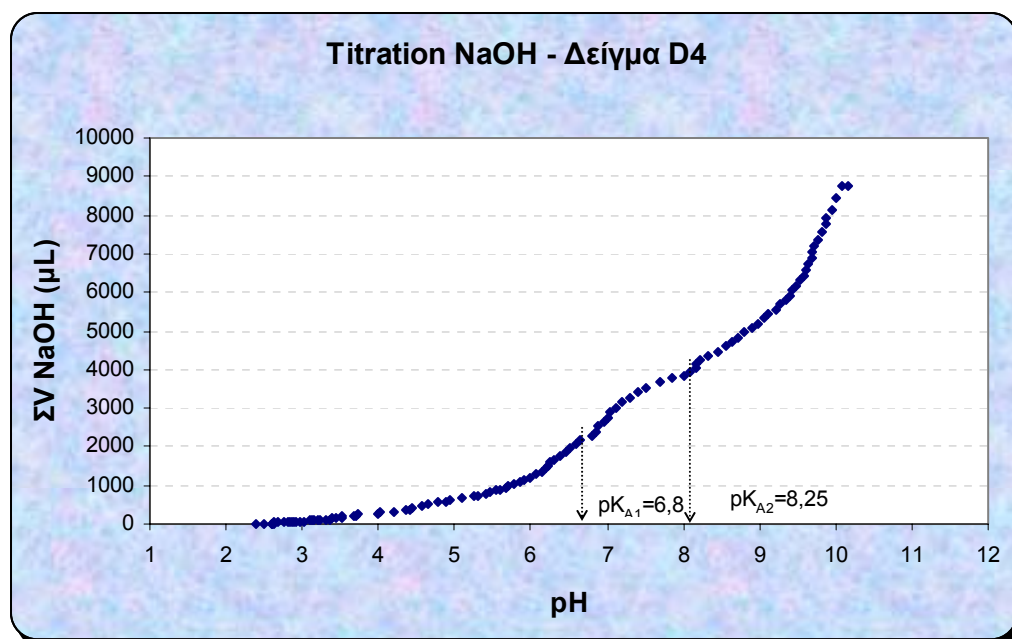
Τα αναμενόμενα αποτελέσματα της τιτλοδότησης ήταν να εμφανιστούν δύο σημεία αλλαγής της κυρτότητας, να υπάρχουν συνεπώς δύο τιμές k_A , οι οποίες να αντιστοιχούν στα οξείδια των μετάλλων και στα οργανικά. Συνεπώς, τα αποτελέσματα των παραπάνω τιτλοδοτήσεων δεν θεωρούνται αξιόπιστα, καθώς υποδεικνύουν ανυπαρξία οργανικών, των οποίων το pK_A βιβλιογραφικά (Νικολαΐδης, 2005) είναι κοντά στο 4,5.

6.2.2. ΜΕΘΟΔΟΣ 2^η

Τα πειραματικά δεδομένα (Παράρτημα Ι.Β.) που προέκυψαν για τα δύο εδαφικά δείγματα συνοψίζονται στα παρακάτω διαγράμματα:



Γράφημα 6: Τιτλοδότηση δείγματος D1 με προσθήκη βάσης



Γράφημα 7: Τιτλοδότηση δείγματος D4 με προσθήκη βάσης

Από τα παραπάνω γραφήματα, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ⇒ Το δείγμα D1 παρουσιάζει δύο σημεία αλλαγής της κλίσης, συνεπώς υπάρχουν και οργανικά. Το k_A των οργανικών είναι $k_{A,ROH}=6,55$ και των οξειδίων των μετάλλων είναι $k_{A,SOH}=8,9$.
- ⇒ Το χώμα D4 επίσης παρουσιάζει δύο σημεία αλλαγής της κλίσης, συνεπώς υπάρχουν και οργανικά. Το k_A των οργανικών είναι $k_{A,ROH}=6,8$ και των οξειδίων των μετάλλων είναι $k_{A,SOH}=8,25$.

Η μέθοδος αυτή που χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση των k_A παρουσιάζει κάποια σοβαρά μειονεκτήματα, παρόλο που οι καμπύλες που προέκυψαν είναι ικανοποιητικές. Η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος, και συγκεκριμένα ο βρασμός του δείγματος με το οξύ, οδήγησε στην αντίδραση του συνολικού οργανικού άνθρακα και στην εξαγωγή του από το διάλυμα με την μορφή αερίου. Συνεπώς το υπόλειμμα αποτελούνταν μόνο από τον ανόργανο άνθρακα και τα υπόλοιπα συστατικά του διαλύματος που δεν αντέδρασαν με το οξύ. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι λόγω της αντίδρασης του χώματος με το οξύ, ενδεχομένως τα αποτελέσματα της τιτλοδότησης να μην είναι αντιπροσωπευτικά.

6.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ

Η διαδικασία υπολογισμού της συγκέντρωσης του χαλκού στο εδαφικό δείγμα είναι η εξής:

Από την καμπύλη βαθμονόμησης που έχει δημιουργηθεί από τα standard διαλύματα (παράρτημα Γ.Ι.) γίνεται η μετατροπή της ένδειξης του ρεύματος σε συγκέντρωση στο δείγμα των 50ml στο οποίο τοποθετήθηκε το ηλεκτρόδιο. Από την αραιώση που είχε γίνει στο κάθε δείγμα και βάση του

νόμου της αραιώσης βρίσκουμε την συγκέντρωση στο διάλυμα που προέκυψε από την χώνευση. Συγκεκριμένα:

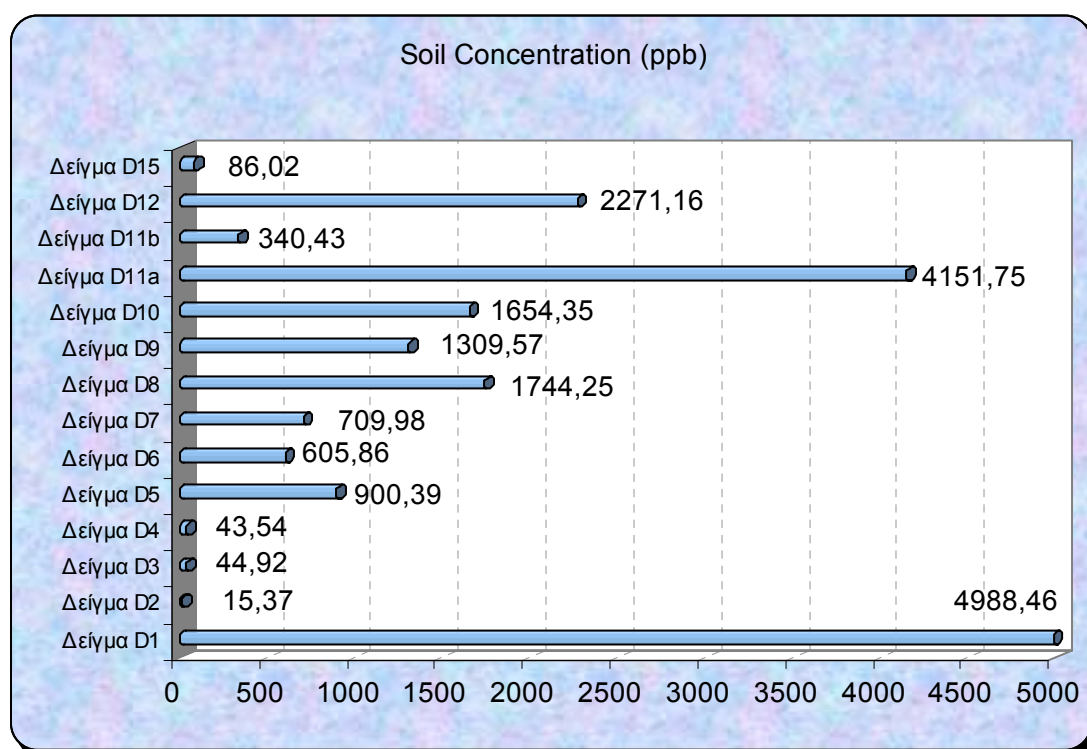
Έστω V_1 ο όγκος του αρχικού δείγματος, V_2 ο όγκος του τελικού διαλύματος μετά την αραιώση του δείγματος, V_3 ο όγκος του δείγματος στον οποίο προσθέσαμε τα 5ml buffer solution και V_4 ο τελικός όγκος του δείγματος προς μέτρηση. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, για όλα τα δείγματα ισχύει ότι $V_2=45\text{ml}$, $V_3=45\text{ml}$, $V_4=50\text{ml}$ ενώ η τιμή του V_1 διαφέρει από δείγμα σε δείγμα ανάλογα με την συγκέντρωση την οποία έχει. Η πραγματική συγκέντρωση του αρχικού υδατικού διαλύματος μετά την χώνευση θα δίνεται από τον τύπο:

$$C_{\text{orig}} = C_{\text{meas}} \frac{V_4}{V_3} \cdot \frac{V_2}{V_1} = C_{\text{meas}} \frac{50}{45} \cdot \frac{45}{V_1} = C_{\text{meas}} \frac{50}{V_1}$$

Στη συνέχεια για να υπολογίσουμε την συγκέντρωση στο χώμα χρησιμοποιούμε τον εξής τύπο:

$$C_{\text{soil}} = C_{\text{orig}} \left(\frac{\mu\text{g}_{\text{Cu}}}{\text{L}} \right) \cdot \frac{100\text{mL}}{0.5\text{gr}_{\text{soil}}} = 0.2 \cdot C_{\text{orig}} (\text{ppm})$$

Βάσει των παραπάνω υπολογισμών, προέκυψαν οι συγκεντρώσεις των 15 δειγμάτων, οι οποίες φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα:

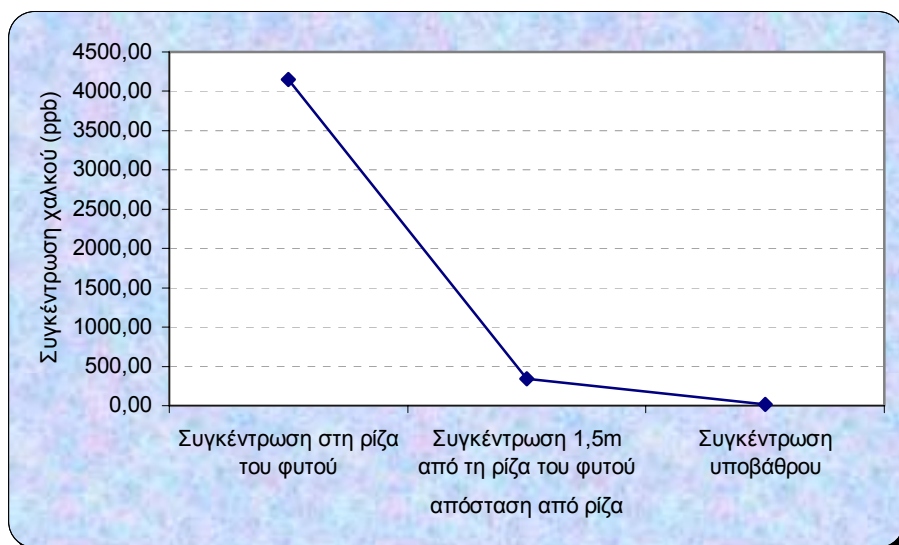


Γράφημα 8: Αποτελέσματα αναλύσεων για συγκέντρωση χαλκού στα εδαφικά δείγματα

Παρατηρήσεις:

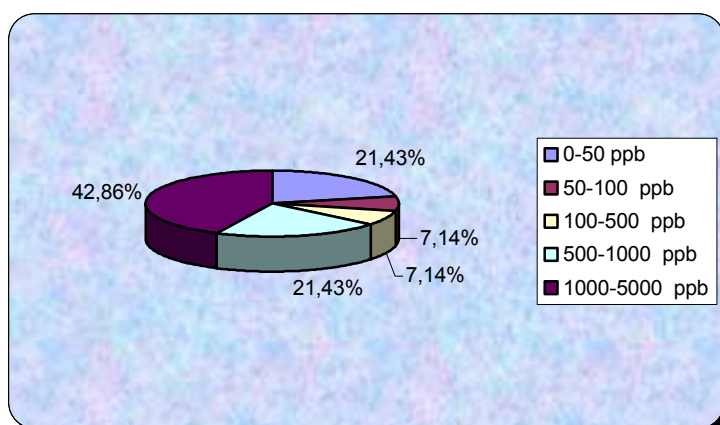
⇒ Από τα αποτελέσματα δεν είναι εμφανής κάποιος συσχετισμός της φόρτισης σε χαλκό με την ηλικία του θερμοκηπίου.

- ⇒ Καθώς όλα τα δείγματα έχουν συλλεχθεί από την ίδια περιοχή, η συγκέντρωση υποβάθρου του χαλκού θα πρέπει να είναι ίση ή μικρότερη από την μικρότερη συγκέντρωση που ανιχνεύθηκε δηλαδή $C_{\text{υποβ}} = 15,37 \text{ppb}$.
- ⇒ Όλα τα δείγματα συλλέχθηκαν από σημείο κοντά στη ρίζα του φυτού, εκτός από το δείγμα 11β, το οποίο συλλέχθηκε από σημείο μακριά από τη ρίζα του φυτού, στο ίδιο θερμοκήπιο. Παρατηρούμε, ότι καθώς απομακρυνόμαστε από την ρίζα του φυτού, η συγκέντρωση του χαλκού μειώνεται χωρίς όμως να πέφτει στην τιμή υποβάθρου.



Γράφημα 9: Σχέση συγκέντρωσης χαλκού με απόσταση από ρίζα φυτού

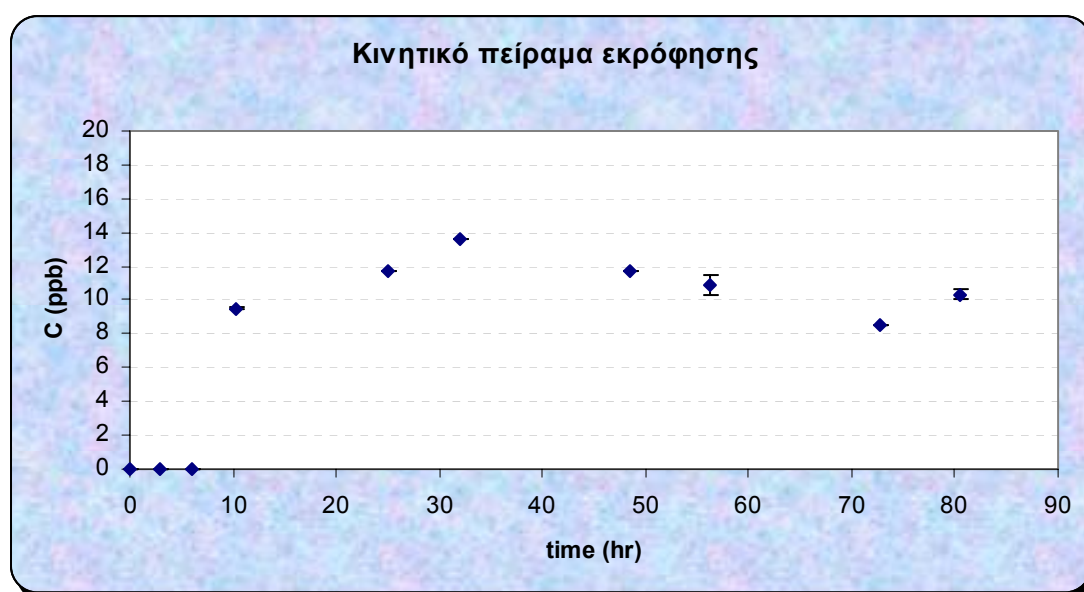
- ⇒ Περίπου το 43% των δειγμάτων παρατηρούμε ότι υπερβαίνει κατά πολύ την συγκέντρωση υποβάθρου. Πολύ μικρό (30%) είναι το ποσοστό των δειγμάτων των οποίων η συγκέντρωση χαλκού είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την συγκέντρωση υποβάθρου.



Γράφημα 10: Ταξινόμηση δειγμάτων ανά εύρος συγκεντρώσεων χαλκού

6.4. ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ (LEACHING) ΤΥΠΟΥ BATCH

Τα αποτελέσματα του κινητικού πειράματος εκρόφησης παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα. Συγκεκριμένα, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης με την πάροδο του χρόνου, και η επίτευξη σταθερών συνθηκών μετά από την πάροδο περίπου 48 ωρών. Η συγκέντρωση του χαλκού στην κατάσταση σταθερών συνθηκών είναι μόλις 12ppb. Επίσης είναι εμφανές ότι οι πρώτες τρεις μετρήσεις, δηλαδή μέχρι και την στιγμή $t=9\text{hr}$, η συγκέντρωση του χαλκού ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου. Συνεπώς προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο προσροφημένος χαλκός στο χώμα, εκροφάται σε πολύ μικρό ποσοστό, της τάξης του 0,2% και μετά την πάροδο 2 ημερών.

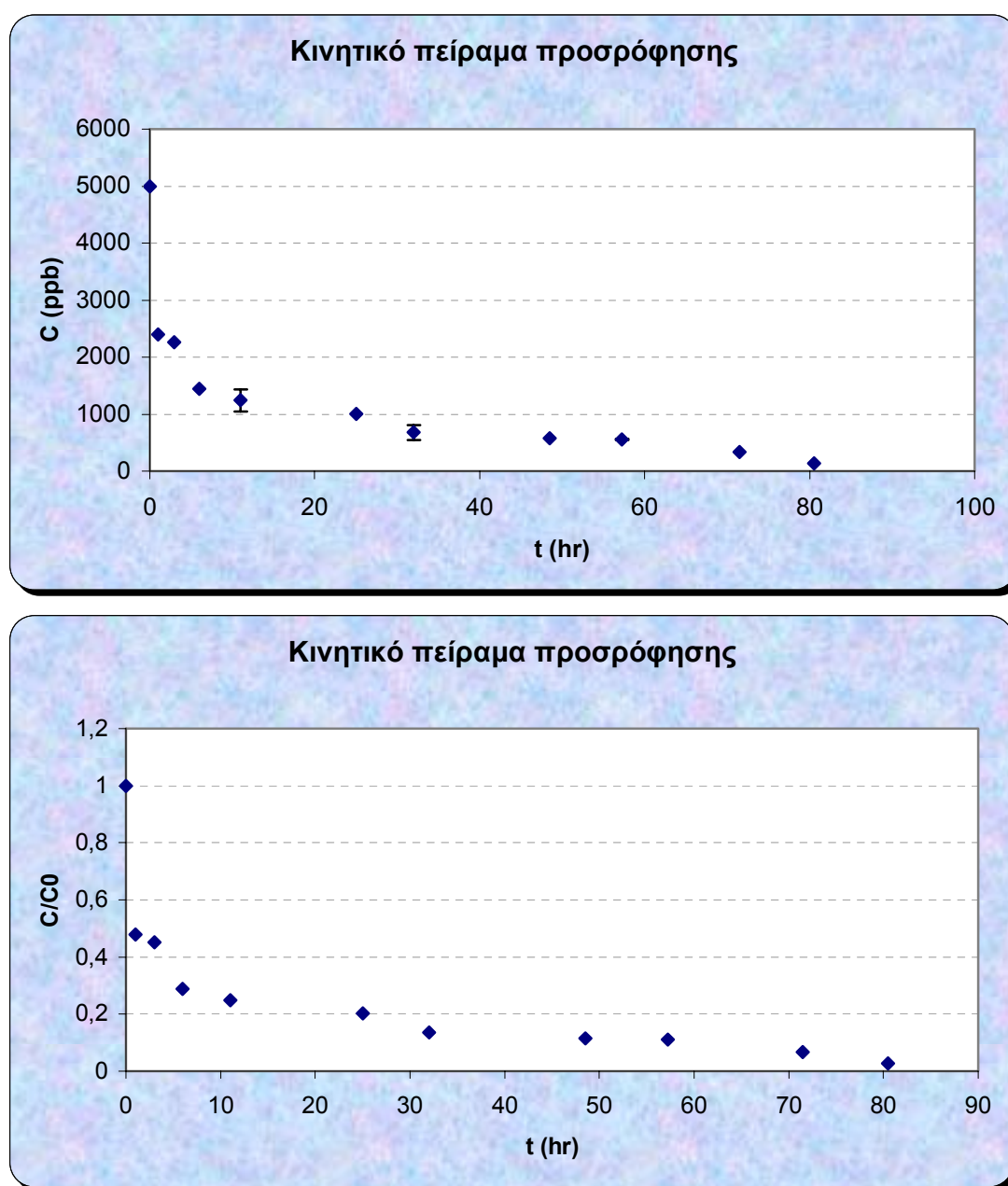


Γράφημα 11: Κινητικό πείραμα εκρόφησης (leaching) χαλκού

6.5. ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ (SORPTION) ΤΥΠΟΥ BATCH

6.5.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα του παραπάνω πειράματος παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα. Συγκεκριμένα, παρατηρείται εκθετική μείωση της συγκέντρωσης με την πάροδο του χρόνου, και η επίτευξη σταθερών συνθηκών μετά από την πάροδο 70 ωρών. Η συγκέντρωση του χαλκού στην κατάσταση σταθερών συνθηκών είναι μόλις 200ppb. Συνεπώς προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο χαλκός προσροφάται πολύ γρήγορα και σε μεγάλο ποσοστό στο χώμα.



Γράφημα 12: Κινητικό πείραμα προσρόφησης (sorption) χαλκού

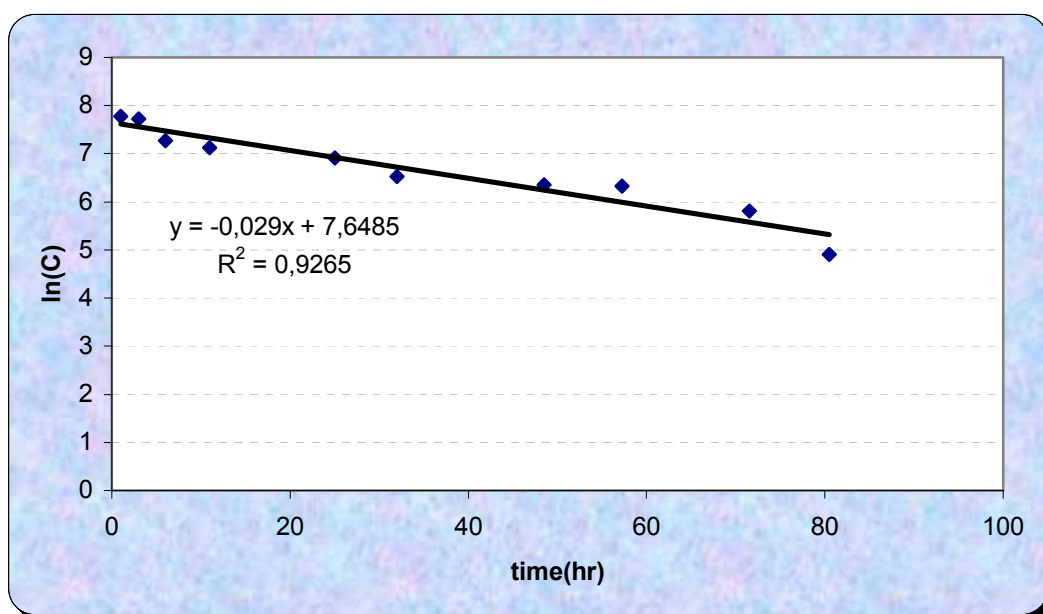
Όπως φαίνεται και από το παραπάνω γράφημα, η συγκέντρωση του χαλκού στην διαλυτή φάση, μειώνεται εκθετικά. Συνεπώς η εξίσωση της συγκέντρωσης θα είναι της μορφής:

$$C = C_0 e^{-kt}$$

Με γραμμικοποίηση της παραπάνω εξίσωσης, προκύπτει:

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

Η προσαρμογή των δεδομένων του κινητικού πειράματος προσρόφησης, στην γραμμικοποιημένη αυτή εξίσωση, δίνει το εξής γράφημα:

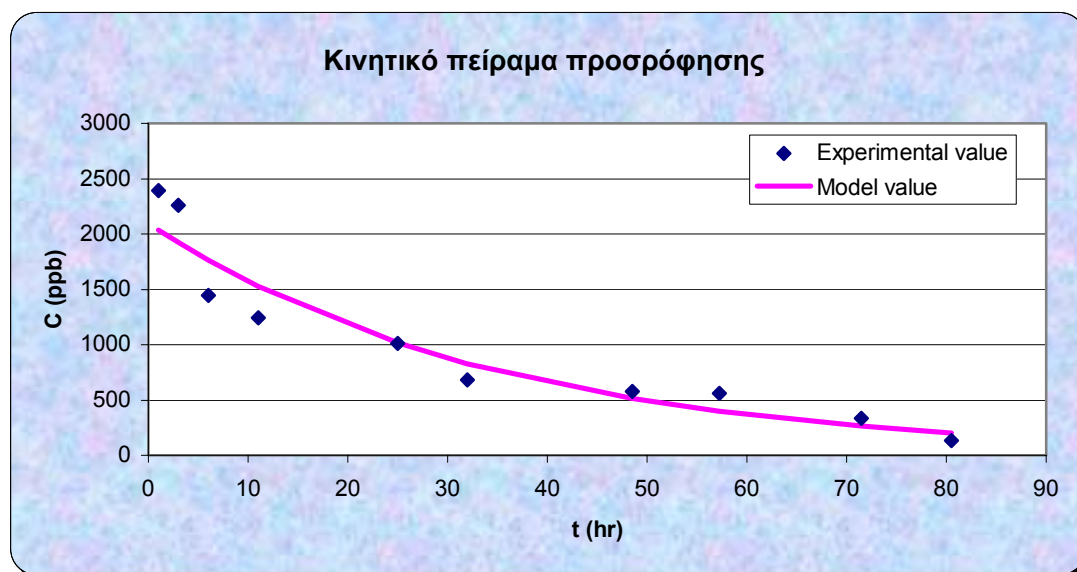


Γράφημα 13: Δεδομένα κινητικού πειράματος προσρόφησης σε γραμμικοποιημένη μορφή.

Από την εξίσωση ελαχίστων τετραγώνων που φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, προκύπτει ότι η εξίσωση που περιγράφει την μεταβολή της συγκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου στο πείραμα προσρόφησης του χαλκού είναι:

$$C = 2097,5 \cdot e^{-0,029t}$$

Στο παρακάτω γράφημα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος μαζί με τις τιμές που θα έδινε το μοντέλο της εκθετικής μείωσης της συγκέντρωσης:



Γράφημα 14: Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων και μοντέλου εκθετικής μείωσης της συγκέντρωσης.

Από την εξίσωση που προέκυψε, είναι δυνατόν να εξαχθεί ο χρόνος κατά τον οποίο έχει ολοκληρωθεί το 50%, 95% και 99% της αντίδρασης (έως 100% λαμβάνεται η επίτευξη μόνιμης κατάστασης). Συγκεκριμένα προκύπτει ότι:

$$t_{50\%} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.029} = 23.9 \text{ hr}$$

$$t_{95\%} = \frac{\ln(1/0.05)}{k} = 103.3 \text{ hr} = 4.3 \text{ days}$$

$$t_{99\%} = \frac{\ln(1/0.01)}{k} = 158.8 \text{ hr} = 6.62 \text{ days}$$

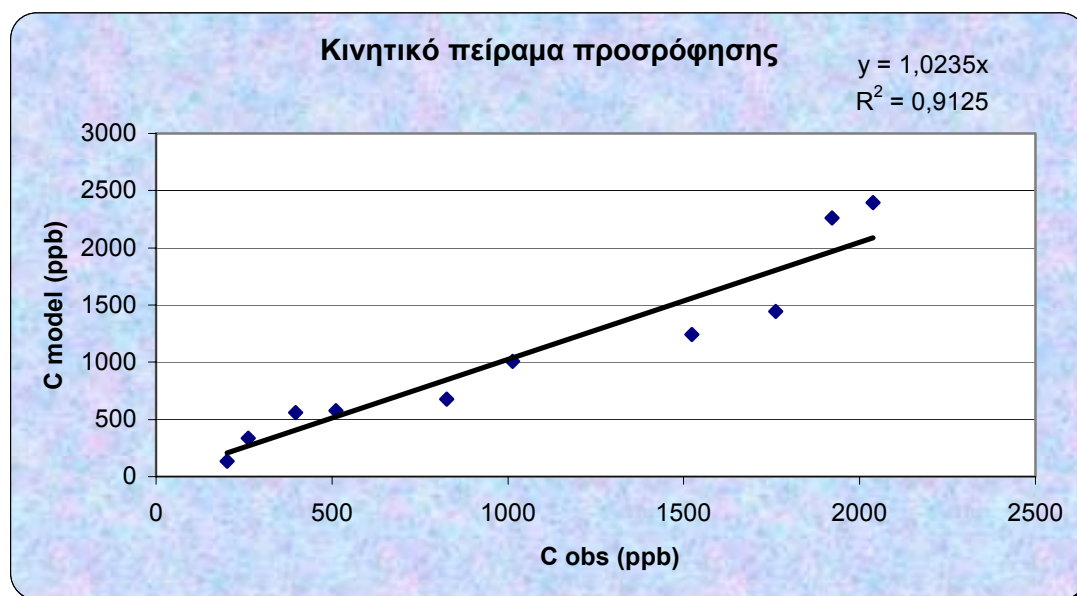
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η απόκλιση των τεσσάρων πρώτων πειραματικών τιμών σε σχέση με τις τιμές που προκύπτουν από την εξίσωση $C = 2097,5 \cdot e^{-0.029t}$, οφείλονται κατά πάσα πιθανότητα στο γεγονός ότι το pH του διαλύματος δεν είχε σταθεροποιηθεί την πρώτη μέρα, και ήταν λίγο χαμηλότερο από την τιμή 7.5 ± 0.2 που είναι η τιμή του pH του πειράματος.

6.5.2. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Για τον έλεγχο της αξιοπιστίας του μοντέλου της εκθετικής μείωσης της συγκέντρωσης και συγκεκριμένα των αποτελεσμάτων που δίνονται από την χρήση της εξίσωσης $C = 2097,5 \cdot e^{-0.029t}$, θα διενεργηθεί στατιστική ανάλυση της απόκλισης των τιμών που δίνει το μοντέλο από τις πειραματικές τιμές:

A. Έλεγχος R^2

Ελέγχεται η απόκλιση της καμπύλης των τιμών του μοντέλου συναρτήσει των πειραματικών τιμών από την καμπύλη $y=x$, με βάση την τιμή του R^2 που προκύπτει. Στο παρακάτω γράφημα δίνεται η καμπύλη:



Γράφημα 15: Έλεγχος R^2

Η τιμή του R^2 προκύπτει μεγαλύτερη από 0,9, συνεπώς τα αποτελέσματα του μοντέλου μπορούν να θεωρηθούν ικανοποιητικά.

B. Έλεγχος χ^2

Η δοκιμή καταλληλότητας προσαρμογής χ^2 , γίνεται για επίπεδο εμπιστοσύνης 90% και για 9 βαθμούς ελευθερίας. Ο τύπος που δίνει το χ^2 είναι:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\left(\text{παρατηρούμενη τιμή} - \text{αναμενόμενη τιμή} \right)^2}{\text{αναμενόμενη τιμή}}$$

όπου $n+1$ οι βαθμοί ελευθερίας.

Για να επιβεβαιώνεται η καλή προσαρμογή των πειραματικών τιμών στις αναμενόμενες τιμές θα πρέπει να ισχύει:

$$P(\chi^2 \leq \chi_0^2) = 1 - \alpha$$

όπου α το επίπεδο εμπιστοσύνης.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση για 9 βαθμούς ελευθερίας, ισχύει $\chi_0^2 = 4,17$

Σύμφωνα με τους παραπάνω τύπους, οι τιμές που προκύπτουν στην συγκεκριμένη περίπτωση δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Στατιστική ανάλυση χ^2			
Χρόνος (hr)	Observed value	Model value	χ^2
1	2394	2038	62
3	2259	1923	59
6	1444	1763	58
11	1242	1525	53
25	1010	1016	0
32	679	829	27
48,5	577	514	8
57,25	558	399	63
71,5	333	264	18
80,5	135	203	23
			371

Πίνακας 16: Στατιστική ανάλυση χ^2 για κινητικό πείραμα προσρόφησης

Καθώς $370,55 \gg 4,17$ τα πειραματικά δεδομένα, σύμφωνα με την στατιστική ανάλυση χ^2 δεν προσομοιώνονται ικανοποιητικά από την εξίσωση $C = 2097,5 \cdot e^{-0.029t}$.

Γ. T-test Analysis

Οι τύπου που χρησιμοποιούνται στην δοκιμή t κατά ζεύγη, είναι οι εξής:

$$\bar{d} = \frac{|\sum d_i|}{n} \quad S_d = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1} - \frac{n}{n-1} \bar{d}^2} \quad t = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{S_d}$$

Το κριτήριο αποδοχής για την δοκιμή t είναι: $P(t \leq t_0) = p$ για n-1 βαθμούς ελευθερίας.

Για 9 βαθμούς ελευθερίας θα πρέπει να ισχύει $P(t \leq 1.833) = 0.10$

Οι υπολογισμοί για την συγκεκριμένη περίπτωση δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

d	d ²
356	127213
336	113003
-318	101454
-282	80056
-6	40
-149	22467
63	4016

159	25313
69	4808
-67	4590
159	482965

$$\bar{d} = \frac{159.19}{10} = 15.92, S_d = \sqrt{\frac{482965.1}{9} - \frac{10}{9}159.19^2} = 231.04$$

$$t = \frac{15.92\sqrt{10}}{231.04} = 0.22$$

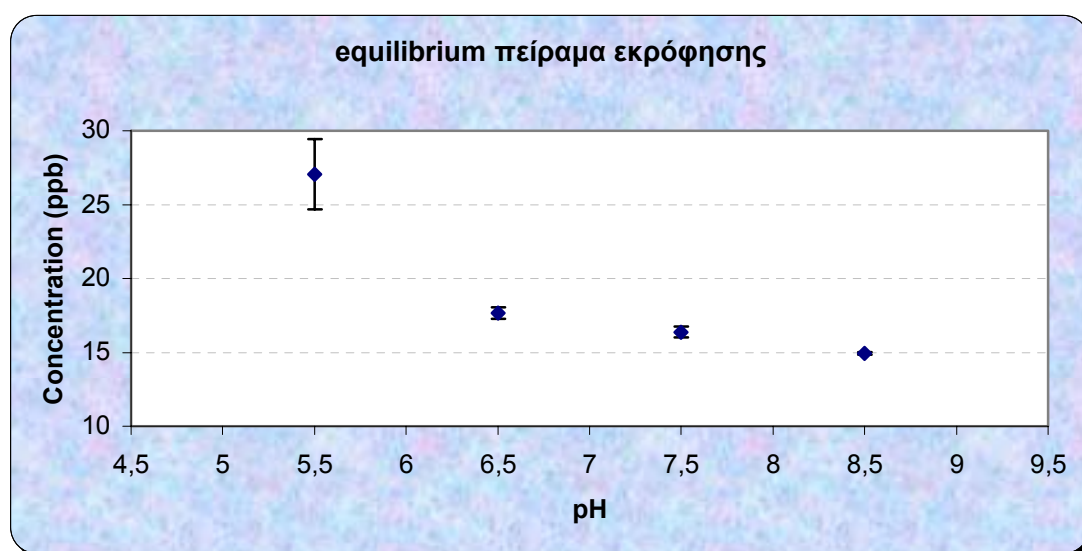
Συνεπώς, αφού $0,22 < 1,833$ τα αποτελέσματα του μοντέλου προσομοιώνουν ικανοποιητικά τα δεδομένα πεδίου σε ένα επίπεδο σημαντικότητας 0,10.

Σύμφωνα με την στατιστική ανάλυση που προηγήθηκε, το μοντέλο προσομοίωσης της κινητικής της προσρόφησης στο χώμα κρίνεται ικανοποιητικό.

6.6. EQUILIBRIUM ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ

Τα αποτελέσματα του παραπάνω πειράματος παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα.

Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι για τις τιμές του pH 6.5, 7.5 και 8.5, η συγκέντρωση του χαλκού είναι της ίδιας τάξης μεγέθους ενώ για την τιμή pH=5.5, παρατηρείται τάση αύξησης της συγκέντρωσης του χαλκού. Συνεπώς επιβεβαιώνεται ότι η εκρόφηση του χαλκού από το χώμα ευνοείται σε όξινες συνθήκες (pH<6).

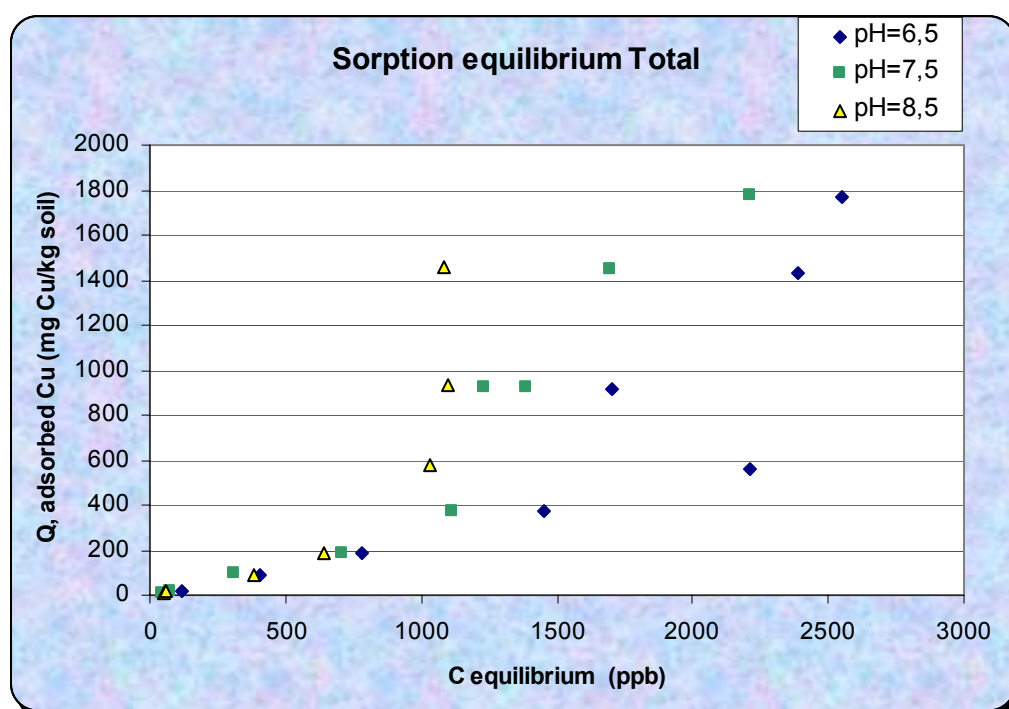


Γράφημα 16: Πείραμα εκρόφησης ισορροπίας

Η συμπεριφορά αυτή της συγκέντρωσης σε σχέση με το pH, επιβεβαιώνεται θεωρητικά, καθώς σε χαμηλότερα pH οι επιφάνειες πάνω στις οποίες είναι προσδεδεμένος ο χαλκός φορτίζονται θετικά με αποτέλεσμα να μη διατηρείται η ικανότητα συγκράτησής του, ενώ αντίθετα σε υψηλότερα pH που η επιφάνεια είναι φορτισμένη αρνητικά, ο χαλκός είναι ισχυρά συμπλοκοποιημένος με αποτέλεσμα η εκρόφηση να είναι πολύ μικρή και η συγκέντρωση στο διάλυμα να είναι αναλόγως μικρή. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά, καθώς όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, αμμόδη όξινα εδάφη παρουσιάζουν αυξημένο ποσοστό εκρόφησης χαλκού.

6.7. EQUILIBRIUM ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

⇒ Τα αποτελέσματα του πειράματος προσρόφησης ισορροπίας παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα.



Γράφημα 17: Πείραμα προσρόφησης χαλκού σε συνθήκες steady state

Παρατηρήσεις:

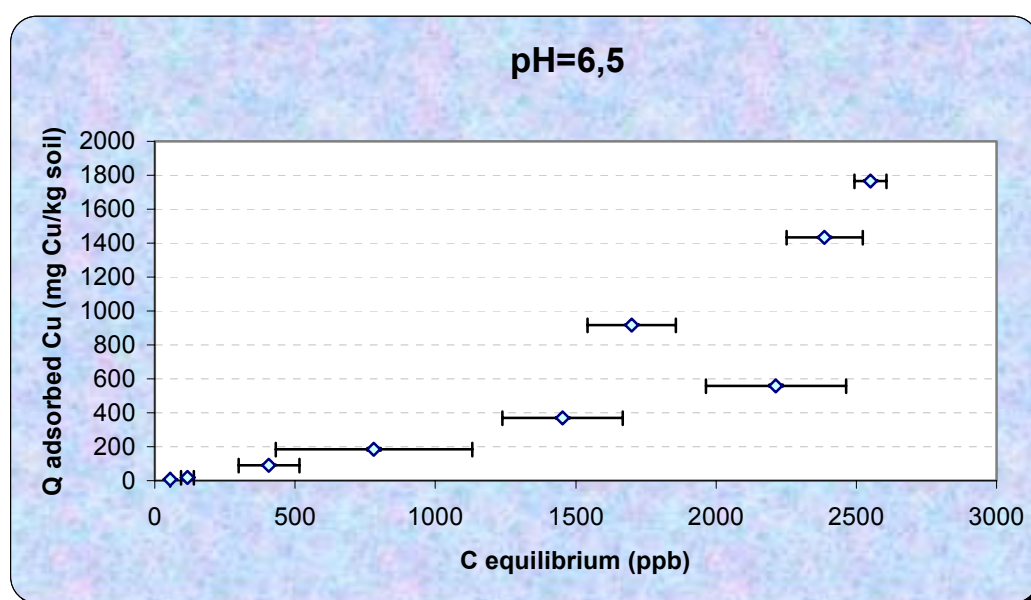
- ⇒ Με την αύξηση του pH, αυξάνεται και η προσρόφηση του χαλκού στο χώμα, κάτι που ήταν αναμενόμενο, καθώς όσο αυξάνεται το pH, οι επιφάνειες φορτίζονται αρνητικά με αποτέλεσμα οι θέσεις προσρόφησης του χαλκού να αυξάνονται και να λαμβάνει χώρα η προσρόφηση σε μεγαλύτερο ποσοστό.
- ⇒ Ενώ στις χαμηλές συγκεντρώσεις παρατηρείται η χαρακτηριστική εκθετική αύξηση της προσρόφησης με την αύξηση της συγκέντρωσης,

παρατηρούμε ότι για τις μεγάλες συγκεντρώσεις ($>30\text{ppm}$), η προσρόφηση αυξάνεται δυσανάλογα, γεγονός που υποδεικνύει ότι στις συγκεντρώσεις αυτές λαμβάνει χώρα επιφανειακή κατακρήμνιση του χαλκού στα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου καθώς και στις οργανικές επικαλύψεις που υπάρχουν στους κόκκους του χώματος. Η υπόθεση αυτή επαληθεύεται και από την μοντελοποίηση του συστήματος αυτού, η οποία αναλύεται στο κεφάλαιο 7.

Στη συνέχεια, θα ελεγχθεί κατά πόσο τα πειραματικά αποτελέσματα της προσρόφησης στα διάφορα pH μπορούν να προσομοιωθούν με τα μοντέλα του Freundlich και του Langmuir.

α. pH=6,5

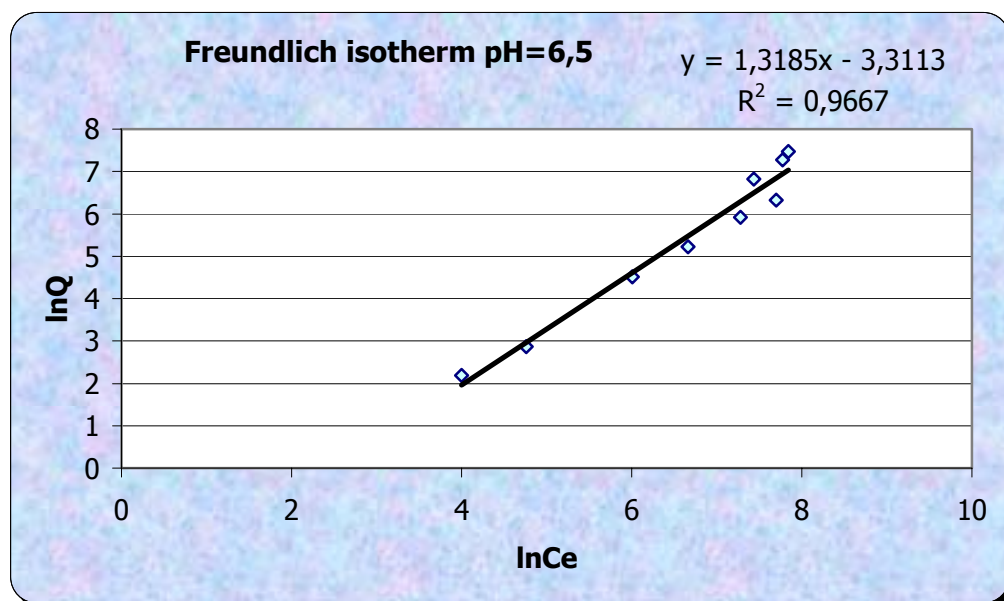
Το γράφημα της συγκέντρωσης του χαλκού σε σχέση με την προσρόφηση του από το χώμα, δίνεται παρακάτω:



Γράφημα 18: Πειραματικά δεδομένα προσρόφησης χαλκού για pH=6.5

⇒ Μοντέλο Freundlich

Για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με βάση το μοντέλο του Freundlich, όπως αναπτύχθηκε στην παράγραφο 3.3.4., δημιουργείται το γράφημα $\ln Q - \ln C_e$, το οποίο δίνεται παρακάτω:



Γράφημα 19: Προσομοίωση πειραματικών αποτελεσμάτων με την ισόθερμη Freundlich (pH=6.5)

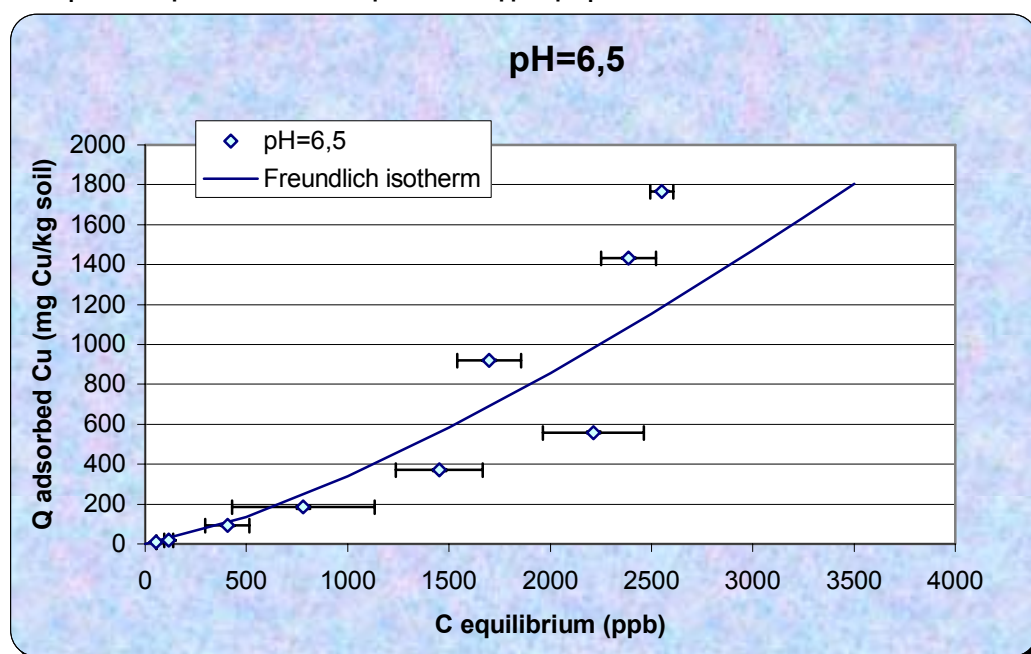
Η τιμή του R^2 που προκύπτει είναι ικανοποιητική, καθώς είναι μεγαλύτερη του 0,95. Με βάση την εξίσωση που προκύπτει μπορούν να εξαχθούν οι ακόλουθες σταθερές:

$$k=0.03647 \quad n=0.75844$$

Η εξίσωση προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων είναι:

$$q = 0.03647 \cdot C^{\frac{1}{0.75844}} = 0.03647 \cdot C^{1.3185}$$

Σύγκριση των αποτελεσμάτων της εξίσωσης αυτής και των πειραματικών δεδομένων γίνεται στο παρακάτω γράφημα:

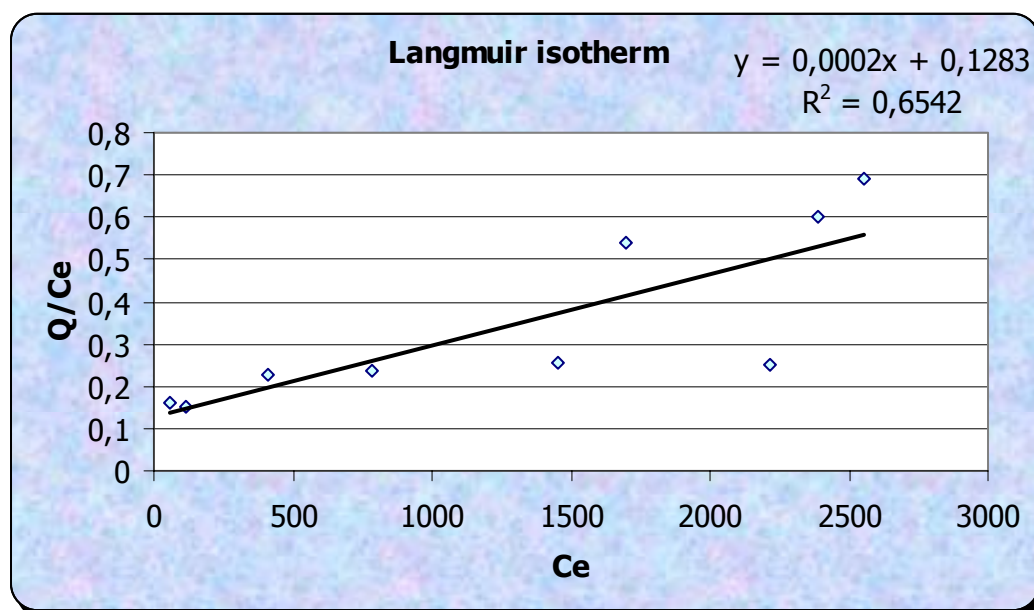


Γράφημα 20: Σύγκριση μοντέλου ισόθερμης Freundlich και πειραματικών δεδομένων (pH=6.5).

Παρατηρούμε ότι η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων απέχει πολύ από το να είναι ικανοποιητική.

⇒ Μοντέλο Langmuir

Για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με βάση το μοντέλο του Langmuir, όπως αναπτύχθηκε στην παράγραφο 3.3.4.2., δημιουργείται το γράφημα Q/C_e και C_e , το οποίο δίνεται παρακάτω:

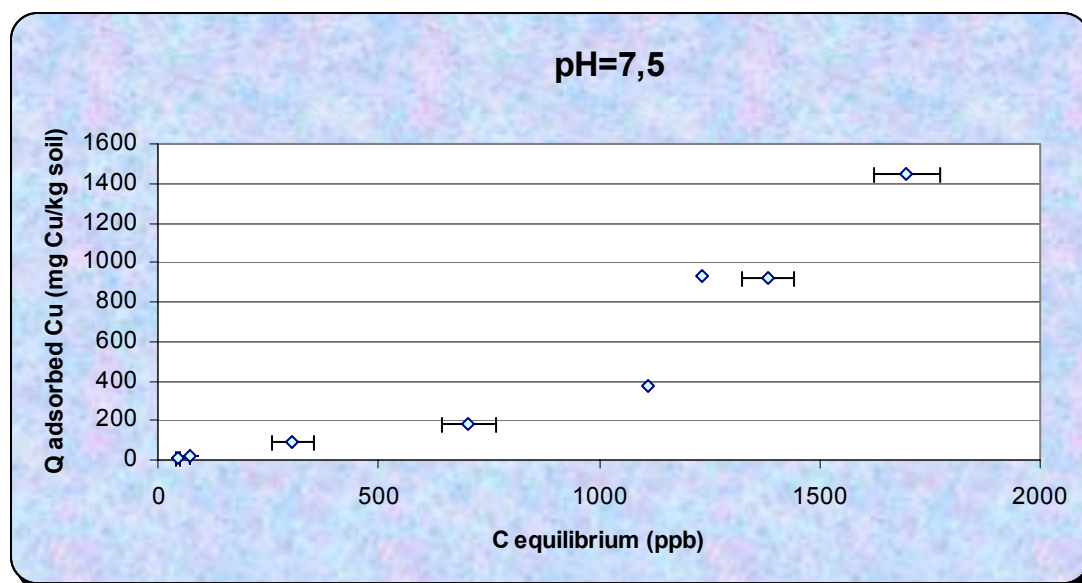


Γράφημα 21: Προσομοίωση πειραματικών αποτελεσμάτων με την ισόθερμη Langmuir

Βλέπουμε από το παραπάνω διάγραμμα ότι η ισόθερμη Langmuir, δεν μπορεί να προσομοιάσει τα πειραματικά δεδομένα. Το ίδιο πρόβλημα είχαν αντιμετωπίσει και οι Mesquita et al (2000) μελετώντας την ανταγωνιστική προσρόφηση του χαλκού και του ψευδαργύρου.

pH=7,5

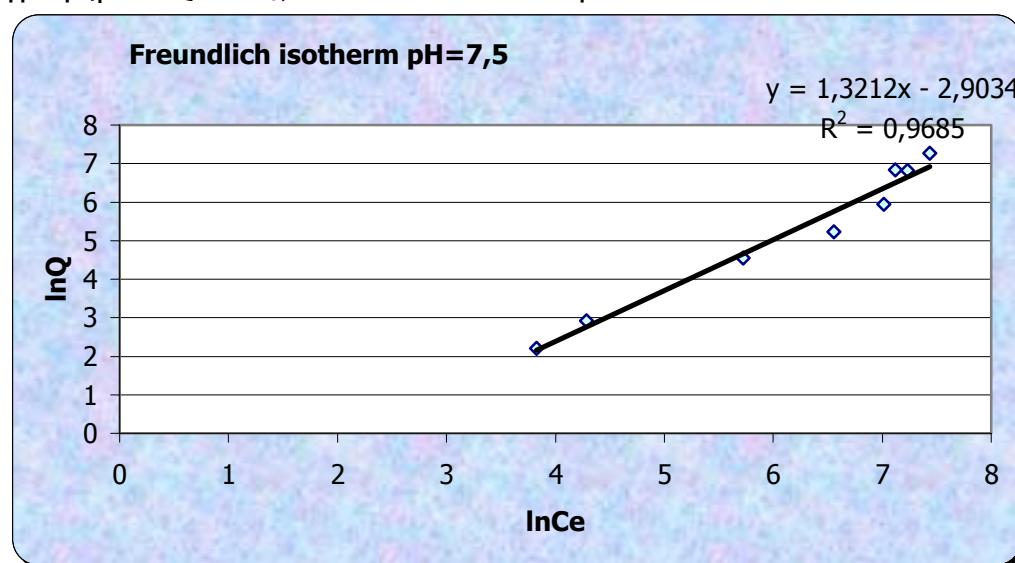
Το γράφημα της συγκέντρωσης του χαλκού σε σχέση με την προσρόφηση του από το χώμα, δίνεται παρακάτω:



Γράφημα 22: Πειραματικά δεδομένα προσρόφησης χαλκού για pH=7.5

⇒ Μοντέλο Freundlich

Για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με βάση το μοντέλο του Freundlich, όπως αναπτύχθηκε στην παράγραφο 3.3.4.3., δημιουργείται το γράφημα $\ln Q - \ln C_e$, το οποίο δίνεται παρακάτω:



Γράφημα 23: Προσομοίωση πειραματικών αποτελεσμάτων με την ισόθερμη Freundlich pH=7.5

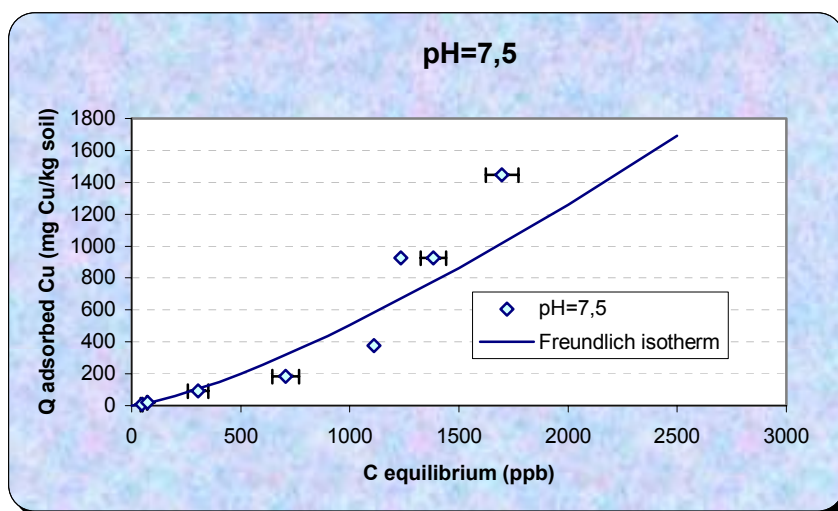
Η τιμή του R^2 που προκύπτει είναι ικανοποιητική, καθώς είναι μεγαλύτερη του 0,95. Με βάση την εξίσωση που προκύπτει μπορούν να εξαχθούν οι ακόλουθες σταθερές:

$$k=0.05484 \quad n=0.75689$$

Η εξίσωση προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων είναι:

$$q = 0.05484 \cdot C_e^{1/0.75689} = 0.05484 \cdot C_e^{1.3212}$$

Σύγκριση των αποτελεσμάτων της εξίσωσης αυτής και των πειραματικών δεδομένων γίνεται στο παρακάτω γράφημα:

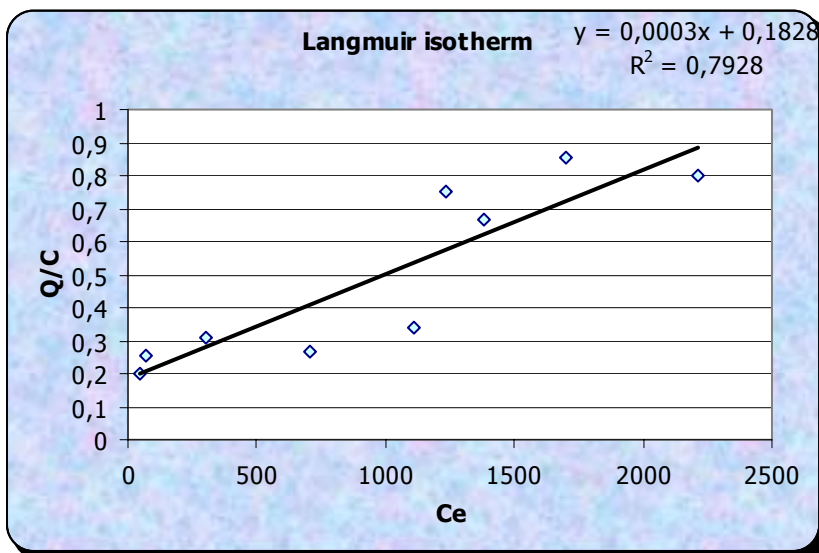


Γράφημα 24: Σύγκριση μοντέλου ισόθερμης Freundlich και πειραματικών δεδομένων pH=7.5

Παρατηρούμε ότι η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων απέχει πολύ από το να είναι ικανοποιητική.

⇒ **Μοντέλο Langmuir**

Για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με βάση το μοντέλο του Langmuir, όπως αναπτύχθηκε στην παράγραφο 3.3.4.2., δημιουργείται το γράφημα Q/C_e και C_e , το οποίο δίνεται παρακάτω:

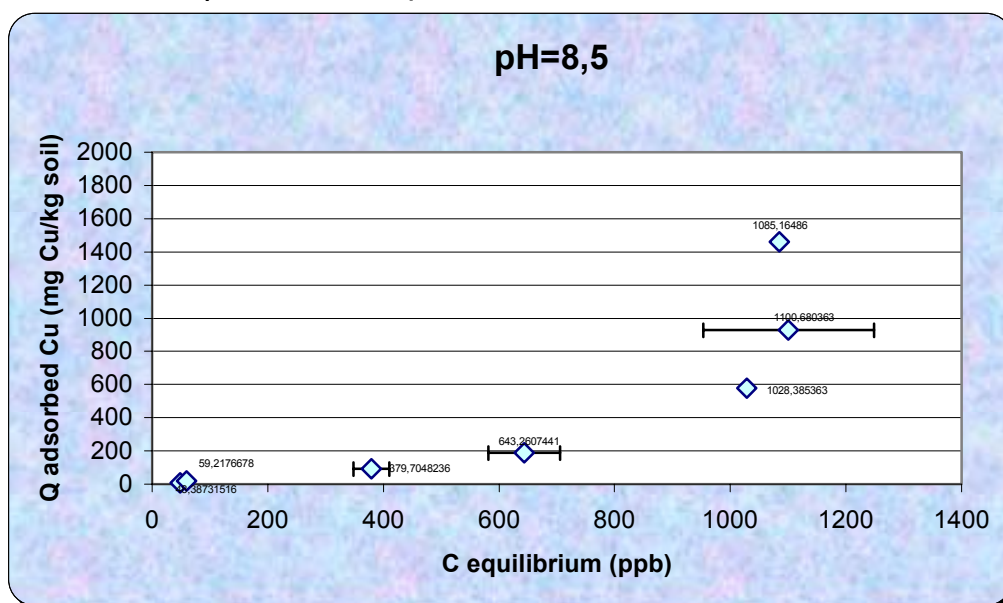


Γράφημα 25: Προσομοίωση πειραματικών αποτελεσμάτων με την ισόθερμη Langmuir pH=7.5

Η ισόθερμη Langmuir δεν μπορεί ούτε σε αυτήν την περίπτωση να προσομοιάσει τα πειραματικά δεδομένα.

$\gamma.pH=8,5$

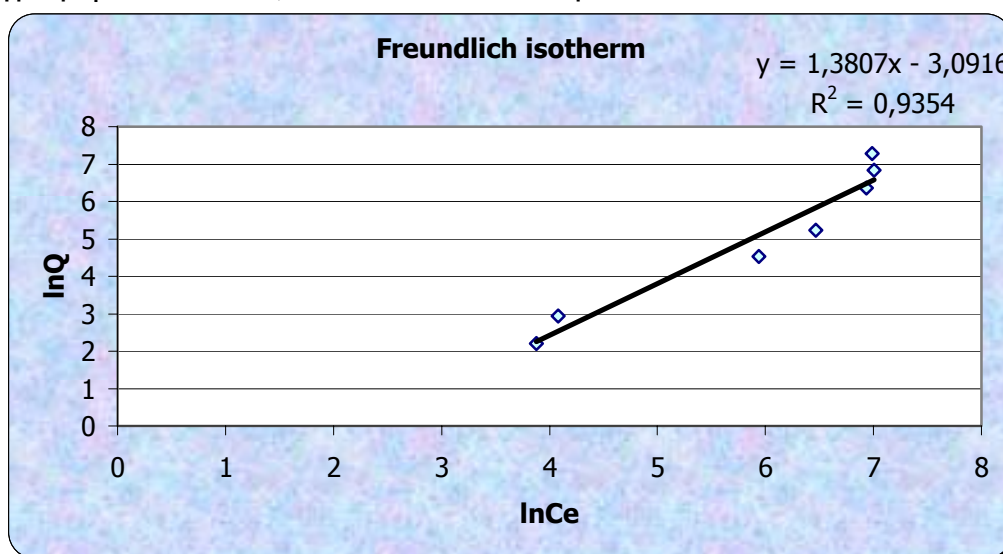
Το γράφημα της συγκέντρωσης του χαλκού σε σχέση με την προσρόφηση του από το χώμα, δίνεται παρακάτω:



Γράφημα 26: Πειραματικά δεδομένα προσρόφησης χαλκού για $pH=8.5$

⇒ **Μοντέλο Freundlich**

Για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με βάση το μοντέλο του Freundlich, όπως αναπτύχθηκε στην παράγραφο 3.3.4.3., δημιουργείται το γράφημα $\ln Q - \ln C_e$, το οποίο δίνεται παρακάτω:



Γράφημα 27: Προσομοίωση πειραματικών αποτελεσμάτων με την ισόθερμη Freundlich

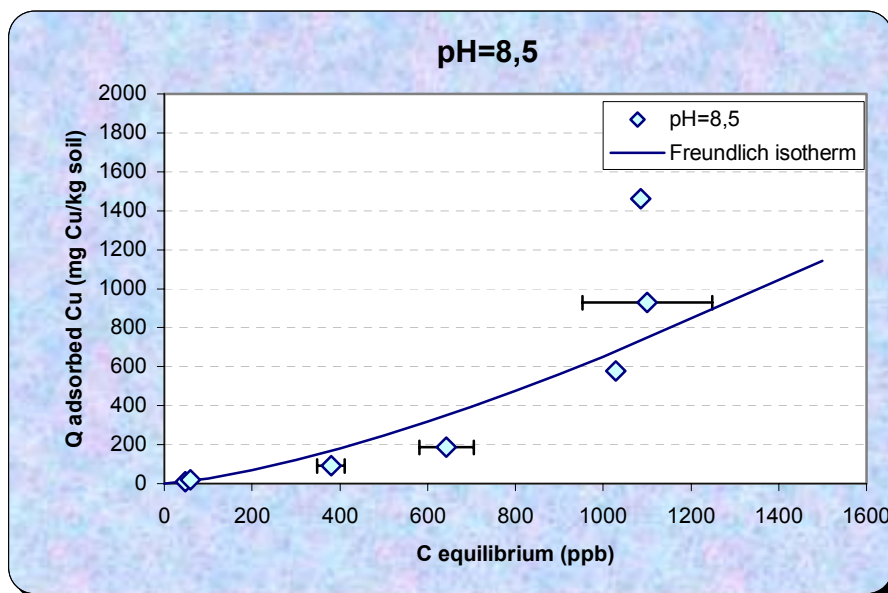
Η τιμή του R^2 που προκύπτει είναι ικανοποιητική, καθώς είναι μεγαλύτερη του 0,90. Με βάση την εξίσωση που προκύπτει μπορούν να εξαχθούν οι ακόλουθες σταθερές:

$k=0.04543$, $n=0.72427$

Η εξίσωση προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων είναι:

$$q = 0.04543 \cdot C^{1/0.72427} = 0.03647 \cdot C^{1.3807}$$

Σύγκριση των αποτελεσμάτων της εξίσωσης αυτής και των πειραματικών δεδομένων γίνεται στο παρακάτω γράφημα:

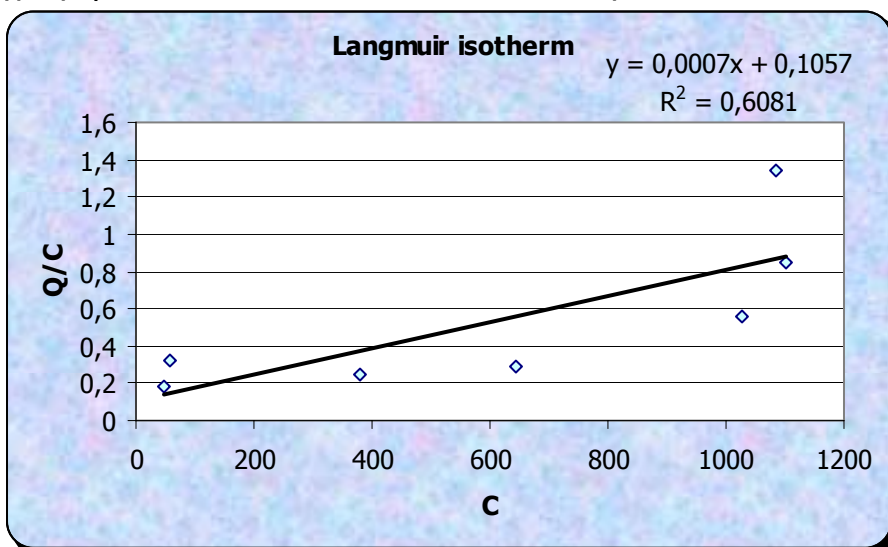


Γράφημα 28: Σύγκριση μοντέλου ισόθερμης Freundlich και πειραματικών δεδομένων

Παρατηρούμε ότι η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων απέχει πολύ από το να είναι ικανοποιητική.

⇒ **Μοντέλο Langmuir**

Για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με βάση το μοντέλο του Langmuir, όπως αναπτύχθηκε στην παράγραφο 3.3.4.2., δημιουργείται το γράφημα Q/C_e και C_e , το οποίο δίνεται παρακάτω:



Γράφημα 29: Προσομοίωση πειραματικών αποτελεσμάτων με την ισόθερμη Langmuir

Ούτε και σε αυτήν την περίπτωση η ισόθερμη Langmuir προσομοιάζει τα πειραματικά δεδομένα.

6.8. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΣΗΣ

Όπως είδαμε στην παράγραφο 3.4.7., η διεργασία της προσρόφησης κατά την διέλευση του χαλκού από το έδαφος, επηρεάζει την κινητικότητά του. Έπειτα από κάποιες απλοποιήσεις, ο συντελεστής επιβράδυνσης που οφείλεται σε αυτή, δίνεται από τον τύπο $t_r = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_d$. Στην προκειμένη περίπτωση η μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού, μπορεί να περιγραφεί από δύο συντελεστές K_d για κάθε pH, δηλαδή μία για το κομμάτι της προσρόφησης και μία για το κομμάτι της κατακρήμνισης, οι οποίες αντιστοιχούν σε συνθήκες χαμηλών και υψηλών συγκεντρώσεων αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης στην ισορροπία, προέκυψαν οι εξής γραμμικοί συντελεστές K_d :

pH	kd Adsorption (L/g)	kd Precipitation (L/g)
6,5	0,2513	0,9239
7,5	0,2701	1,207
8,5	0,2785	4,8542

Στην παράγραφο 6.1.3., βρίσκονται τα χαρακτηριστικά του εδάφους. Συγκεκριμένα για το δείγμα D4 που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα προσρόφησης ισχύει:

$$\rho = 1324 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

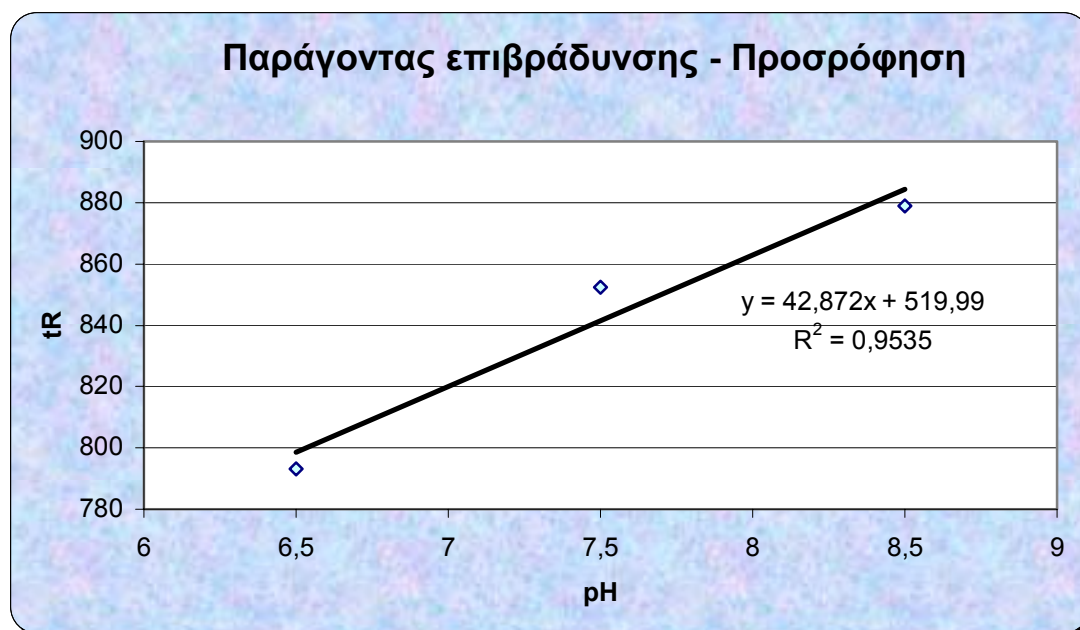
$$\theta = 0,42$$

Στον παρακάτω πίνακα, βρίσκονται οι τιμές του συντελεστή επιβράδυνσης που προέκυψαν για κάθε pH και για κάθε διεργασία:

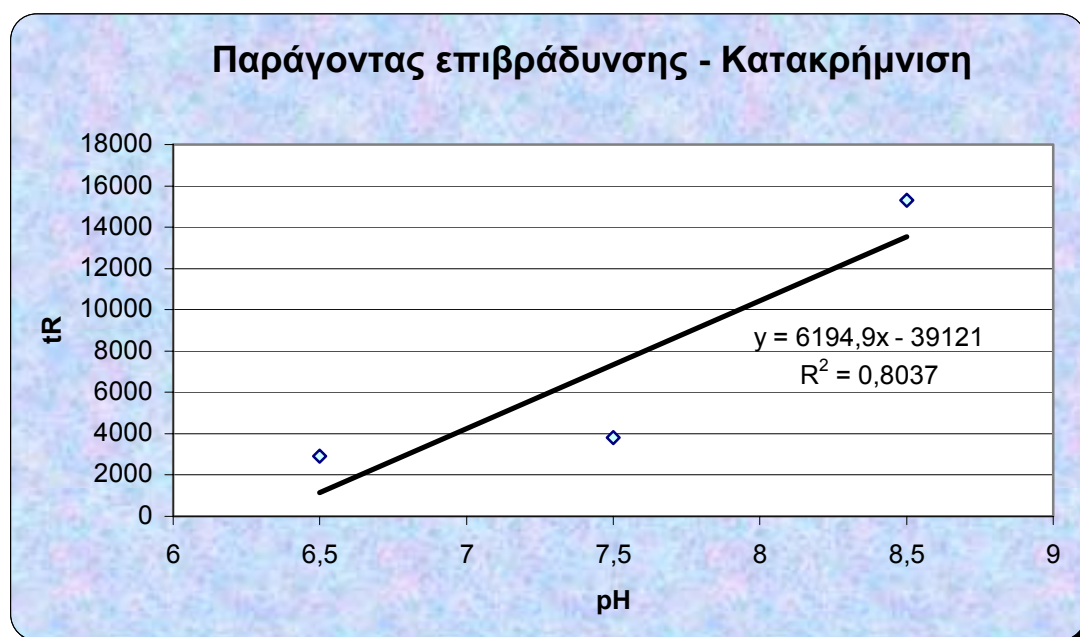
pH	tR adsorption	tR precipitation
6,5	793,1933333	2913,484762
7,5	852,4580952	3805,92381
8,5	878,9380952	15303,28762

Πίνακας 17: Συντελεστές επιβράδυνσης

Στα παρακάτω γραφήματα φαίνεται η μεταβολή του παράγοντα επιβράδυνσης συναρτήσει του pH για την προσρόφηση και την κατακρήμνιση:



Γράφημα 30: Μεταβολή του παράγοντα επιβράδυνσης λόγω προσρόφησης συναρτήσει του pH



Γράφημα 31: Μεταβολή του παράγοντα επιβράδυνσης λόγω κατακρήμνισης συναρτήσει του pH

Παρατηρούμε, ότι για την προσρόφηση, ο παράγοντας επιβράδυνσης αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του pH. Για την κατακρήμνιση επίσης η αύξηση του pH, αυξάνει τον παράγοντα επιβράδυνσης. Επιβεβαιώνεται λοιπόν από τα παραπάνω, ότι ο χαλκός ακινητοποιείται τόσο περισσότερο όσο αυξάνει η οξύτητα του εδάφους.

7. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ

7.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Το μοντέλο MINEQL⁺, είναι ένα μοντέλο χημικής ισορροπίας. Παρέχει την δυνατότητα προσομοίωσης της χημικής ισορροπίας σε υδατικά συστήματα. Μπορεί να προσομοιάσει από απλά υδατικά συστήματα με ένα συστατικό και να υπολογίσει την κατανομή του και τα χαρακτηριστικά του διαλύματος σε ισορροπία, μέχρι και πολύπλοκα συστήματα, των οποίων τα χαρακτηριστικά εξαρτώνται από πολλές παραμέτρους. Παρέχει την δυνατότητα χρήσης μοντέλων προσρόφησης, επιφανειακής συμπλοκοποίησης, ιοντανταλλαγής κτλ. Η προσομοίωση γίνεται με βάση τις αρχές της χημικής ισορροπίας, επιλύοντας δηλαδή τις εξισώσεις διατήρησης της μάζας για τις εκάστοτε αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, ο χρήστης καθορίζει τα συστατικά (components) του υδατικού διαλύματος το οποίο προσομοιώνεται, τις ολικές τους συγκεντρώσεις καθώς και κάποιες συνθήκες του πειράματος, όπως το pH, η ιοντική ισχύς, η θερμοκρασία κ.α. Στη συνέχεια, για τους υπολογισμούς, το πρόγραμμα χρησιμοποιεί την θερμοδυναμική βάση δεδομένων MINTeq⁺, η οποία παρέχει τις σταθερές ισορροπίας για πλήθος αντιδράσεων. Το πρόγραμμα παρέχει την δυνατότητα στον χρήστη εισαγωγής επιπλέον συστατικών και αντιδράσεων, στην περίπτωση που αυτές δεν υπάρχουν ήδη στην θερμοδυναμική βάση δεδομένων. Τα συστατικά του διαλύματος μετά την επίτευξη ισορροπίας, ταξινομούνται σε επτά είδη:

- ⇒ Type 1,2 : Διαλυτά είδη
- ⇒ Type 3 : Σταθερές ποσότητες (π.χ. pH)
- ⇒ Type 4: Στερεά που κατακρημνίζονται
- ⇒ Type 5: Στερεά που έχουν το δυναμικό να καθιζάνουν αλλά δεν καθιζάνουν γιατί δεν συμπεριλαμβάνονται στους υπολογισμούς.
- ⇒ Type 6: Είδη που δεν συμπεριλαμβάνονται στους υπολογισμούς.
- ⇒ Type 7: Ψευδο-είδη (π.χ. ολικές συγκεντρώσεις)

7.2. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΧΩΜΑ

7.2.1. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ

Για την μοντελοποίηση της εκρόφησης του χαλκού, ακολουθούνται τα εξής βήματα:

A. Επιλογή συστατικών

Αρχικά γίνεται η επιλογή των συστατικών του διαλύματος. Όπως περιγράφηκε και στην πειραματική διαδικασία τα μοναδικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο ηλεκτρολύτης NaNO₃, το HCl και το NaOH για την ρύθμιση του pH. Θεωρούμε ότι η θέσεις προσρόφησης από τις οποίες εκροφάται το χώμα είναι τα οξείδια των μετάλλων και οι οργανικές ουσίες που υπάρχουν, οι οποίες αναφέρονται ως SOH και ROH αντίστοιχα. Τέλος, επιλέγονται και κάποια συστατικά τα οποία έχουν να κάνουν με το μοντέλο

επιφανειακής συμπλοκοποίησης που χρησιμοποιείται. Στην προκειμένη περίπτωση, επειδή χρησιμοποιείται το Triple Layer Model επιλέγονται οι παράμετροι για το δυναμικό ψ , ψ_0 και ψ_B .

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα συστατικά που επιλέχτηκαν, στο πρώτο βήμα της μοντελοποίησης:

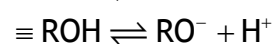
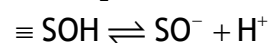
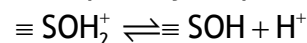
H ₂ O	NO ₃ ⁻
H ⁺	SOH
Cu ⁺²	ROH
Cl ⁻	PSIO
Na ⁺	PSIB

Πίνακας 18: Επιλεγόμενα συστατικά για μοντελοποίηση προσρόφησης/εκροφησης στο MineQL⁺

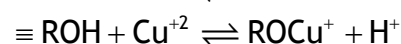
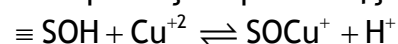
Β. Εισαγωγή αντιδράσεων επιφανειακής συμπλοκοποίησης

Στη συνέχεια, αφού επιλεγεί η εντολή Scan Thermo ώστε να εξαχθούν τα απαραίτητα θερμοδυναμικά δεδομένα βάσει των συστατικών που έχουν επιλεγεί, θα πρέπει να εισαχθούν οι επιπλέον αντιδράσεις για την επιφανειακή συμπλοκοποίηση και για την υδρόλυση των οξειδίων των μετάλλων και των οργανικών. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι εξής:

Αντιδράσεις επιφανειακής οξύτητας:



Αντιδράσεις επιφανειακής προσρόφησης χαλκού:



Γ. Προσδιορισμός αρχικών συγκεντρώσεων

Ακολουθεί ο καθορισμός των αρχικών συγκεντρώσεων σε όσα συστατικά τις γνωρίζουμε. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι συγκεντρώσεις αυτές. Σημειώνεται στο σημείο αυτό, ότι το MineQL⁺, δέχεται και δίνει τιμές συγκέντρωσης σε Molarity.

Cl	10 ⁻⁷
Na	10 ⁻¹
NO ₃	10 ⁻¹
PSIO	10 ⁻⁵
PSIB	10 ⁻⁵

Επίσης, καθορίζεται το $pH=7.5$.

Οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών και οι συντελεστές κατανομής δεν είναι επακριβώς γνωστοί. Για τον λόγο αυτό ξεκινάμε με κάποιες αρχικές τιμές, οι οποίες στη συνέχεια θα μεταβάλλονται έτσι ώστε να καλιμπραριστεί το μοντέλο. Συνεπώς οι παράμετροι βαθμονόμησης του μοντέλου είναι οι εξής:

- ⇒ Συγκέντρωση SOH
- ⇒ Συγκέντρωση ROH
- ⇒ Συντελεστής k_{SOH-Cu}
- ⇒ Συντελεστής k_{ROH-Cu}
- ⇒ Αρχική συγκέντρωση χαλκού

Δ. Τρέξιμο μοντέλου

Στο τελικό στάδιο, επιλέγονται οι παράμετροι του μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης που θα χρησιμοποιηθούν, καθώς και κάποιοι άλλοι παράμετροι όπως η ιοντική ισχύς και ο τύπος υπολογισμού που θα κάνει το μοντέλο.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η ιοντική ισχύς υπολογίζεται από το μοντέλο, ζητείται η διενέργεια τιτλοδότησης του pH , για τιμές από 2 έως 9 και οι τιμές των παραμέτρων του Triple Layer Model, οι οποίες δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Surface Area	2.70 m ² /g
Solids Concentration	50 g/l
C ₁	4.43 F/m ²
C ₂	0.74 F/m ²

Πίνακας 19: Παράμετροι Triple Layer Model που χρησιμοποιήθηκαν για την μοντελοποίηση

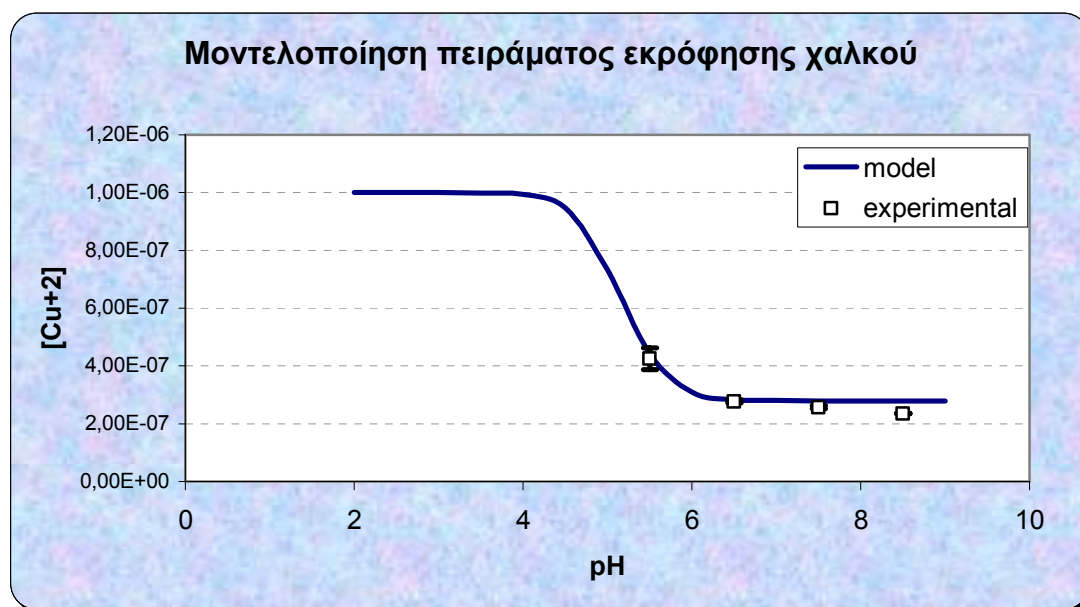
7.2.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Μετά από διαδοχικές εκτελέσεις του μοντέλου, για την επίτευξη της καλύτερης προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με την ελαχιστοποίηση του RMSE, καταλήξαμε στις εξής τιμές των παραμέτρων βαθμονόμησης:

[Cu ⁺²]	10 ⁻⁶
[SOH]	7.2 · 10 ⁻⁷
[ROH]	10 ⁻⁷
k_{SOH-Cu}	3.1
k_{ROH-Cu}	-0.5

Πίνακας 20: Τελικές τιμές παραμέτρων βαθμονόμησης για τη μοντελοποίηση των πειραμάτων εκρόφησης του χαλκού

Στο παρακάτω γράφημα φαίνονται οι τιμές της συγκέντρωσης που προέκυψαν από τα πειράματα, σε σύγκριση με τις τιμές της συγκέντρωσης που προέκυψαν από το μοντέλο. Διευκρινίζεται ότι η συγκέντρωση του μοντέλου, αφορά την ολική διαλυτή συγκέντρωση του χαλκού (δηλαδή όλα τα είδη εκτός των στερεών και των προσροφημένων μορίων χαλκού).



Γράφημα 32: Προσομοίωση πειραματικών αποτελεσμάτων από το MineQL⁺

Το RMSE (Root Mean Square Error) υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (x_{\text{model}} - x_{\text{experimental}})^2}{n}}$$

Μετά από την βαθμολόγηση, τα αποτελέσματα του RMSE είναι αυτά που δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

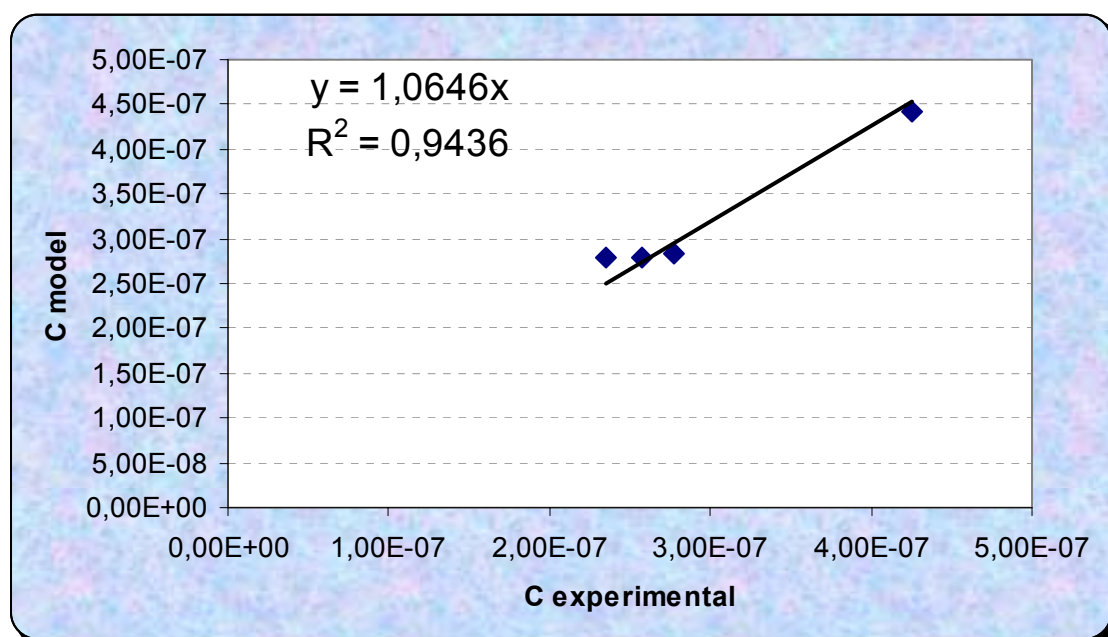
pH	Experimental Average (M)	Model (M)	RMSE
8,5	2,3522E-07	2,79E-07	1,8961E-15
7,5	2,5784E-07	2,7995E-07	4,88729E-16
6,5	2,7768E-07	2,8357E-07	3,46588E-17
5,5	4,2582E-07	4,4219E-07	2,679E-16
2,592E-08			

Πίνακας 21: Υπολογισμός RMSE μοντελοποίησης πειραμάτων εκρόφησης χαλκού

Για επιβεβαίωση της αξιοπιστίας της μοντελοποίησης, προβαίνουμε και σε στατιστικό έλεγχο R^2 . Ένδειξη ικανοποιητικής προσομοίωσης είναι στο γράφημα των πειραματικών τιμών συναρτήσει των τιμών του μοντέλου η

τιμή του R^2 να προκύψει μεγαλύτερη του 0.8, δηλαδή να υπάρχει μικρή απόκλιση από την ευθεία $y=x$.

Παρακάτω δίνεται το γράφημα που προέκυψε:



Γράφημα 33: Στατιστική ανάλυση R^2 της μοντελοποίησης των πειραμάτων εκρόφησης του χαλκού

Η τιμή του R^2 προέκυψε μεγαλύτερη από 0.9, συνεπώς η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από το MINEQL⁺ μετά από την βαθμονόμηση που έγινε, θεωρείται ικανοποιητική.

7.3. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΧΩΜΑ ΣΤΟ MINEQL

7.3.1. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ

Για την μοντελοποίηση της προσρόφησης του χαλκού, ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία με αυτήν την οποία ακολουθήθηκε κατά την μοντελοποίηση της εκρόφησης. Η επιλογή των συστατικών γίνεται ακριβώς με τον ίδιο τρόπο, και οι αντιδράσεις της επιφανειακής συμπλοκοποίησης του χαλκού στα SOH και ROH καθώς και οι αντιδράσεις επιφανειακής οξύτητας τους είναι ακριβώς ίδιες. Οι αρχικές συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τα γνωστά συστατικά διατηρήθηκαν ίδιες.

Η διαφορά στην περίπτωση της προσρόφησης έγκειται στο ότι η τιτλοδότηση δεν γίνεται με μεταβολή του pH, αφού η κάθε καμπύλη προσρόφησης γίνεται σε σταθερό pH, αλλά με μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα.

Και σε αυτήν την περίπτωση οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών και οι συντελεστές κατανομής δεν είναι επακριβώς γνωστοί. Για τον λόγο αυτό ξεκινάμε και πάλι με κάποιες αρχικές τιμές, οι οποίες στη συνέχεια θα

μεταβάλλονται έτσι ώστε να βαθμονομηθεί το μοντέλο. Συνεπώς οι παράμετροι βαθμονόμησης του μοντέλου είναι οι εξής:

- ⇒ Συγκέντρωση SOH
- ⇒ Συγκέντρωση ROH
- ⇒ Συντελεστής $k_{\text{SOH-Cu}}$
- ⇒ Συντελεστής $k_{\text{ROH-Cu}}$

Η αρχική συγκέντρωση του χαλκού στην περίπτωση αυτή είναι η μικρότερη αρχική συγκέντρωση χαλκού που προστέθηκε στο διάλυμα, την οποία αυξάνουμε με σταθερό βήμα μέχρι την μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση χαλκού που προστέθηκε στο διάλυμα. Η επιλογή αυτή γίνεται στο επόμενο βήμα, που είναι το τρέξιμο του μοντέλου. Σκοπός της επιλογής αυτής, είναι η εξαγωγή της καμπύλης προσρόφησης στην ισορροπία σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του χαλκού, σε σταθερό pH.

Στο τελικό λοιπόν στάδιο που είναι το τρέξιμο του μοντέλου επιλέγονται οι ίδιοι παράμετροι του μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης.

7.3.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.3.2.1. pH=6.5

Μετά από διαδοχικές εκτελέσεις του μοντέλου, για την επίτευξη της καλύτερης προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων από τα αποτελέσματα του μοντέλου, για pH=6.5, καταλήξαμε στις εξής τιμές των παραμέτρων βαθμονόμησης:

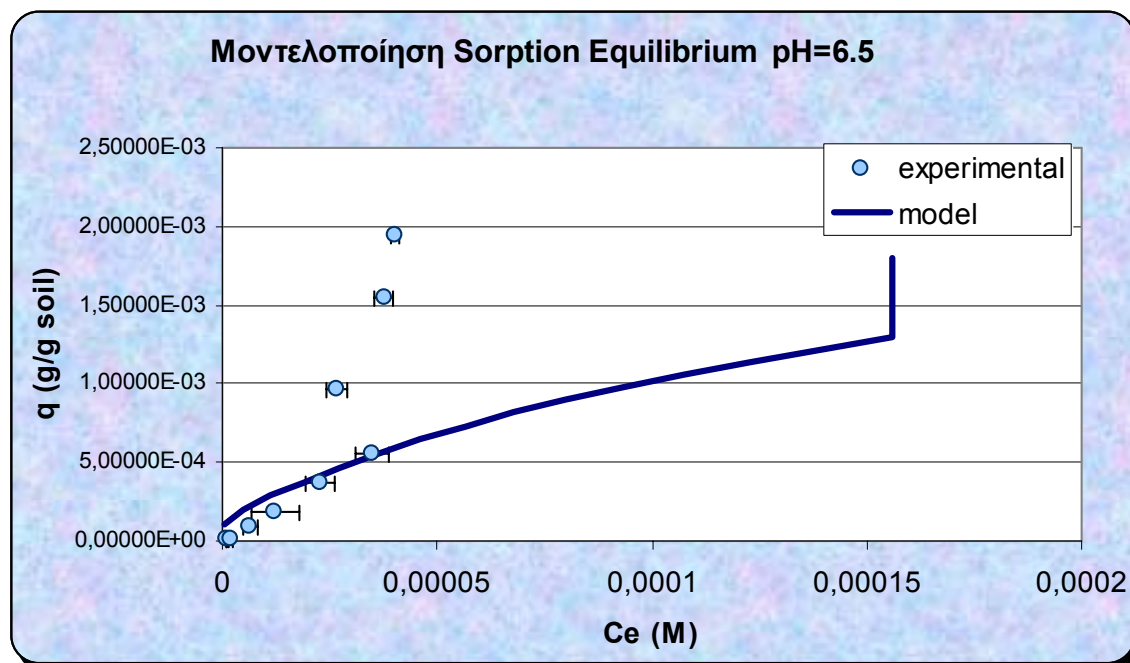
[SOH]	10^{-2}
[ROH]	$2 \cdot 10^{-3}$
$k_{\text{SOH-Cu}}$	0.9
$k_{\text{ROH-Cu}}$	-0.3

Πίνακας 22: Τελικές τιμές παραμέτρων βαθμονόμησης για τη μοντελοποίηση των πειραμάτων προσρόφησης του χαλκού (pH=6.5)

Οι τιμές των σταθερών ισορροπίας και των συγκεντρώσεων των θέσεων προσρόφησης, στην περίπτωση αυτή διαφέρουν, καθώς το χώμα είναι διαφορετικό από αυτό που χρησιμοποιήθηκε στην εκρόφηση. Εξάλλου, στην προκειμένη περίπτωση σκοπός μας είναι η προσομοίωση των συγκεκριμένων πειραματικών αποτελεσμάτων, και όχι ο προσδιορισμός των παραμέτρων του χώματος. Στη συνέχεια, για την βαθμονόμηση του μοντέλου για τα άλλα pH (7.5 & 8.5), διατηρούνται σταθερές οι τιμές των συντελεστών k , και η βαθμονόμηση γίνεται με μεταβολή των συγκεντρώσεων των θέσεων προσρόφησης.

Στο παρακάτω γράφημα φαίνονται οι τιμές της συγκέντρωσης που προέκυψαν από τα πειράματα, σε σύγκριση με τις τιμές της συγκέντρωσης που προέκυψαν από το μοντέλο. Διευκρινίζεται ότι η συγκέντρωση του

μοντέλου, αφορά την ολική διαλυτή συγκέντρωση του χαλκού (δηλαδή όλα τα είδη εκτός των στερεών και των προσροφημένων μορίων χαλκού).



Γράφημα 34: Προσομοίωση πειραματικών αποτελεσμάτων προσροφησης σε pH=6.5 από το MINEQL⁺

Παρατηρήσεις:

- ⇒ Η προσομοίωση που κάνει το MINEQL⁺, σύμφωνα με τα δεδομένα που του δόθηκαν, αφορά την προσρόφηση του χαλκού στο χώμα. Όπως λοιπόν ήταν αναμενόμενο, το μοντέλο δημιουργεί μία καμπύλη η οποία δεν συμπεριλαμβάνει την κατακρήμνιση, και δεν μπορεί να προσομοιάσει τα πειραματικά αποτελέσματα, μετά το σημείο που αυτή αρχίζει να γίνεται ο κυρίαρχος μηχανισμός. Συγκεκριμένα οι τρεις τελευταίες μετρήσεις που αφορούν τις αρχικές συγκεντρώσεις 50,80 και 100ppm, δεν μπορούν σε καμία περίπτωση να προσομοιωθούν από το μοντέλο υπό τις συνθήκες που του έχουν καθοριστεί.
- ⇒ Για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων που αφορούν την μείωση της συγκέντρωσης και άρα την φαινομενική αύξηση της προσρόφησης λόγω κατακρήμνισης, θα πρέπει να μεταβληθούν τα αρχικά δεδομένα.

7.3.2.2. pH=7,5

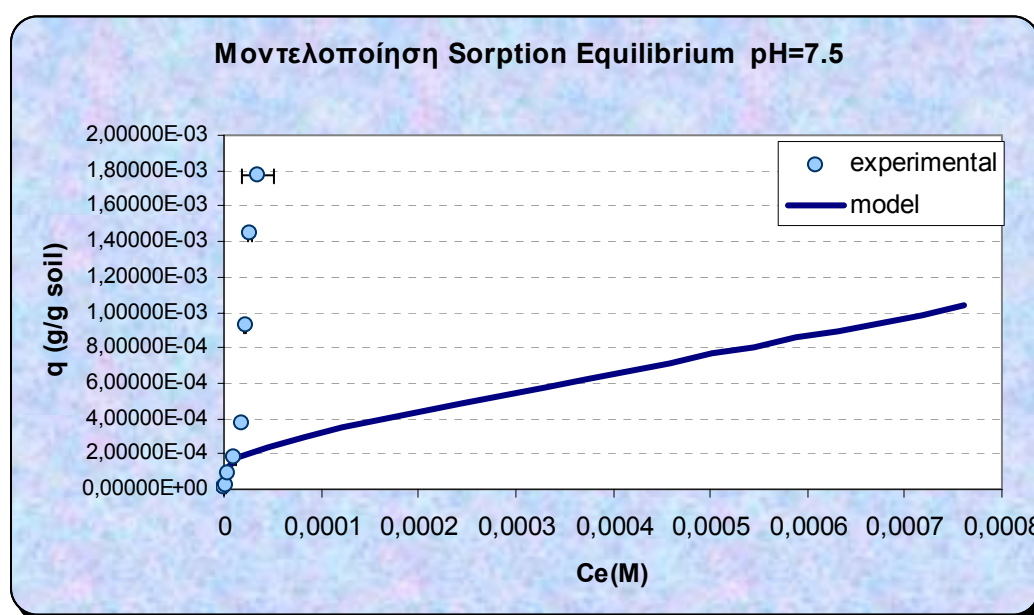
Τόσο τα δεδομένα όσο και τα αποτελέσματα για το pH=7.5 είναι παρόμοια με αυτά του pH=6.5, με την διαφορά ότι από την διαδικασία της βαθμονόμησης προκύπτουν άλλες συγκεντρώσεις SOH και ROH. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι σταθερές ισορροπίας k , διατηρήθηκαν σταθερές.

Οι τελικές τιμές των παραμέτρων βαθμονόμησης δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

[SOH]	$5 \cdot 10^{-4}$
[ROH]	$5 \cdot 10^{-4}$
$k_{\text{SOH-Cu}}$	0.9
$k_{\text{ROH-Cu}}$	-0.3

Πίνακας 23: Τελικές τιμές παραμέτρων βαθμονόμησης για τη μοντελοποίηση των πειραμάτων προσρόφησης του χαλκού (pH=7.5)

Στο παρακάτω γράφημα φαίνονται οι τιμές της συγκέντρωσης που προέκυψαν από τα πειράματα, σε σύγκριση με τις τιμές της συγκέντρωσης που προέκυψαν από το μοντέλο.



Γράφημα 35: Προσομοίωση πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης σε pH=7.5 από το MINEQL⁺

Για το παραπάνω γράφημα, ισχύουν οι ίδιες παρατηρήσεις που έγιναν και για το pH=6.5, με μοναδική διαφορά το ότι η κατακρήμνιση καθίσταται κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης του χαλκού αρκετά νωρίτερα από ότι σε χαμηλότερο pH, συνεπώς η προσομοίωση των αποτελεσμάτων είναι ακόμα χειρότερη, παρά το ότι έγινε βαθμονόμηση των αρχικών συγκεντρώσεων των οξειδίων και των οργανικών.

7.3.2.3. pH=8.5

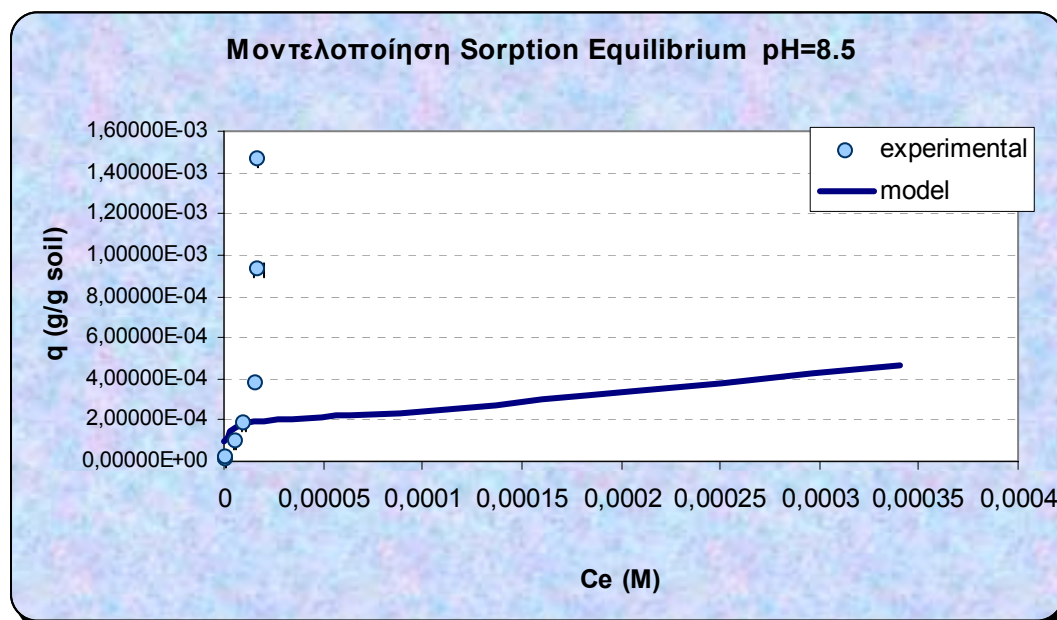
Τόσο τα δεδομένα όσο και τα αποτελέσματα για το pH=8.5 είναι παρόμοια με αυτά του pH=6.5 και του pH=7.5, με την διαφορά ότι από την διαδικασία της βαθμονόμησης προκύπτουν και πάλι άλλες συγκεντρώσεις SOH και ROH. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι σταθερές ισορροπίας k , διατηρήθηκαν σταθερές.

Οι τελικές τιμές των παραμέτρων βαθμονόμησης δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

[SOH]	$1.5 \cdot 10^{-4}$
[ROH]	$1 \cdot 10^{-5}$
$k_{\text{SOH-Cu}}$	0.9
$k_{\text{ROH-Cu}}$	-0.3

Πίνακας 24: Τελικές τιμές παραμέτρων βαθμονόμησης για τη μοντελοποίηση των πειραμάτων προσρόφησης του χαλκού (pH=8.5)

Στο παρακάτω γράφημα φαίνονται οι τιμές της συγκέντρωσης που προέκυψαν από τα πειράματα, σε σύγκριση με τις τιμές της συγκέντρωσης που προέκυψαν από το μοντέλο.



Γράφημα 36: Προσομοίωση πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης σε pH=8.5 από το MINEQL⁺

Για το παραπάνω γράφημα, ισχύουν οι ίδιες παρατηρήσεις που έγιναν και για το pH=7.5.

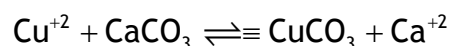
7.3.3. ΘΕΩΡΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΤΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ

Όπως προέκυψε από την παραπάνω διαδικασία της μοντελοποίησης, η προσρόφηση και κατακρήμνιση του χαλκού στο έδαφος δεν μπορεί να προσομοιωθεί από το MINEQL⁺ χωρίς αλλαγή των δεδομένων.

Σαν εναλλακτική μεθοδολογία για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων, θα εισαχθεί στο μοντέλο η επίδραση των ανθρακικών, καθώς όπως είδαμε από το πείραμα CHN που έγινε στα δείγματα, υπάρχει αρκετά σημαντικό ποσοστό ανόργανου άνθρακα (5%). Η επιρροή των ανθρακικών στην προσρόφηση του χαλκού έχει μελετηθεί από τους Madrid et al. (1992),

σύμφωνα με τους οποίους σε συστήματα παρόμοια με το εξεταζόμενο, ο χαλκός απομακρύνεται πρωταρχικά κατακρημνιζόμενος υπό την μορφή οξειδίων και με προσρόφηση στα ανθρακικά του εδάφους. Επίσης οι Paradosoulou & Rowell (1989) παρατήρησαν ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις χαλκού τα ανθρακικά δεν ήταν κορεσμένα σε χαλκό αλλά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις λάμβανε χώρα κατακρήμνιση οξειδίων του χαλκού.

Η αντίδραση του χαλκού με τα ασβεστολιθικά πετρώματα, πετρώματα δηλαδή με υψηλό ποσοστό CaCO_3 (calcite), είναι η εξής (Zachara et al., 1991):

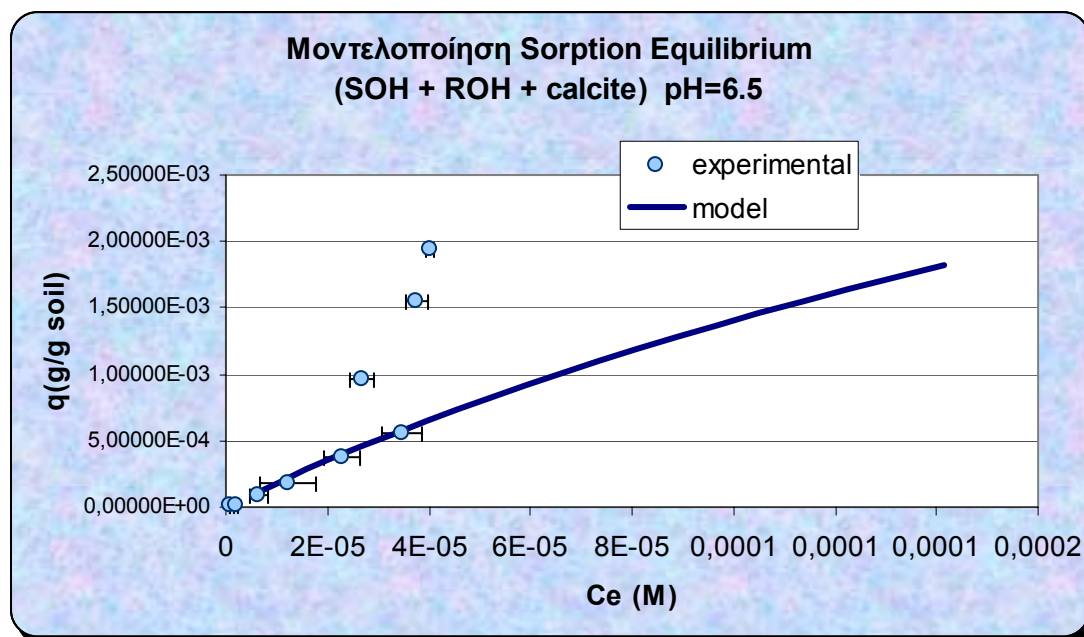


Στην προκειμένη περίπτωση ο προσροφημένος χαλκός στα ανθρακικά συμβολίζεται με $\equiv \text{CuCO}_3$. Η αντίδραση αυτή, χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με την προσρόφηση σε οξείδια του σιδήρου και σε οργανικά. Μετά από βαθμονόμηση προέκυψαν οι τιμές που δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

[SOH]	$1 \cdot 10^{-2}$
[ROH]	$4.8 \cdot 10^{-3}$
$[\text{CO}_3^{-2}]$	$1 \cdot 10^{-4}$
$K_{\text{CO}_3\text{-Cu}}$	-3.0
$k_{\text{SOH-Cu}}$	0.9
$k_{\text{ROH-Cu}}$	-0.3

Πίνακας 25: Τελικές τιμές παραμέτρων βαθμονόμησης για τη μοντελοποίηση των πειραμάτων προσρόφησης του χαλκού (pH=6.5) μετά την προσθήκη των ανθρακικών.

Η προσομοίωση που προκύπτει από το μοντέλο, με την εισαγωγή των παραπάνω δεδομένων, δίνονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Γράφημα 37: Προσομοίωση πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης σε pH=8.5 από το MineQL⁺ μετά την προσθήκη των ανθρακικών.

Από το παραπάνω γράφημα, φαίνεται ότι ούτε η προσθήκη των ανθρακικών, δεν αρκεί για την ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων, και συγκεκριμένα του τμήματος όπου η κατακρήμνιση γίνεται ο κυρίαρχος μηχανισμός. Η μόνη διαφοροποίηση που επήλθε από την προσθήκη των ανθρακικών για θέσεις προσρόφησης, σε συνδυασμό με τα οξείδια του σιδήρου και τα οργανικά, είναι ότι η προσρόφηση δεν φαίνεται να φτάνει σε steady state μετά από κάποια συγκέντρωση, δηλαδή δεν ακολουθεί το πρότυπο του Langmuir.

Το συμπέρασμα από όλες τις παραπάνω δοκιμές είναι ότι τα πειραματικά αποτελέσματα δεν ακολουθούν το Triple Layer Model, και θα πρέπει να βρεθεί κάποιος άλλος τρόπος μοντελοποίησης.

7.4. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ BET

7.4.1. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ

Από την προσπάθεια που έγινε μέχρι το σημείο αυτό για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με κάποιο από τα κλασσικά μοντέλα της προσρόφησης ή της επιφανειακής συμπλοκοποίησης (Freundlich, Langmuir, TLM), διαπιστώθηκε ότι κανένα από αυτά δεν έχει την δυνατότητα να περιγράψει την μεταβολή της συγκέντρωσης στο υδατικό διάλυμα, μετά το σημείο όπου η επιφανειακή κατακρήμνιση γίνεται ο κυρίαρχος μηχανισμός.

Το πρόβλημα αυτό της εξασφάλισης συνέχειας μεταξύ επιφανειακής συμπλοκοποίησης και επιφανειακής κατακρήμνισης, είχαν αντιμετωπίσει με την δημιουργία ενός μοντέλου επιφανειακής κατακρήμνισης οι Farley et al (1985). Σε πολλές ακόμα περιπτώσεις είχε παρατηρηθεί ότι αφού οι ισόθερμες προσρόφησης έδειχναν ότι η επιφάνεια προσρόφησης έφτανε σε κορεσμό, εκδηλωνόταν αυξημένη προσρόφηση σε μεγάλες συγκεντρώσεις ισορροπίας (McBride, 1980; Jurinak & Bauer, 1956). Ο McBride (1979) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η αυξημένη απομάκρυνση δεν ήταν δυνατόν να οφείλεται σε προσρόφηση, καθώς μετά από μέτρηση διαπίστωσε ότι η απομάκρυνση του Mn^{+2} από το διάλυμα ήταν μεγαλύτερη από αυτήν που θα δικαιολογούσε ο αριθμός θέσεων προσρόφησης του καλσίτη στον οποίο μελετήθηκε η διεργασία. Με περαιτέρω αναλύσεις, βρέθηκε ότι όντως η απομάκρυνση δεν οφειλόταν σε προσρόφηση αλλά σε κατακρήμνιση του $MnCO_3$ στην επιφάνεια του καλσίτη.

Τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας φαίνεται να συμφωνούν με την βιβλιογραφία καθώς αυτά δεν υποδεικνύουν κορεσμό στην πυκνότητα προσρόφησης θεωρώντας μονοστρωματική κάλυψη αλλά δείχνουν συνεχιζόμενη αύξηση. Για την ερμηνεία της συμπεριφοράς αυτή οι Farley et al. (1985), θεώρησαν ότι η προσομοίωση θα μπορούσε να γίνει καλύτερα αν υπήρχε μία λογική συνέχεια μεταξύ των αντιδράσεων της προσρόφησης και της κατακρήμνισης. Με την λογική αυτή πρότειναν ένα μοντέλο που ουσιαστικά είναι παρόμοιο με την ισόθερμη BET. Η ισόθερμη BET όπως έχει αναφερθεί και στο αντίστοιχο κεφάλαιο, θεωρεί κάλυψη της επιφάνειας προσρόφησης σε παραπάνω από ένα στρώμα. Όσο αφορά την κάλυψη της κατακρήμνισης, η αντιστοιχία που υπάρχει με την ισόθερμη BET που περιγράφει την προσρόφηση αερίων σε πορώδη μέσα, είναι η

συμπύκνωση του αερίου, που μειώνει την συγκέντρωσή του με μεγαλύτερο ρυθμό από ότι η προσρόφηση αυτή καθεαυτή, και με διαφορετικό μηχανισμό.

Βάσει της παραπάνω λογικής, αναπτύχθηκε ένα μοντέλο από τους Comans and Middelburg (1987), το οποίο εξασφαλίζει την συνέχεια μεταξύ των δύο διεργασιών, βασισμένο στο μοντέλο που ανέπτυξαν οι Farley et al (1985) για την επιφανειακή κατακρήμνιση. Σύμφωνα με αυτό, όταν ένα κατιόν προσροφάται στην επιφάνεια ενός ανθρακικού ορυκτού, δημιουργείται μία δεύτερη επιφάνεια ανθρακικών η οποία επιτρέπει περαιτέρω μεταφορά τόσο των προσροφούμενων κατιόντων όσο και των ήδη προσροφημένων κατιόντων στο ορυκτό στην στερεά φάση. Συνεπώς, επιπλέον της μονοστρωματικής προσρόφησης, το μοντέλο επιτρέπει την δημιουργία μίας επιφανειακής φάσης της οποίας η σύσταση περιγράφεται από ένα στερεό διάλυμα το οποίο έχει σαν ακραία μέλη το ασβεστολιθικό ορυκτό που λειτουργεί σαν προσροφητής και ένα ανθρακικό κατακρήμνισμα του προσροφούμενου κατιόντος. Στην μαθηματική περιγραφή του μοντέλου για την έννοια της επιφανειακής κατακρήμνισης στην διεπιφάνεια ανθρακικών νερού, τα μέταλλα αντιμετωπίζονται σαν είδη της επιφανείας, ενώ τα μέταλλα που δεν βρίσκονται σε απευθείας επαφή με το διάλυμα, αλλά είναι διαχωρισμένα από το προσροφημένη μονοστρωματική κάλυψη, αντιμετωπίζονται σαν στερεά είδη. Οι αντιδράσεις της επιφανειακής κατακρήμνισης για την προσρόφηση των μετάλλων σε ανθρακικό ασβέστιο δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Προσρόφηση του Cu^{+2} στον $\text{CaCO}_3(\text{s})$
$= \text{CaCO}_3^0 + \text{Cu}^{+2} + \text{HCO}_3^- \xrightleftharpoons{K_{\text{ads}}} \text{CaCO}_{3(\text{s})} + = \text{CuCO}_3^0 + \text{H}^+$
Κατακρήμνιση του Cu^{+2}
$= \text{CuCO}_3^0 + \text{Cu}^{+2} + \text{HCO}_3^- \xrightleftharpoons{1/K_{\text{sp}(\text{Cu})}} \text{CuCO}_{3(\text{s})} + = \text{CuCO}_3^0 + \text{H}^+$
Προσρόφηση του Ca^{+2} στο $\text{CuCO}_{3(\text{s})}$
$= \text{CuCO}_3^0 + \text{Ca}^{+2} + \text{HCO}_3^- \xrightleftharpoons{K'_{\text{ads}}} \text{CuCO}_{3(\text{s})} + = \text{CaCO}_3^0 + \text{H}^+$
Κατακρήμνιση του Ca^{+2}
$= \text{CaCO}_3^0 + \text{Ca}^{+2} + \text{HCO}_3^- \xrightleftharpoons{1/K_{\text{sp}(\text{Ca})}} \text{CaCO}_{3(\text{s})} + = \text{CaCO}_3^0 + \text{H}^+$

Πίνακας 26: Αντιδράσεις επιφανειακής κατακρήμνισης - μοντέλο Faley et al (1985)

Με σταθερές ισορροπίας αντιστοίχως:

Προσρόφηση του Cu^{+2} στον $\text{CaCO}_3(\text{s})$
$K_{\text{ads}} = \frac{[=\text{CaCO}_3^0][\text{Cu}^{+2}][\text{HCO}_3^-]}{[=\text{CuCO}_3^0]\{\text{H}^+\}}$

Κατακρήμνιση του Cu^{+2}	
$\frac{1}{K_{\text{sp}(\text{Cu})}} = \frac{[\text{CuCO}_3^0][\text{Cu}^{+2}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CuCO}_3^0]\{\text{H}^+\}}$	
Προσρόφηση του Ca^{+2} στο $\text{CuCO}_{3(s)}$	
$K'_{\text{ads}} = \frac{[\text{CuCO}_3^0][\text{Ca}^{+2}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CaCO}_3^0]\{\text{H}^+\}}$	
Κατακρήμνιση του Ca^{+2}	
$\frac{1}{K_{\text{sp}(\text{Ca})}} = \frac{[\text{CaCO}_3^0][\text{Ca}^{+2}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CaCO}_3^0]\{\text{H}^+\}}$	

Με συνδυασμό των παραπάνω εξισώσεων προκύπτει:

$$K'_{\text{ads}} = \frac{1}{K_{\text{spCu}} K_{\text{spCa}} K_{\text{ads}}}$$

Τα ισοζύγια μάζας που προκύπτουν από τις παραπάνω αντιδράσεις είναι τα εξής:

$$\text{TOTCu} = [\text{Cu}^{+2}] + [\text{CuCO}_3^0] + [\text{CuCO}_{3(s)}] \text{ ολική συγκέντρωση χαλκού}$$

$$\text{TOTCa} = [\text{Ca}^{+2}] + [\text{CaCO}_3^0] + [\text{CaCO}_{3(s)}] \text{ ολική συγκέντρωση ασβεστίου}$$

$$S_T = [\text{CaCO}_3^0] + [\text{CuCO}_3^0] \text{ ολική συγκέντρωση θέσεων προσρόφησης}$$

Για συγκεκριμένη τιμή του pH, οπότε $\{\text{H}^+\} = 10^{-\text{pH}}$, η επίλυση του παραπάνω συστήματος εφτά εξισώσεων δίνει την προσρόφηση συναρτήσει των παραπάνω μεταβλητών (Farley et al., 1985):

$$q_{\text{Cu}} = \frac{(B-1)[\text{Cu}^{+2}] \left[\frac{S_T}{\text{TOTCa}} \left(1 - \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]_s} \right) + \left(\frac{1}{B-1} + \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]_s} \right) \right]}{\left([\text{Cu}^{+2}]_s - [\text{Cu}^{+2}] \right) \left[1 + (B-1) \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]_s} \right]} - \frac{[\text{Ca}^{+2}]_s [\text{Cu}^{+2}]}{\text{TOTCa} [\text{Cu}^{+2}]_s}$$

όπου

$$B = K_{\text{ads}} K_{\text{spCu}}$$

$$[\text{Cu}^{+2}]_s = \frac{K_{\text{spCu}} \{\text{H}^+\}}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{\text{spCu}} \{\text{H}^+\}^2}{K_1 K_H P_{\text{CO}_2}}$$

$$[\text{Ca}^{+2}]_s = \frac{K_{\text{spCa}} \{\text{H}^+\}}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{\text{spCa}} \{\text{H}^+\}^2}{K_1 K_H P_{\text{CO}_2}}$$

όπου

K_1 η πρώτη σταθερά ισορροπίας του ανθρακικού συστήματος

K_H η σταθερά ισορροπίας του νόμου του Henry

P_{CO_2} η μερική πίεση του CO_2 .

Η τελική εξίσωση της προσρόφησης που προκύπτει είναι της μορφής της ισόθερμης BET:

$$q = \frac{BC_{eq}b}{(C_s - C_{eq}) \left(1 + (B-1) \left(\frac{C_{eq}}{C_s} \right) \right)}$$

Η μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων με βάση την ισόθερμη BET, έγινε σε δύο βήματα. Λόγω του ότι η εξίσωση έχει τρεις άγνωστες σταθερές παραμέτρους, το πρώτο βήμα είναι η βελτιστοποίηση της τιμής της συγκέντρωσης κορεσμού C_s ώστε να επιτυγχάνεται η καλύτερη δυνατή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από μία ευθεία γραμμή. Η βελτιστοποίηση αυτή γίνεται βάσει του R^2 (optimum $R^2=1$).

Υπενθυμίζεται η γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμης BET:

$$\frac{C_{eq}}{(C_s - C_{eq})q} = \frac{1}{Bb} + \left(\frac{B-1}{Bb} \right) \left(\frac{C_{eq}}{C_s} \right)$$

συνεπώς το γράφημα το οποίο κατασκευάζεται είναι το $\frac{C_e}{(C_s - C_e)q}$

συναρτήσει του $\frac{C_e}{C_s}$.

Στη συνέχεια, με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, υπολογίζονται οι σταθερές B και b .

$$\left. \begin{aligned} \text{Κλίση} = K &= \frac{B-1}{Bb} \\ \text{Intercept} = I &= \frac{1}{Bb} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} B &= \frac{K}{I} + 1 \\ I &= \frac{1}{Bb} \end{aligned} \right\}$$

Ακολουθεί συσχέτιση των τριών αυτών σταθερών με την μεταβολή του pH.

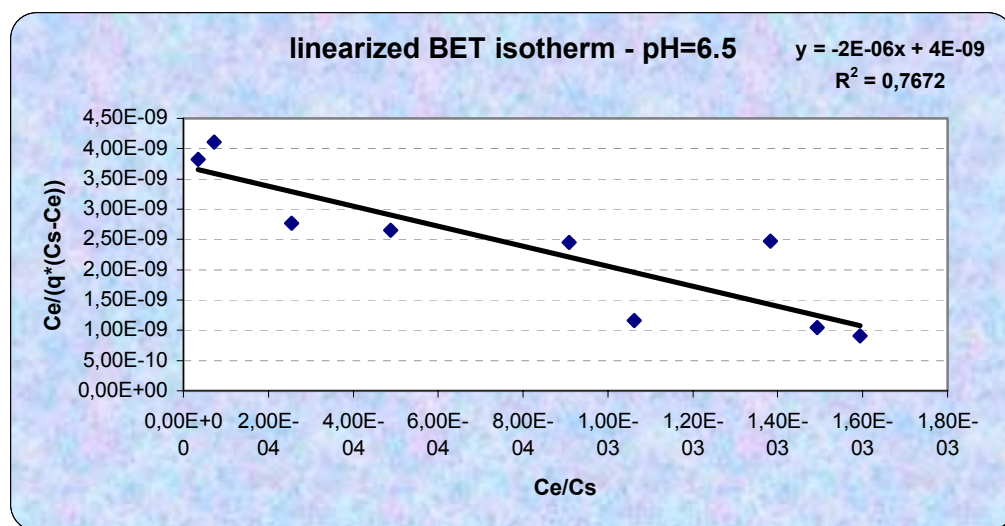
7.4.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Μετά από την καλύτερη δυνατή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμης BET, βάσει του μεγίστου R^2 με την μεταβολή της συγκέντρωσης C_s , καταλήξαμε στα εξής αποτελέσματα:

A. pH=6.5

C_s (ppb)	1600000
-------------	---------

Η γραφική παράσταση του $\frac{C_e}{(C_s - C_e)q}$ συναρτήσει του $\frac{C_e}{C_s}$ είναι η εξής:



Γράφημα 38: Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμης BET για pH=6,5

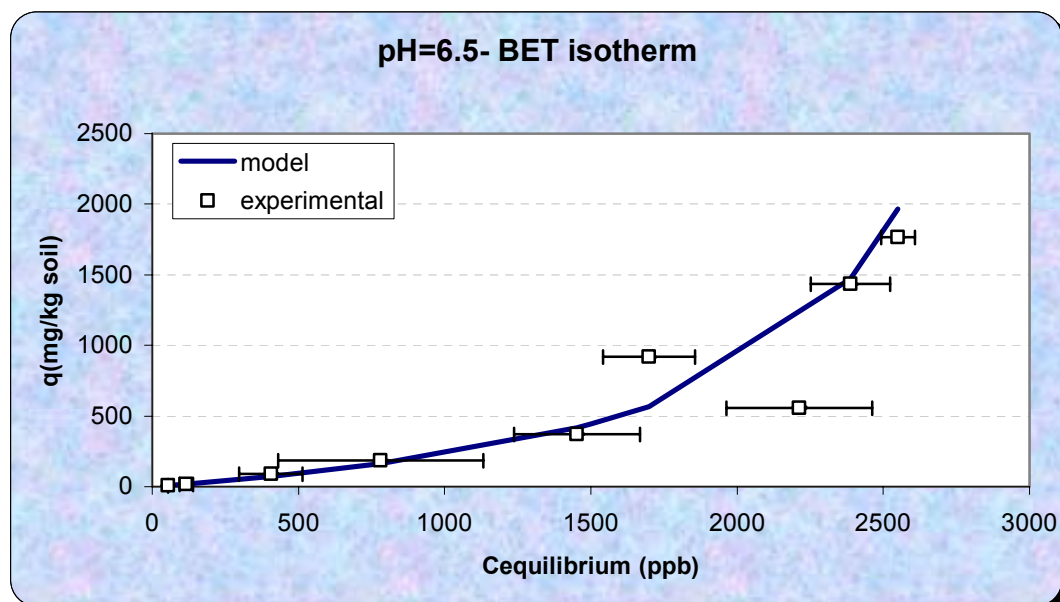
Οι τιμές των σταθερών B και b που προκύπτουν από την ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι:

B	-499
b	-501002

Συνεπώς η ισόθερμη BET για pH=6.5 θα είναι:

$$q = \frac{2,5 \cdot 10^8 C_{eq}}{(1,6 \cdot 10^6 - C_{eq}) \left(1 - 500 \left(\frac{C_{eq}}{1,6 \cdot 10^6} \right) \right)}$$

Στο παρακάτω γράφημα, δίνεται η μορφή της ισόθερμης της εξίσωσης, και τα πειραματικά δεδομένα:



Γράφημα 39: Ισόθερμη BET για pH=6,5

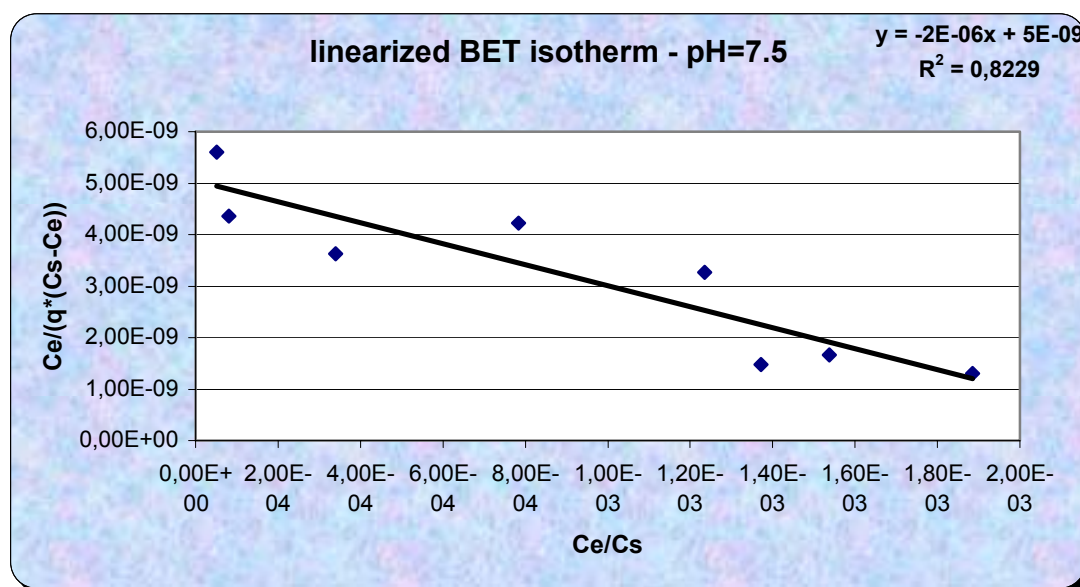
Παρατηρούμε ότι η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων είναι αρκετά ικανοποιητική, παρά το γεγονός ότι κατά την γραμμικοποίηση το R^2 δεν ήταν

μεγαλύτερο του 0.9, όπως απαιτείται για την ικανοποίηση των στατιστικών προδιαγραφών για μία καλά γραμμικοποιημένη αλληλουχία τιμών.

B. $pH=7.5$

C_s (ppb) 900000

Η γραφική παράσταση του $\frac{C_e}{(C_s - C_e)q}$ συναρτήσει του $\frac{C_e}{C_s}$ είναι η εξής:



Γράφημα 40: Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμης BET για $pH=7,5$

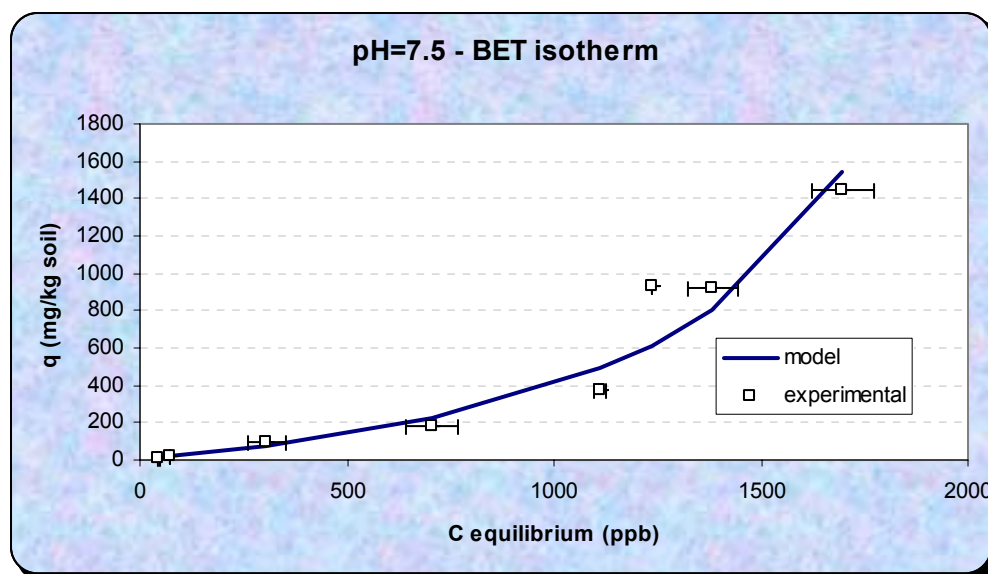
Οι τιμές των σταθερών B και b που προκύπτουν από την ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι:

B -399
b -501253

Συνεπώς η ισόθερμη BET για $pH=6.5$ θα είναι:

$$q = \frac{2 \cdot 10^8 C_{eq}}{(9 \cdot 10^5 - C_{eq}) \left(1 - 400 \left(\frac{C_{eq}}{9 \cdot 10^5} \right) \right)}$$

Στο παρακάτω γράφημα, δίνεται η μορφή της ισόθερμης της εξίσωσης, και τα πειραματικά δεδομένα:



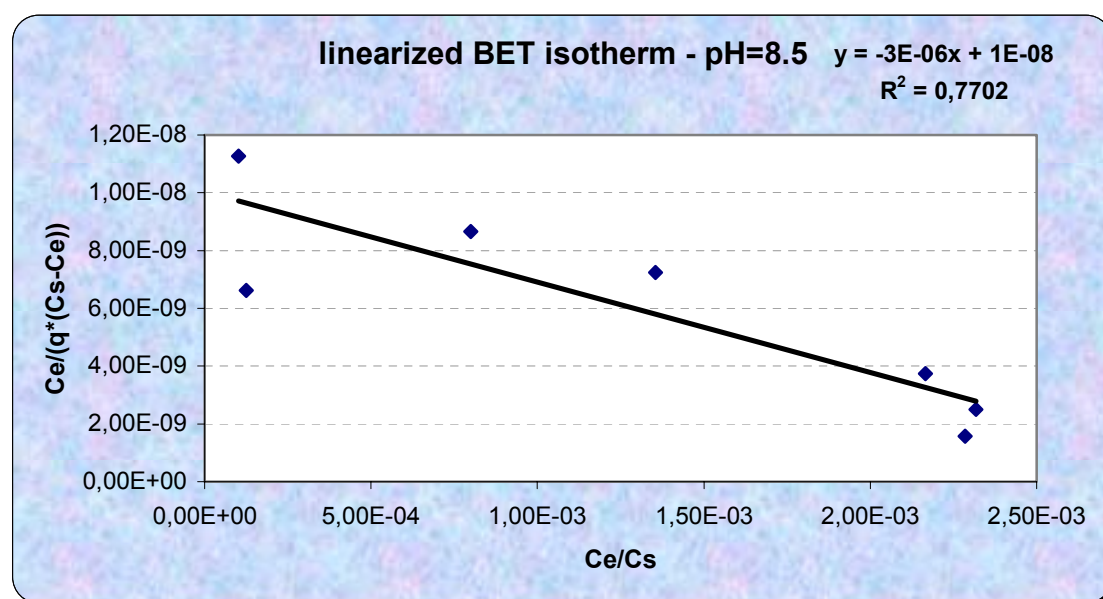
Γράφημα 41: Ισόθερμη BET για pH=7,5

Παρατηρούμε ότι η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων και για pH=7.5 είναι αρκετά ικανοποιητική.

C. pH=8.5

C_s (ppb) 480000

Η γραφική παράσταση του $\frac{C_e}{(C_s - C_e)q}$ συναρτήσει του $\frac{C_e}{C_s}$ είναι η εξής:



Γράφημα 42: Γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμης BET για pH=8,5

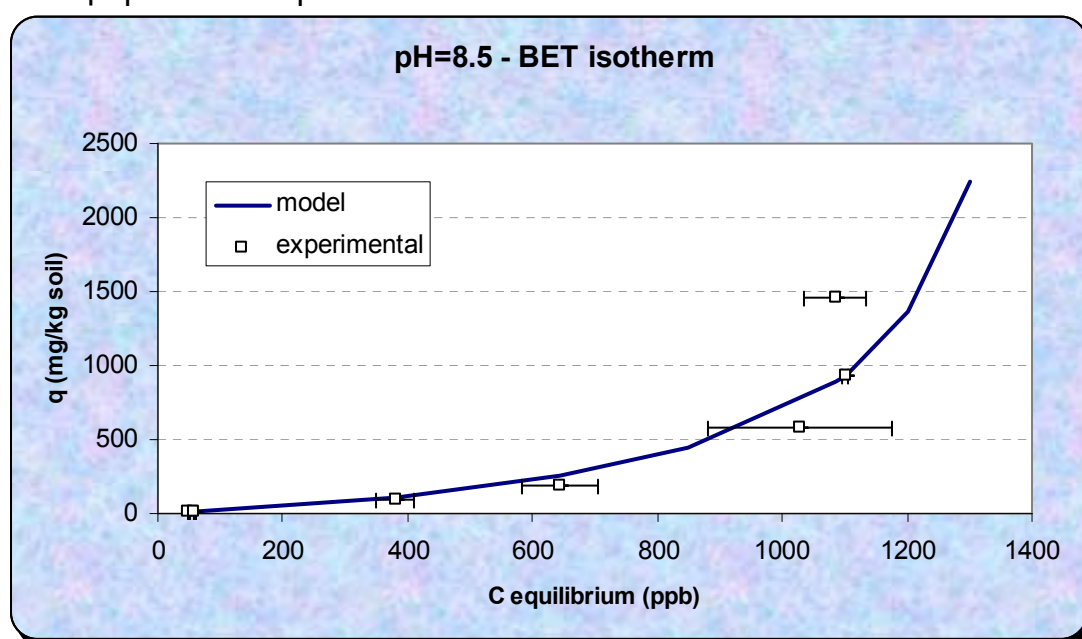
Οι τιμές των σταθερών B και b που προκύπτουν από την ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι:

B	-299
b	-334448

Συνεπώς η ισόθερμη BET για pH=8.5 θα είναι:

$$q = \frac{10^8 \cdot C_{eq}}{(4.8 \cdot 10^5 - C_{eq}) \left(1 - 300 \left(\frac{C_{eq}}{4.8 \cdot 10^5} \right) \right)}$$

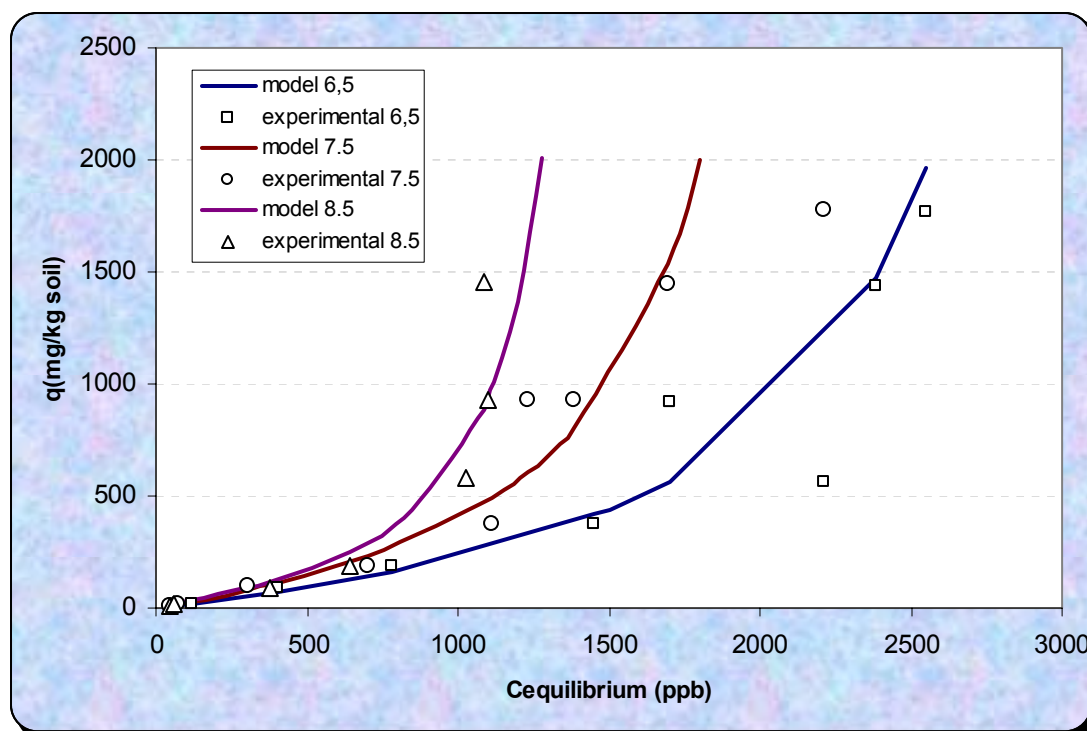
Στο παρακάτω γράφημα, δίνεται η μορφή της ισόθερμης της εξίσωσης, και τα πειραματικά δεδομένα:



Γράφημα 43: Ισόθερμη BET για pH=8,5

Παρατηρούμε ότι η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων και για pH=8.5 είναι αρκετά ικανοποιητική.

Παρακάτω παρατίθεται το συγκεντρωτικό γράφημα των ισόθερμων προσρόφησης και των πειραματικών δεδομένων:

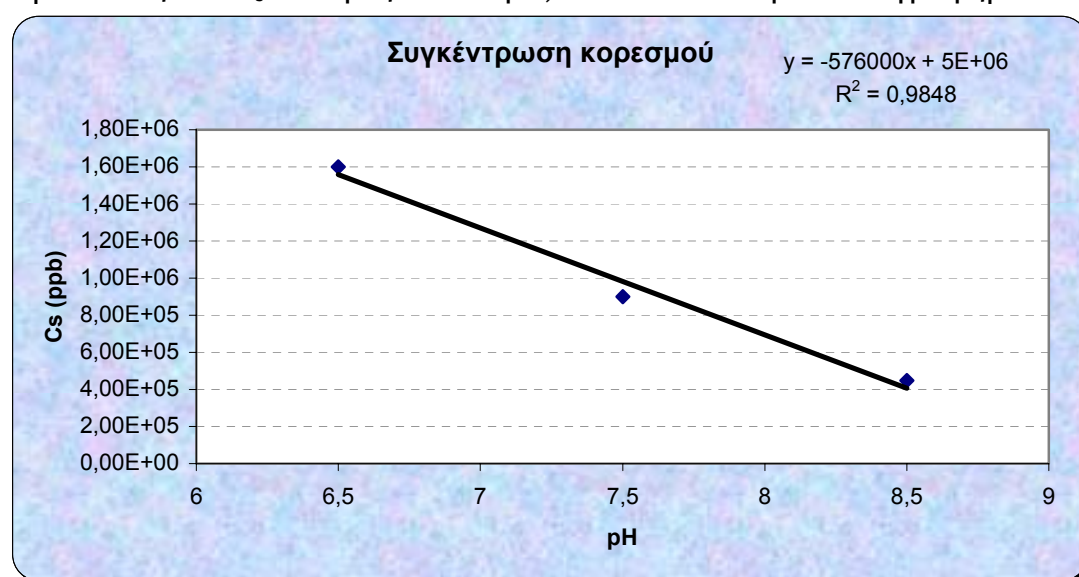


Γράφημα 44: Συγκεντρωτικές ισόθερμες BET για pH=6.5, 7.5 και 8.5.

D. Συσχέτιση σταθερών C_s , B , b με pH

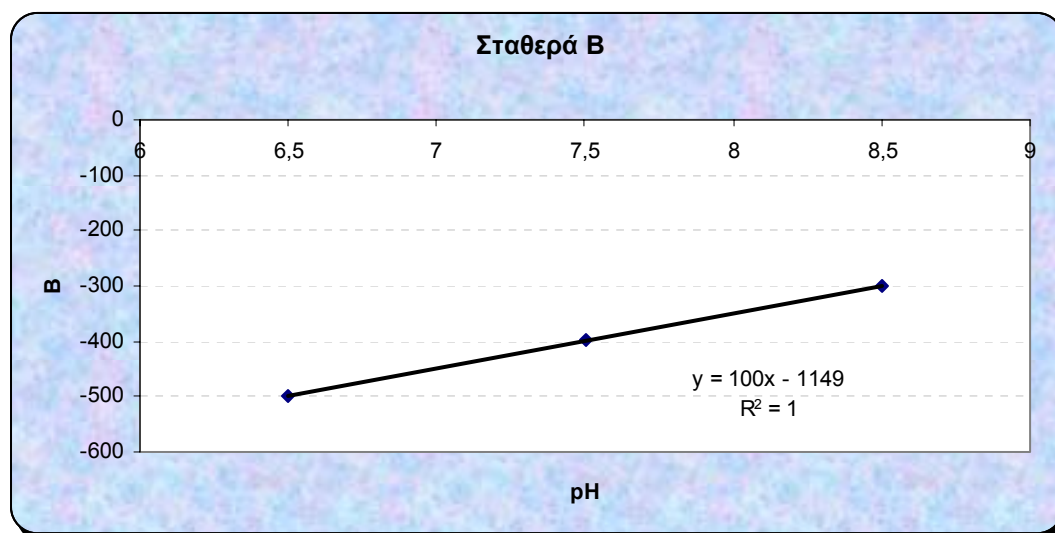
Από τα παραπάνω γραφήματα, επιβεβαιώνεται ότι η ισόθερμη BET είναι η κατάλληλη για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων της προσρόφησης του χαλκού. Στη συνέχεια θα ελέγξουμε αν υπάρχει γραμμική ή μη συσχέτιση των τιμών των σταθερών C_s , B , b με το pH.

Η μεταβολή του C_s συναρτήσει του pH, δίνεται στο παρακάτω γράφημα:



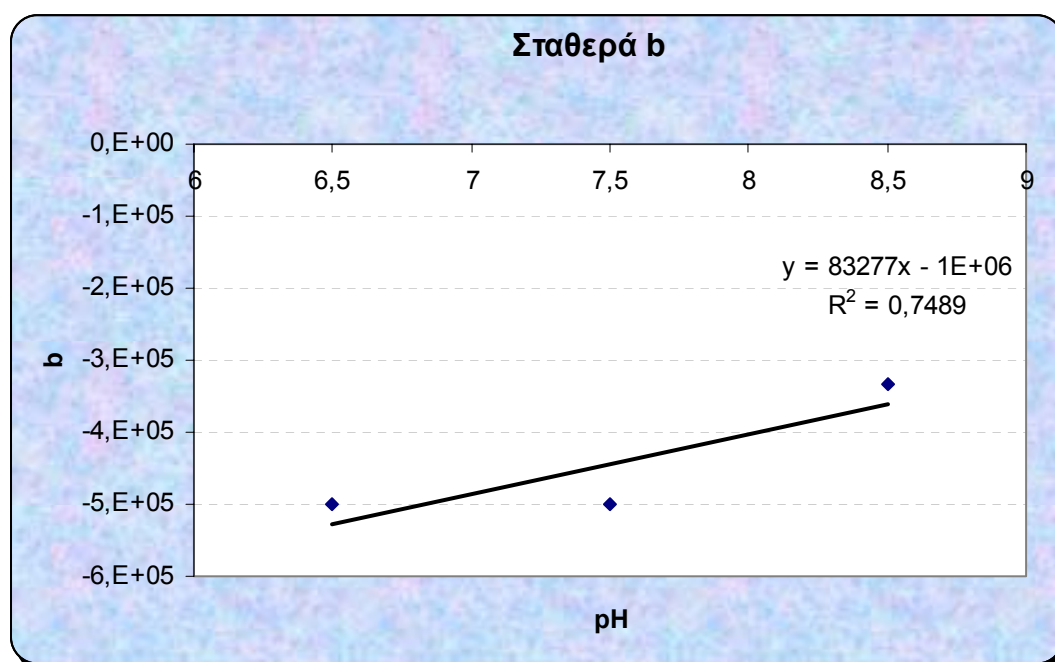
Γράφημα 45: Μεταβολή της συγκέντρωσης κορεσμού C_s (BET isotherm) συναρτήσει του pH

Η μεταβολή του B συναρτήσει του pH, δίνεται στο παρακάτω γράφημα:



Γράφημα 46: Μεταβολή της σταθεράς B (BET isotherm) συναρτήσει του pH

Η μεταβολή του b συναρτήσει του pH, δίνεται στο παρακάτω γράφημα:



Γράφημα 47: Μεταβολή της σταθεράς b (BET isotherm) συναρτήσει του pH

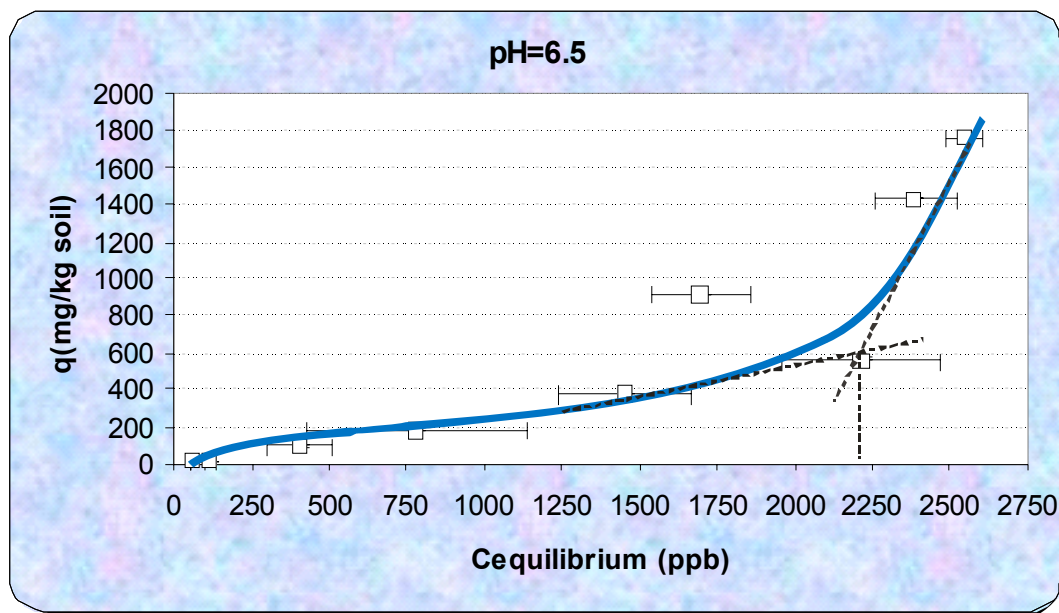
Από τα παραπάνω γραφήματα παρατηρούμε ότι τόσο η συγκέντρωση Cs όσο και η σταθερά B, παρουσιάζουν απόλυτα γραμμική συμπεριφορά συναρτήσει του pH. Η σταθερά b αντιθέτως δεν έχει καλή γραμμική συσχέτιση με το pH. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση κορεσμού παρουσιάζει φθίνουσα γραμμική συσχέτιση με το pH, γεγονός που ήταν αναμενόμενο καθώς όσο μεγαλύτερο είναι το pH, τόσο μεγαλύτερη προσρόφηση έχουμε, συνεπώς η μέγιστη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα μειώνεται.

7.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΖΟΜΕΝΩΝ ΕΙΔΩΝ

Σαν τελικό στάδιο της ερμηνείας των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα που έγιναν στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας, θα γίνει ο προσδιορισμός της αιτίας της απόκλισης των πειραματικών αποτελεσμάτων από την αναμενόμενη μορφή της ισόθερμης Freundlich. Όπως έχει αναφερθεί πολλάκις, η απόκλιση αυτή οφείλεται στην απομάκρυνση του χαλκού ως κατακρήμνισμα (precipitate) μετά από αντίδραση με τα συστατικά του διαλύματος.

Στην παράγραφο αυτή, θα γίνει μια προσπάθεια προσδιορισμού των συστατικών αυτών του διαλύματος με τα οποία ο χαλκός κατακρήμνιστηκε με άμεσο αποτέλεσμα την ταχεία απομάκρυνσή του από την υδατική φάση του διαλύματος και την φαινομενική αύξηση της προσρόφησης.

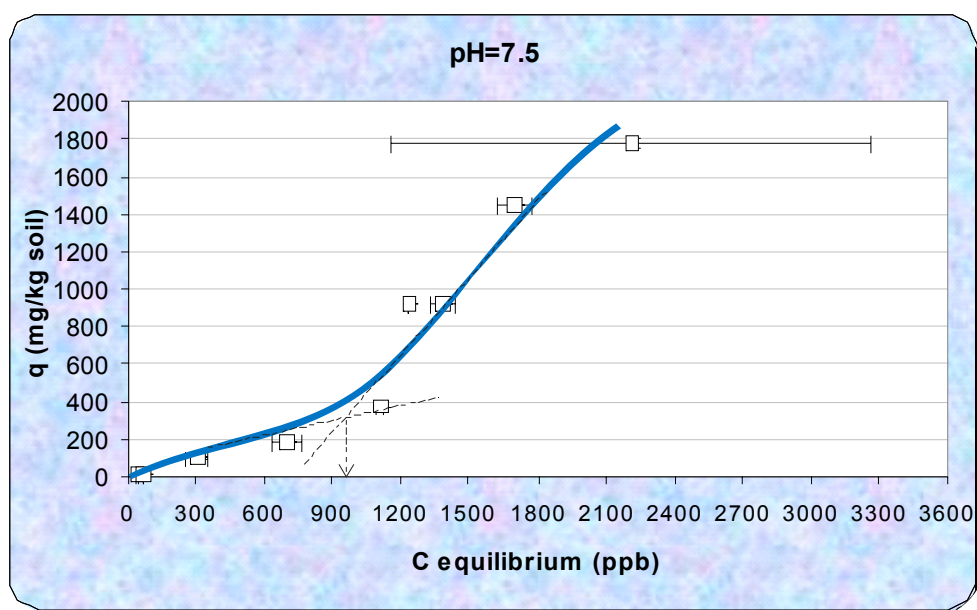
Αρχικά, θα βρούμε για κάθε pH την συγκέντρωση του χαλκού, στο σημείο που αλλάζει η κυρτότητα της καλύτερης δυνατής καμπύλης προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (inflexion point). Το σημείο αυτό είναι η συγκέντρωση μετά την οποία η κατακρήμνιση αρχίζει να γίνεται ο κυρίαρχος μηχανισμός.



Γράφημα 48: Γραφική προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων και εύρεση του σημείου αλλαγής κυρτότητας της καμπύλης - pH=6.5

Η συγκέντρωση στην οποία μεταβάλλεται η κυρτότητα για το pH=6,5 είναι

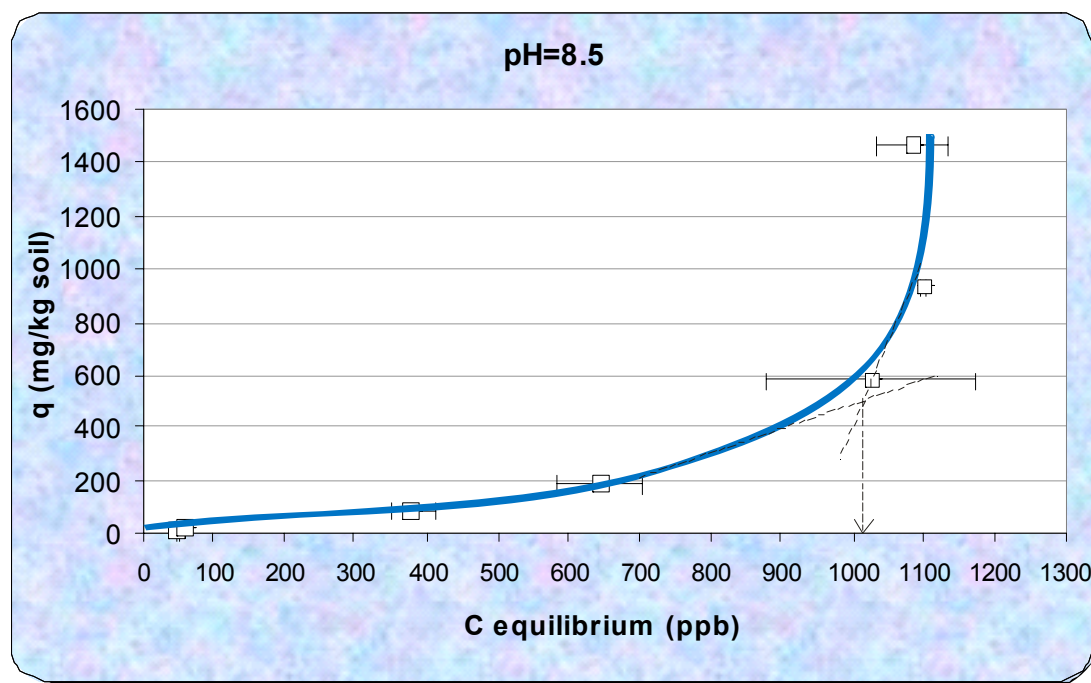
$$C_{ip(6.5)} = 2220 \text{ ppb} \quad \text{ή} \quad C_{ip(6.5)} = \frac{2220 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}}{63.546 \frac{\mu\text{g}}{\mu\text{mol}}} = 34.93 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$



Γράφημα 49: Γραφική προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων και εύρεση του σημείου αλλαγής κυρτότητας της καμπύλης - pH=7.5

Η συγκέντρωση στην οποία μεταβάλλεται η κυρτότητα για το pH=7,5 είναι

$$C_{ip(7.5)} = 980 \text{ ppb} \quad \text{ή} \quad C_{ip(7.5)} = \frac{980 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}}{63.546 \frac{\mu\text{g}}{\mu\text{mol}}} = 15.42 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$



Γράφημα 50: Γραφική προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων και εύρεση του σημείου αλλαγής κυρτότητας της καμπύλης - pH=8.5

Η συγκέντρωση στην οποία μεταβάλλεται η κυρτότητα για το pH=8,5 είναι

$$C_{ip(8.5)} = 1010 \text{ ppb} \text{ ή } C_{ip(8.5)} = \frac{1010 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}}{63.546 \frac{\mu\text{g}}{\mu\text{mol}}} = 15.89 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Στη συνέχεια, αφού τοποθετήσουμε σε ένα διάγραμμα pC-pH τις παραπάνω συγκεντρώσεις για τα αντίστοιχα pH, και τις ευθείες που αντιπροσωπεύουν τα κυρίως σχηματιζόμενα στερεά, θα δούμε ποια από αυτά τα στερεά είναι που επηρεάζουν το σύστημα στην συγκεκριμένη περίπτωση.

Θα ξεκινήσουμε με την υπόθεση ότι η κατακρήμνιση του $\text{Cu}(\text{OH})_2$ είναι που προκαλεί την μείωση της συγκέντρωσης. Η αντίδραση της κατακρήμνισης θα είναι:



Για την δημιουργία της ευθείας του λογαριθμικού διαγράμματος, η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$K_{sp} = [\text{Cu}^{+2}][\text{OH}^-]^2$$

$$\log K_{sp} = \log [\text{Cu}^{+2}] + 2\log [\text{OH}^-]$$

$$\log K_{sp} = -\text{pC} + 2\log 10^{-14} + 2\log [\text{H}^+]$$

$$\log K_{sp} = -\text{pC} - 28 + 2\text{pH}$$

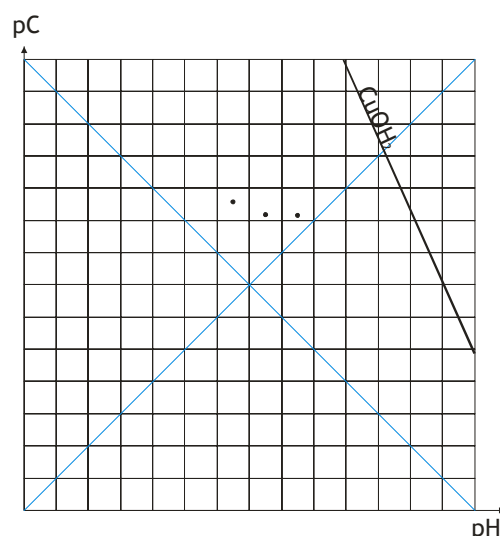
$$\text{pC} = 2\text{pH} - 19.326^{**}$$

** $\log K_{sp} = -8.674$ Πηγή: Θερμοδυναμική βάση MineQL+

Τα αντίστοιχα pC, των συγκεντρώσεων που υπολογίστηκαν για τα τρία pH θα είναι:

pH	6.5	7.5	8.5
pC	4.46	4.81	4.79

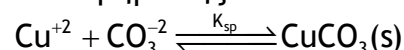
Το λογαριθμικό διάγραμμα έχει την εξής μορφή:



Γράφημα 51: Λογαριθμικό διάγραμμα pC-pH αντίδρασης σχηματισμού $\text{CuOH}_{2(\text{s})}$

Παρατηρούμε από το παραπάνω λογαριθμικό διάγραμμα, ότι συγκέντρωση του χαλκού σύμφωνα με την αντίδραση της κατακρήμνισης του CuOH_2 σε καμία περίπτωση δεν πλησιάζει τα πειραματικά δεδομένα. Συνεπώς, η κατακρήμνιση κάποιου άλλου στερεού είναι που έλαβε χώρα κατά την διεξαγωγή του πειράματος.

Η δεύτερη υπόθεση που θα κάνουμε, είναι ότι η κατακρήμνιση του CuCO_3 είναι που προκαλεί την μείωση της συγκέντρωσης. Η αντίδραση της κατακρήμνισης θα είναι:



Η σταθερά ισορροπίας θα δίνεται από την σχέση:

$$K_{sp} = [\text{Cu}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}]$$

Για την δημιουργία της ευθείας του λογαριθμικού διαγράμματος, η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$K_{sp} = [\text{Cu}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}]$$

$$\log K_{sp} = \log [\text{Cu}^{+2}] + \log [\text{CO}_3^{-2}]$$

Για την δημιουργία της ευθείας του λογαριθμικού διαγράμματος, θα πρέπει να γνωρίζουμε την συγκέντρωση των ανθρακικών, που όμως δεν είναι γνωστή. Συνεπώς, θα προχωρήσουμε με την αντίστροφη μέθοδο, υποθέτοντας ότι όντως η κατακρήμνιση του CuCO_3 είναι που λαμβάνει χώρα, σε οριακό επίπεδο. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση του χαλκού θα είναι περίπου $[\text{Cu}^{+2}] = 10^{-4.8} \Rightarrow \text{pC} = 4.8$. Αντικαθιστώντας προκύπτει:

$$11.5 = -\text{pC} + \log [\text{CO}_3^{-2}]$$

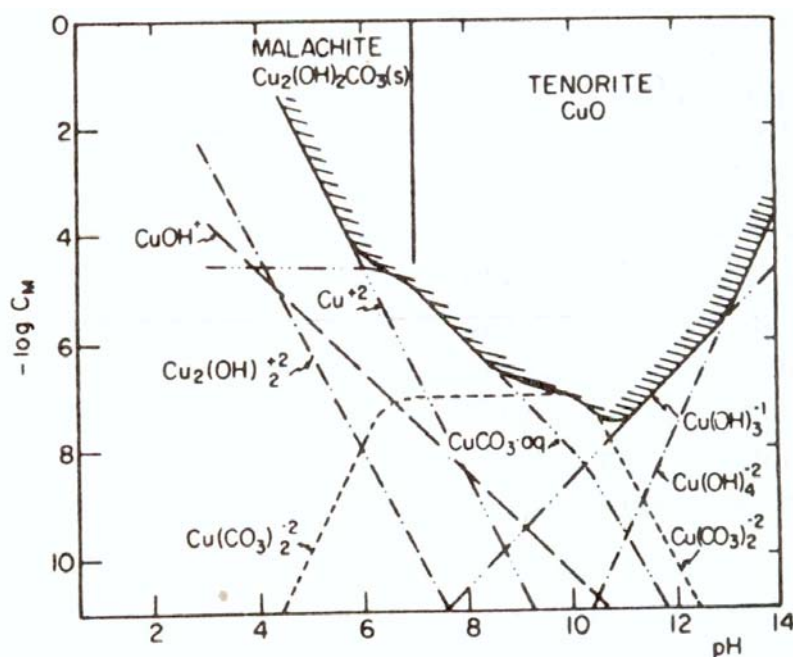
$$\log [\text{CO}_3^{-2}] = 11.5 + 4.8 = 16.3$$

$$[\text{CO}_3^{-2}] = 10^{16.3} \text{ M}$$

** $\log K_{sp} = 11,5$ Πηγή: Θερμοδυναμική Βάση MineQL+

Η συγκέντρωση των ανθρακικών που προκύπτει είναι εξωπραγματικά μεγάλη για να είναι πραγματική. Συνεπώς, για να επηρεάζουν την απομάκρυνση του χαλκού η κατακρήμνιση του CuCO_3 , θα πρέπει να έχουμε πάρα πολύ μεγάλη συγκέντρωση ανθρακικών, κάτι που όμως δεν ισχύει. Συνεπώς, ούτε το CuCO_3 είναι το κύριο κατακρήμνισμα στην προκειμένη περίπτωση.

Άλλα στερεά που σχηματίζονται, σύμφωνα με το Mineql, είναι ο αζουρίτης ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), ο μαλαχίτης ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) και ο τενορίτης (CuO). Τα λογαριθμικά διαγράμματα των στερεών αυτών φαίνονται στην παρακάτω εικόνα (Stumm & Morgan, 1981):



Εικόνα 51: Διαγράμματα διαλυτότητας του χαλκού για $C_T=10^{-2}$ M (Stumm and Morgan, 1981)

Στο διάγραμμα διαλυτότητας του χαλκού, παρατηρούμε ότι για ολική συγκέντρωση χαλκού $C=0.01$ M, μετά το $pH=5$, κυρίαρχο είδος γίνεται το στερεό τενορίτης. Στην δική μας περίπτωση, η ολική συγκέντρωση χαλκού κυμαίνεται σε τιμές από $7.4 \cdot 10^{-6}$ μέχρι $1.16 \cdot 10^{-3}$, δηλαδή μόνο χαμηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού. Συνεπώς όλες οι καμπύλες διαλυτότητας θα κατέβαιναν προς τα κάτω για τις συγκεντρώσεις αυτές, άρα ο τενορίτης θα εξακολουθούσε να ήταν το κύριο είδος.

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα, ότι στα pH στα οποία έγιναν τα πειράματα της προσρόφησης και για τις δεδομένες αρχικές συγκεντρώσεις, στην κατάσταση ισορροπίας λαμβάνει χώρα η κατακρήμνιση του τενορίτη με αποτέλεσμα να αυξάνεται φαινομενικά η προσρόφηση, λόγω της απομάκρυνσης του χαλκού με τη μορφή κατακρημνίσματος CuO .

8. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία είναι τα εξής:

- Ενώ τα φυσικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων, κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με μικρές διαφοροποιήσεις ανάμεσα στα δείγματα, η συγκέντρωση του χαλκού, παρουσιάζει μεγάλη χωρική διακύμανση. Το 43% των δειγμάτων έχουν συγκεντρώσεις 1000-5000 mg/kg.
- Σε μη ρυπασμένο έδαφος, η διεργασία της προσρόφησης φτάνει σε σταθερές συνθήκες έπειτα από σύντομο χρονικό διάστημα, και επιτυγχάνεται υψηλή απομάκρυνση του χαλκού. Σε συνθήκες ισορροπίας, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού και η αύξηση του pH αυξάνουν την προσρόφηση. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις παρατηρείται επιφανειακή κατακρήμνιση.
- Σε ρυπασμένο έδαφος, με την διεργασία της εκχύλισης, από αρχική συγκέντρωση περίπου 5ppm, μένουν στο υδατικό διάλυμα μόλις 12ppb κατά μέσο όρο σε pH=7.5 μετά από 2 ημέρες. Στην κατάσταση ισορροπίας, επιβεβαιώθηκε ότι σε χαμηλά pH η εκχύλιση αυξάνεται μέχρι και τα 25ppb.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα όσα αναλύθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, αυτό που θα πρέπει εν τέλει να μας απασχολήσει είναι το κατά πόσο η κινητικότητα που παρουσιάζει ο χαλκός στο έδαφος, όπως αυτή επηρεάζεται από τις διεργασίες προσρόφησης και εκρόφησης, επηρεάζει αφενός τους ανθρώπους που ζουν και εργάζονται στην περιοχή, αφετέρου την υδρόβια ζωή των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων της περιοχής.

Όσο αφορά την συγκέντρωση στο έδαφος, όπως είδαμε στην παράγραφο 6.3., οι συγκεντρώσεις χαλκού των δειγμάτων που συλλέξαμε από τυχαία θερμοκήπια στην περιοχή των Φαλασάρνων, κυμαίνονται σε ένα εύρος από 15-4900 mg Cu/kg εδάφους, ενώ το 43% , είχαν συγκέντρωση χαλκού από 1000 μέχρι 5000 mg Cu/kg εδάφους. Σε μία μελέτη που είχε γίνει για την διαχείριση και αποκατάσταση του εδάφους στην αστική περιοχή του Λαυρίου, το εύρος των συγκεντρώσεων χαλκού κυμαινόταν από 43- 4445 mg Cu/kg εδάφους. Παρατηρούμε δηλαδή, ότι σε πολλές περιπτώσεις η εντατική εφαρμογή χαλκούχων μυκητοκτόνων στα θερμοκήπια για τα τελευταία 25 χρόνια, έχει ως αποτέλεσμα να συγκεντρώνεται ο χαλκός στο έδαφος, στα ίδια επίπεδα με μία από τις περισσότερο φορτισμένες σε βαρέα μέταλλα περιοχές στην Ελλάδα, στην οποία η έναρξη της μεταλλευτικής δραστηριότητας έχει ξεκινήσει αιώνες πριν. Σύμφωνα με την ίδια μελέτη, τα αστικά κριτήρια για τις μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις χαλκού στο έδαφος, τα οποία έχουν υπολογιστεί με βάση στοιχεία τοξικολογίας για στοματική λήψη από παιδιά, είναι τα 2300 mg Cu/kg εδάφους. Σύμφωνα με το Dep. of Environmental Protection της πολιτείας του Connecticut, το αντίστοιχο όριο για κατοικήσιμη περιοχή είναι τα 2500 mg/kg εδάφους. Συνεπώς, το 43% των δειγμάτων εδάφους που αναλύθηκαν στην παρούσα διπλωματική, περιείχε συγκέντρωση χαλκού της ίδιας τάξης μεγέθους με το όριο ποιότητας εδάφους. Όσο αφορά την συγκέντρωση που δύναται να καταλήξει στην υδατική φάση μέσω εκρόφησης του προσροφημένου χαλκού στο χώμα, από τα πειράματα εκρόφησης που έγιναν, μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής:

Η ολική συγκέντρωση χαλκού στο νερό μετά την επίτευξη της ισορροπίας, κυμαίνεται από 10 μέχρι 15 ppb σε pH 7,5 που είναι και το φυσικό pH του εδάφους. Η συγκέντρωση αυτή είναι πολύ χαμηλότερη μεν από το όριο ποιότητας του πόσιμου νερού (1ppm), όμως είναι μεγαλύτερη από το όριο ποιότητας για την υδρόβια ζωή. Τα όρια αυτά όπως αναφέρθηκε και στο αντίστοιχο κεφάλαιο, είναι πολύ χαμηλά. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την ΕΡΑ, σε γλυκά νερά το όριο άμεσης τοξικότητας είναι τα 13ppb και της χρόνιας τοξικότητας τα 9ppb, ενώ σε θαλασσινά νερά τα όρια αυτά είναι 4,8 και 3,1 ppb αντιστοίχως. Σε όλες λοιπόν τις περιπτώσεις πιθανή εκρόφηση του χαλκού από εδάφη με συγκεντρώσεις της τάξης των 5000mg/kg χαλκού, θα δημιουργούσε πρόβλημα στην υδρόβια ζωή, αν αυτό κρινόταν από την τήρηση ή όχι των παραπάνω κριτηρίων.

Παρόλα αυτά όμως, στην συγκεκριμένη περίπτωση, δεν κρίνουμε ότι η περιοχή είναι προβληματική όσο αφορά τις συγκεντρώσεις του χαλκού τόσο στο έδαφος όσο και στο νερό, για πολλούς λόγους.

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 3.4.7., οι μηχανισμοί που επηρεάζουν την κινητικότητα του χαλκού στο έδαφος είναι αρκετοί και δρουν συνεργιστικά. Ακόμα και στην περίπτωση που μέσω εκρόφησης στα πρώτα εκατοστά του εδάφους, μία συγκέντρωση χαλκού της τάξης των 15ppb προχωρούσε μαζί με την υδατική φάση στα κατώτερα επίπεδα του εδάφους, οι διεργασίες μέσω των οποίων θα περνούσε θα μείωναν δραστικά την συγκέντρωσή του. Εξάλλου, τα πειράματα προσρόφησης που έγιναν, έδειξαν ότι ο συγκεκριμένος τύπος εδάφους που υπάρχει στην περιοχή και χρησιμοποιείται για τις καλλιέργειες, έχει πάρα πολύ μεγάλη ικανότητα προσρόφησης. Ιδιαίτερα στα πιο χαμηλά στρώματα του εδάφους όπου η συγκέντρωση των οξειδίων είναι ακόμα μεγαλύτερη, η προσρόφηση που θα λάμβανε χώρα δεν θα επέτρεπε την διέλευση της συνολικής συγκέντρωσης του χαλκού μέσω των εδαφικών σχηματισμών, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση χαλκού στα επιφανειακά ύδατα να μην επηρεαζόταν. Ακόμα όμως και αν μέσω κενών εδαφικών κοιλοτήτων συγκεντρώσεις της τάξης αυτής, έφταναν στα επιφανειακά ύδατα (Aldrich et al. 2002; Bundt et al., 2000), δεν θα επηρέαζαν την υδρόβια ζωή, καθώς τα 10ppb που εκχειλίζονται αφορούν ολικό χαλκό και όχι ολικό βιοδιαθέσιμο χαλκό. Συνεπώς, λόγω της έντονης τάσης του χαλκού να σχηματίζει σύμπλοκα στο υδάτινο περιβάλλον όπως εκτενώς αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, η συγκέντρωση των βιοδιαθέσιμων μορφών του χαλκού θα ήταν κάτω από τα όρια τοξικότητας ακόμα και των πιο ευαίσθητων ασπόνδυλων. Σε κάθε περίπτωση όμως, επιβάλλεται να γίνονται τακτικοί έλεγχοι της ποιότητας των επιφανειακών υδάτων, καθώς σε όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη υπάρχει ο παράγοντας αβεβαιότητας και η διαφοροποίηση ανάμεσα στις συνθήκες του εργαστηρίου και του πεδίου.

Όσο αφορά την συγκέντρωση του χαλκού στο έδαφος, θα πρέπει να πούμε ότι μπορεί οι συγκεντρώσεις που βρήκαμε να βρίσκονται στα ίδια επίπεδα με το όριο ποιότητας, λαμβάνοντας όμως υπόψη τους υψηλούς συντελεστές ασφαλείας που τίθενται σε αυτά τα όρια, καθώς και ότι το όριο αυτό αφορά λήψη της ποσότητας αυτής από παιδιά τα οποία παρουσιάζουν ευαισθησία, κρίνεται ότι δεν υφίσταται θέμα απορρύπανσης του εδάφους της περιοχής. Είναι σημαντικό λοιπόν, να τηρούνται οι συνθήκες ασφαλείας για τους εργαζόμενους στα θερμοκήπια, καθώς τα φαινόμενα δηλητηρίασης από χαλκό εμφανίζονται κυρίως σε αυτήν την κατηγορία ανθρώπων.

9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

9.1. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Α. Πειραματικά δεδομένα τιτλοδότησης - μέθοδος 1^η

		Δείγμα D1			Δείγμα D4		
t (min)	Σt (min)	V (μl)	ΣV (μl)	pH	V (μl)	ΣV (μl)	pH
0	0	0	0	8,38	0	0	8,15
6	6	20	20	8,06	20	20	7,78
10	16	20	40	7,83	20	40	7,53
7	23	20	60	7,53	20	60	7,29
7	30	20	80	7,33	20	80	6,99
6	36	20	100	7,19	20	100	6,97
6	42	20	120	7,24	20	120	6,99
6	48	20	140	7,2	20	140	6,89
6	54	20	160	7,07	20	160	6,82
9	63	20	180	7,04	20	180	6,86
6	69	20	200	7,01	20	200	6,85
6	75	20	220	6,94	20	220	6,76
6	81	20	240	6,88	20	240	6,73
6	87	20	260	6,84	20	260	6,66
8	95	20	280	6,77	20	280	6,59
9	104	20	300	6,75	20	300	6,57
6	110	20	320	6,7	20	320	6,54
10	120	20	340	6,67	20	340	6,57
6	126	20	360	6,64	20	360	6,5
6	132	20	380	6,59	20	380	6,43
7	139	20	400	6,56	20	400	6,45
8	147	20	420	6,57	20	420	6,45
14	161	20	440	6,61	20	440	6,4
6	167	20	460	6,56	20	460	6,36
6	173	20	480	6,48	20	480	6,33
8	181	20	500	6,46	20	500	6,32
6	187	20	520	6,43	20	520	6,33
6	193	20	540	6,4	20	540	6,3
6	199	20	560	6,4	20	560	6,26
6	205	20	580	6,38	20	580	6,26
6	211	20	600	6,36	20	600	6,27
7	218	20	620	6,36	20	620	6,21
5	223	20	640	6,34	20	640	6,24

6	229	20	660	6,33	20	660	6,21
6	235	20	680	6,35	20	680	6,2
6	241	20	700	6,3	20	700	6,18
6	247	20	720	6,28	20	720	6,16
6	253	20	740	6,27	20	740	6,15
6	259	20	760	6,26	20	760	6,14
6	265	20	780	6,25	20	780	6,12
6	271	20	800	6,24	20	800	6,11
6	277	20	820	6,21	20	820	6,18
6	283	40	860	6,24	20	840	6,17
6	289	40	900	6,16	40	880	6,03
6	295	40	940	6,1	40	920	5,98
6	301	40	980	6,1	40	960	5,94
6	307	40	1020	6,04	40	1000	5,94
6	313	40	1060	6,06	40	1040	5,88
6	319	40	1100	6,02	40	1080	5,87
6	325	60	1160	5,98	40	1120	5,79
6	331	60	1220	5,91	60	1180	5,75
6	337	60	1280	5,8	60	1240	5,7
6	343	60	1340	5,87	60	1300	5,57
6	349	60	1400	5,72	60	1360	5,49
6	355	60	1460	5,71	60	1420	5,53
6	361	60	1520	5,68	60	1480	5,5
6	367	80	1600	5,7	80	1560	5,45
6	373	100	1700	5,64	100	1660	5,43
6	379	100	1800	5,43	100	1760	5,1
6	385	100	1900	5,41	100	1860	4,97
6	391	120	2020	5,35	120	1980	5,05
6	397	120	2140	5,39	120	2100	4,94
6	403	140	2280	5,25	140	2240	4,79
6	409	180	2460	5,21	140	2380	4,59
6	415	140	2600	5,07	140	2520	4,48
6	421	180	2780	5,07	140	2660	4,37
6	427	180	2960	4,88	140	2800	4,3
6	433	200	3160	4,89	50	2850	3,92
6	439	100	3260	4,63	100	2950	4,02
6	445	150	3410	4,67	100	3050	3,9
6	451	150	3560	4,49	100	3150	4,01
6	457	150	3710	4,4	100	3250	3,85
6	463	150	3860	4,49	100	3350	3,62
6	469	150	4010	4,58	100	3450	3,43
6	475	100	4110	4,11	100	3550	3,65

6	481	100	4210	4,2	100	3650	3,52
6	487	100	4310	4,15			3,47
6	493	100	4410	4,1			
6	499	100	4510	4,19			
6	505	100	4610	4,01			
6	511	100	4710	3,68			
6	517	100	4810	3,75			
6	523	100	4910	3,65			
9	532	100	5010	3,93			
4	536	100	5110	3,64			
4	540		5110	3,61			

Β. Πειραματικά δεδομένα τιτλοδότησης - μέθοδος 2^η

Δείγμα D1			Δείγμα D4		
pH	V HCl (μL)	ΣV (μL)	pH	V HCl (μL)	ΣV (μL)
3,08	5	5	2,39	5	5
3,23	5	10	2,5	5	10
3,31	5	15	2,6	5	15
3,42	5	20	2,61	5	20
3,47	5	25	2,63	5	25
3,63	5	30	2,64	5	30
3,74	5	35	2,68	5	35
3,81	5	40	2,76	5	40
3,92	5	45	2,8	5	45
3,96	5	50	2,84	5	50
4,02	5	55	2,87	5	55
4,08	5	60	2,89	5	60
4,15	5	65	2,92	5	65
4,22	5	70	2,98	5	70
4,28	5	75	3,01	5	75
4,36	5	80	3,09	5	80
4,42	5	85	3,12	5	85
4,51	5	90	3,15	5	90
4,58	7,5	97,5	3,2	7,5	97,5
4,58	7,5	105	3,24	7,5	105
4,65	7,5	112,5	3,32	10	115
4,67	10	122,5	3,37	10	125
4,74	10	132,5	3,4	10	135
4,79	10	142,5	3,45	15	150
4,82	15	157,5	3,51	15	165
4,85	20	177,5	3,52	20	185

4,92	20	197,5	3,68	20	205
4,93	20	217,5	3,7	20	225
4,98	20	237,5	3,74	20	245
5,01	30	267,5	3,98	20	265
5,09	30	297,5	4,03	30	295
5,15	30	327,5	4,2	30	325
5,21	30	357,5	4,36	30	355
5,26	30	387,5	4,4	30	385
5,28	40	427,5	4,45	40	425
5,35	40	467,5	4,58	40	465
5,4	40	507,5	4,65	40	505
5,48	40	547,5	4,78	40	545
5,55	40	587,5	4,89	40	585
5,62	40	627,5	4,94	40	625
5,7	40	667,5	5,1	40	665
5,75	50	717,5	5,25	40	705
5,81	50	767,5	5,31	40	745
5,86	50	817,5	5,4	40	785
5,92	50	867,5	5,47	40	825
5,97	50	917,5	5,53	40	865
6,01	50	967,5	5,6	40	905
6,08	50	1017,5	5,66	40	945
6,13	60	1077,5	5,71	50	995
6,18	60	1137,5	5,78	50	1045
6,23	60	1197,5	5,86	50	1095
6,27	70	1267,5	5,92	60	1155
6,33	70	1337,5	6	60	1215
6,35	70	1407,5	6,06	70	1285
6,42	70	1477,5	6,14	70	1355
6,45	80	1557,5	6,19	80	1435
6,51	80	1637,5	6,22	80	1515
6,49	80	1717,5	6,26	80	1595
6,52	80	1797,5	6,31	80	1675
6,55	90	1887,5	6,38	90	1765
6,6	90	1977,5	6,45	90	1855
6,64	100	2077,5	6,51	100	1955
6,68	100	2177,5	6,58	100	2055
6,72	110	2287,5	6,64	110	2165
6,75	110	2397,5	6,81	110	2275
6,78	120	2517,5	6,85	120	2395
6,82	120	2637,5	6,89	120	2515
6,88	120	2757,5	6,96	120	2635
6,93	120	2877,5	7	120	2755

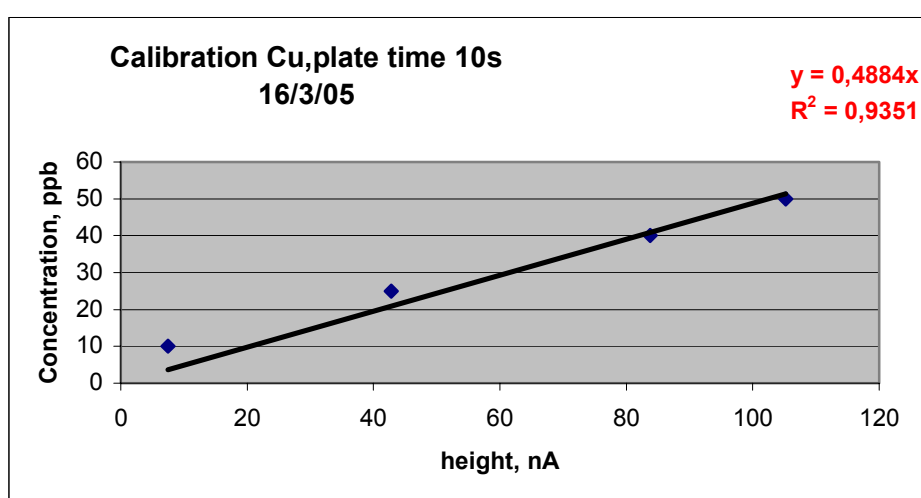
6,99	120	2997,5	7,05	130	2885
7,04	120	3117,5	7,13	130	3015
7,09	130	3247,5	7,19	130	3145
7,16	130	3377,5	7,29	130	3275
7,25	130	3507,5	7,4	130	3405
7,34	130	3637,5	7,5	130	3535
7,48	130	3767,5	7,69	130	3665
7,59	130	3897,5	7,84	130	3795
7,74	130	4027,5	8,01	65	3860
7,87	130	4157,5	8,08	80	3940
8,02	65	4222,5	8,18	80	4020
8,04	80	4302,5	8,18	100	4120
8,18	100	4402,5	8,23	120	4240
8,28	100	4502,5	8,32	120	4360
8,39	100	4602,5	8,46	120	4480
8,47	100	4702,5	8,55	120	4600
8,54	100	4802,5	8,64	120	4720
8,62	100	4902,5	8,73	120	4840
8,74	100	5002,5	8,81	120	4960
8,82	100	5102,5	8,91	120	5080
8,9	100	5202,5	8,98	120	5200
8,89	100	5302,5	9,07	120	5320
8,96	100	5402,5	9,12	120	5440
9,02	100	5502,5	9,21	120	5560
9,09	100	5602,5	9,28	120	5680
9,14	120	5722,5	9,36	120	5800
9,24	120	5842,5	9,41	120	5920
9,31	120	5962,5	9,44	120	6040
9,36	120	6082,5	9,47	120	6160
9,4	120	6202,5	9,52	140	6300
9,44	140	6342,5	9,58	140	6440
9,51	140	6482,5	9,6	150	6590
9,56	140	6622,5	9,64	150	6740
9,59	150	6772,5	9,68	150	6890
9,64	150	6922,5	9,7	150	7040
9,66	150	7072,5	9,72	150	7190
9,66	150	7222,5	9,76	180	7370
9,67	180	7402,5	9,83	180	7550
9,74	180	7582,5	9,87	200	7750
9,79	200	7782,5	9,88	200	7950
9,87	200	7982,5	9,96	200	8150
9,9	200	8182,5	10	300	8450
9,83	200	8382,5	10,09	300	8750

9,9	300	8682,5	10,17		8750
10,01	300	8982,5			

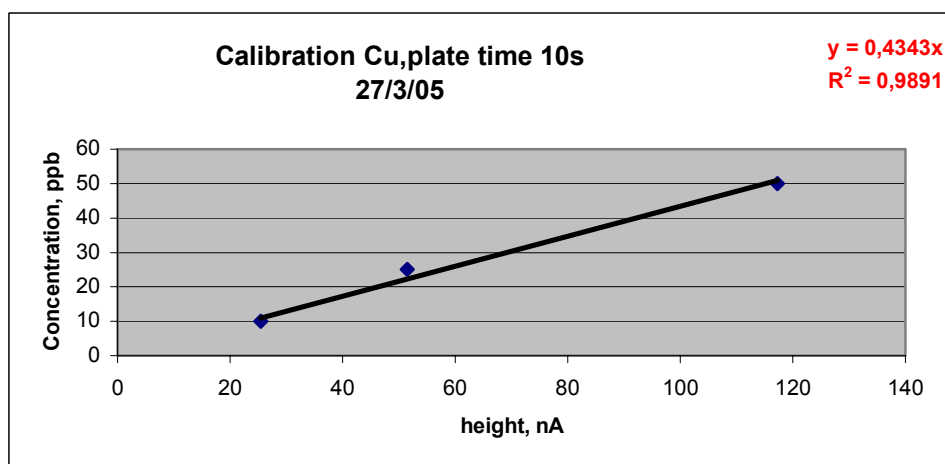
Γ. Αποτελέσματα πειραμάτων εύρεσης συγκέντρωσης χαλκού στα δείγματα και υπολογισμός συγκέντρωσης στο χώμα

I. Calibration Curves

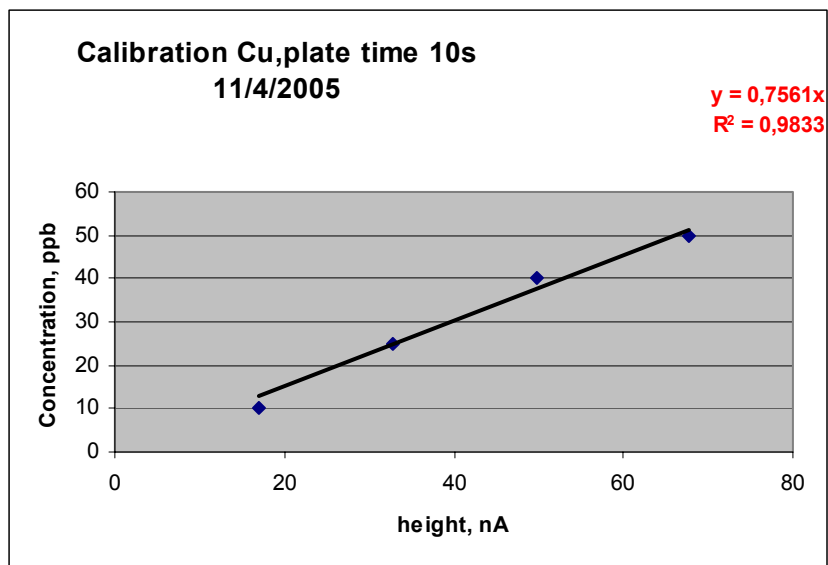
Conc Cu ppb	1 Height, nA	2 Height, nA	3 Height, nA	Average Height
10	7,51			7,51
25	42,81			42,81
40	83,8			83,8
50	113,95	91,15	110,53	105,21



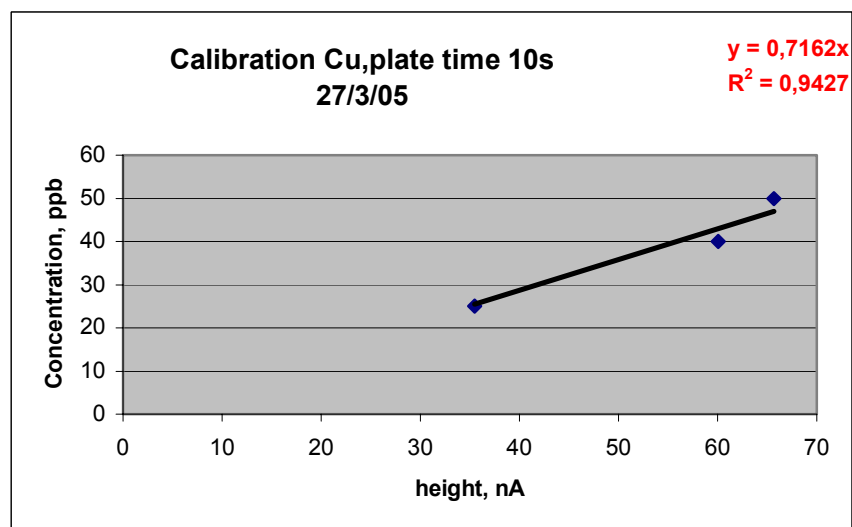
Conc Cu ppb	1 Height, nA	2 Height, nA	Average Height
10	24,5	26,3	25,4
25	51,7	51,3	51,5
50	116	118,56	117,28



Conc Cu ppb	1 Height, nA	2 Height, nA	Average Height
10	16,6	17,5	17,05
25	32,9	32,5	32,7
40	49,37	50,18	49,775
50	66,8	68,5	67,65



Conc Cu ppb	1 Height, nA	2 Height, nA	Average Height
25	36,2	34,8	35,5
40	60,31	59,8	60,055
50	65,5	65,8	65,65



II. Υπολογισμός συγκεντρώσεων

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΜΕΤΡΗΣΗ 1η - 26/3/05								
Digested Samples (0,5gsoil/100mL water)	Dillution made to original samples (100mL)	1 Height, nA	2 Height, nA	Average Height	Calibration 27/3/2005 Concentration (ppb)	Concentration of Digested samples Cu (ppb)	Concentration of Digested samples Cu (ppm)	Soil Concentration (ppb)
D1	125uL dillution to 50mL	139	138,31	138,66	60,22	24087,15	24,09	4817,43
D1 duplicate	125uL dillution to 50mL	147	150	148,50	64,49	25797,42	25,80	5159,48
D2	9mL dillution to 50mL	33		33,00	14,33	79,62	0,08	15,92
D3	9mL dillution to 50mL	92,97		92,97	40,38	224,32	0,22	44,86
D4	3mL dillution to 50mL	29,4		29,40	12,77	212,81	0,21	42,56
D5	125uL dillution to 50mL	27,28		27,28	11,85	4739,08	4,74	947,82
D15	3mL dillution to 50mL	65,4		65,4	28,40	473,39	0,47	94,68
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΜΕΤΡΗΣΗ 2η - 27/3/05								
D2	9mL dillution to 50mL	30,7		30,70	13,33	74,07	0,07	14,81
D3	9mL dillution to 50mL	89,2	97,2	93,20	40,48	224,87	0,22	44,97
D4	3mL dillution to 50mL	29,6	31,9	30,75	13,35	222,58	0,22	44,52
D5	125uL dillution to 50mL	23,2	25,9	24,55	10,66	4264,83	4,26	852,97
D15	3mL dillution to 50mL	52,68	54,2	53,44	23,21	386,82	0,39	77,36
D4 No2	3mL dillution to 50mL	26,2		26,20	11,38	189,64	0,19	37,93
D4 spike	+ 60uL from 20ppm	80,7	78,35	79,53	34,54	575,63	0,58	115,13

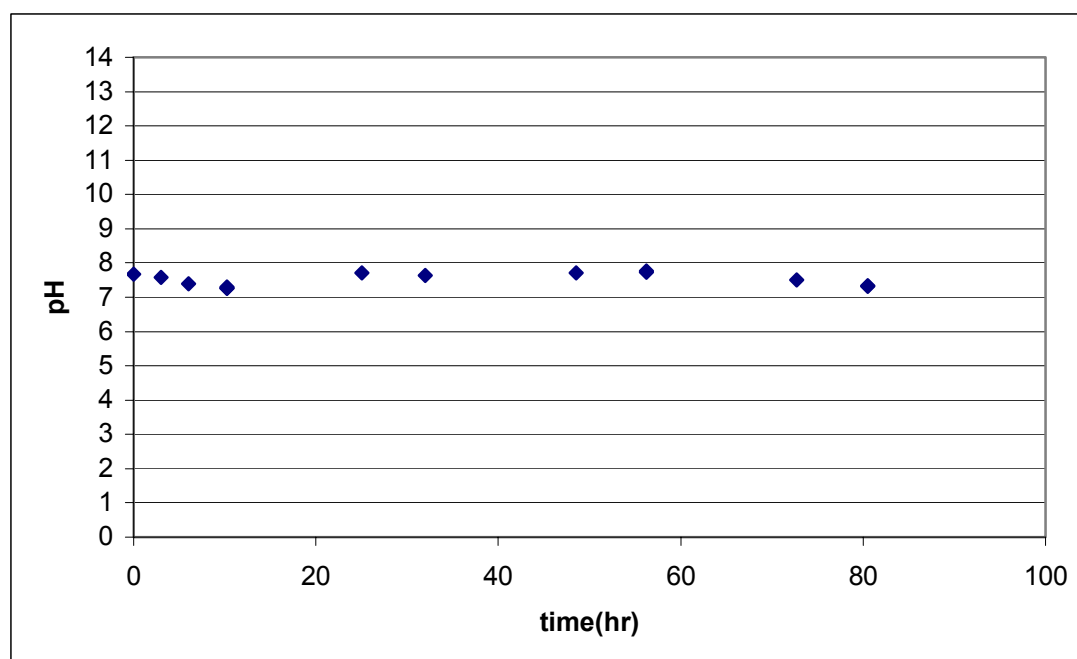
Digested Samples (0,5gsoil/100mLwater)	Dillution made to original samples (100mL)	1 Height, nA	2 Height, nA	Average Height	Calibration 11/4/2005 Concentration (ppb)	Concentration of Digested samples Cu (ppb)	Concentration of Digested samples Cu (ppm)	Soil Concentration (ppm)
D6	1mL dillution to 50mL	78,56	81,7	80,13	60,59	3029,31	3,03	605,86
D7	1mL dillution to 50mL	94,8	93	93,90	71,00	3549,89	3,55	709,98
D8	0,5mL dillution to 50mL	116	114,69	115,35	87,21	8721,24	8,72	1744,25
D9	0,5mL dillution to 50mL	84,7	88,5	86,60	65,48	6547,83	6,55	1309,57
D10	0,25mL dillution to 50mL	54	55,4	54,70	41,36	8271,73	8,27	1654,35
D11a	0,15mL dillution to 50mL	82,3	82,43	82,365	62,28	20758,73	20,76	4151,75
D11b	2mL dillution to 50mL	89	91,1	90,05	68,09	1702,17	1,70	340,43
D12a	0,15mL dillution to 50mL	52,1	56	54,05	40,87	13622,40	13,62	2724,48

Δ. Κινητικό πείραμα εκρόφησης (Leaching) τύπου batch

I. Υπολογισμός Συγκεντρώσεων

ID	Time (hr)	Height nA	C (ppb)	pH	Plate time	Vfiltered	Final concentration,ppb
Leaching 1	0	0	0	7,67	10,20,40	94	0
Leaching 2	3	0	0	7,57	10,20,40	97	0
Leaching 3	6	0	0	7,4	10,20,40	96	0
Leaching 4A	10,25	12,43	6,34	7,26	10	94	
Leaching 4A	10,25	30,2	8,54	7,26	20	94	9,505187196
Leaching 4B	10,25	30,31	8,57	7,3	20	95	9,540110338
Leaching 5	25	37,335	10,56	7,71	20	95	11,75824154
Leaching 6	32	43,3	12,25	7,63	20	96	13,63303417
Leaching 7	48,5	37,37	10,57	7,71	20	80	11,76629049
Leaching 7 sp		63,85	18,06				
Leaching 8A	56,25	36,05	10,20	7,76	20	70	11,35162811
Leaching 8B	56,25	33,2	9,39	7,73	20	70	10,45420398
Leaching 9	72,75	26,95	7,62	7,51	20	65	8,484185749

II. Διάγραμμα διατήρησης του pH

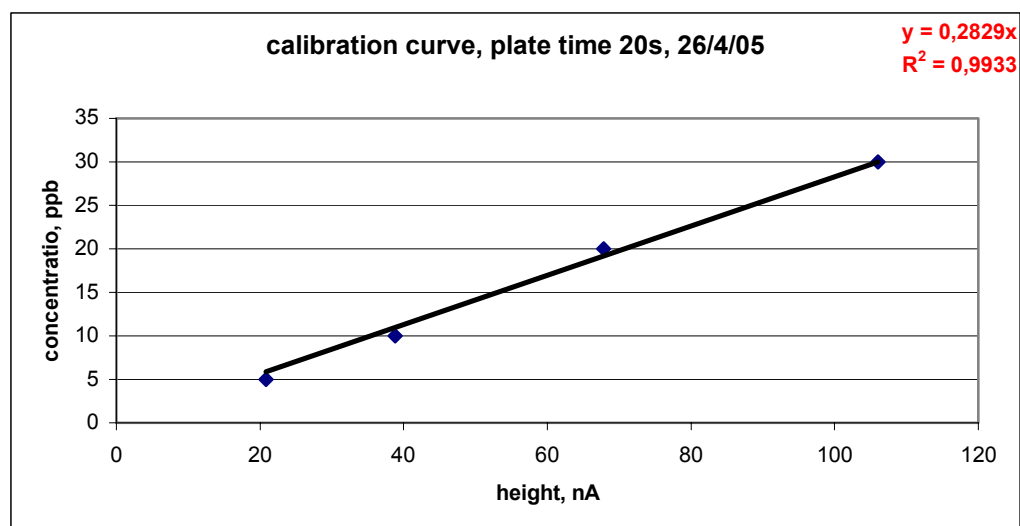


III. QA/QC

Spike sample analysis Recovery	
Spike concentration	23,971235
R=	31,25%
Ευρος αποδεκτών τιμών	75-125%
Duplicate Sample analysis	
RPD (4)=	0,35%
Ευρος αποδεκτών τιμών	20%
RPD (8)=	8,23%
RPD (10)=	8,33%

IV. Calibration Curve

Conc Cu ppb	1 Height, nA	2 Height, nA	Average Height
5	21,2	20,5	20,85
10	37,9	39,8	38,85
20	68,1	67,53	67,815
30	108	104	106



Ε. Κινητικό πείραμα προσρόφησης (sorption) τύπου batch

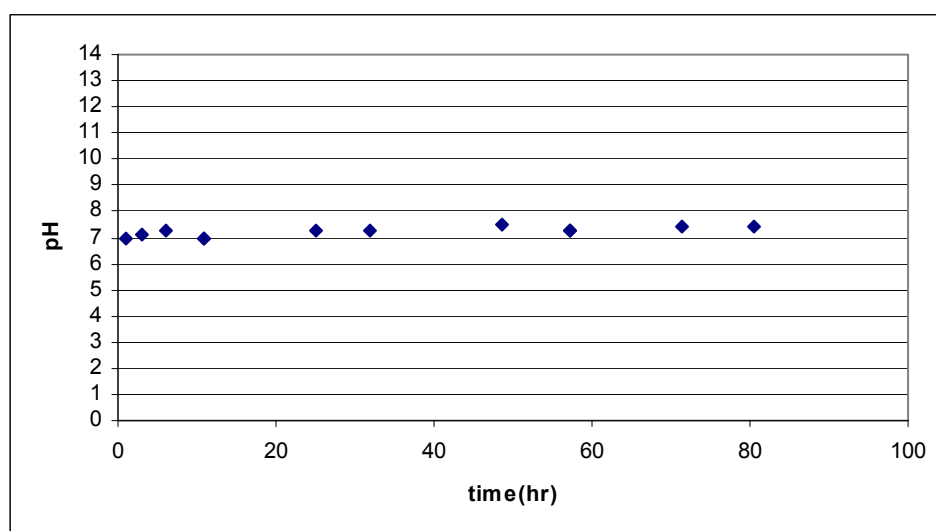
Ι. Υπολογισμός Συγκέντρωσης

ID	Time (hr)	Height, nA	Concentration, ppb	Dillution volume
Initial conc	0			
Sorption1	1	46,78333333	23,85482167	0,5
Sorption2	3	44,13	22,501887	0,5
Sorption3	6	28,205	14,3817295	0,5
Sorption4a	11	27,005	13,7698495	0,5
Sorption4b	11	21,6	11,01384	0,5
Sorption5	25	35,03333333	20,13716	1
Sorption6	32	28,96	15,409616	1
Sorption6d		22	11,7062	1
Sorption6sp		86,96666667	46,27496333	
Sorption7	48,5	64,95	34,559895	3
Sorption8a	57,25	61,95	32,963595	3
Sorption8b	57,25	63,6	33,84156	3
Sorption9	71,5	37,95	19,935135	3
Sorption10	80,5	25,73333333	13,51772	5

ID	pH	Dillution (HCl)	Vfiltered	Final concentration,ppb
Initial conc				5000
Sorption1	6,98	0,355	97	2394,21254

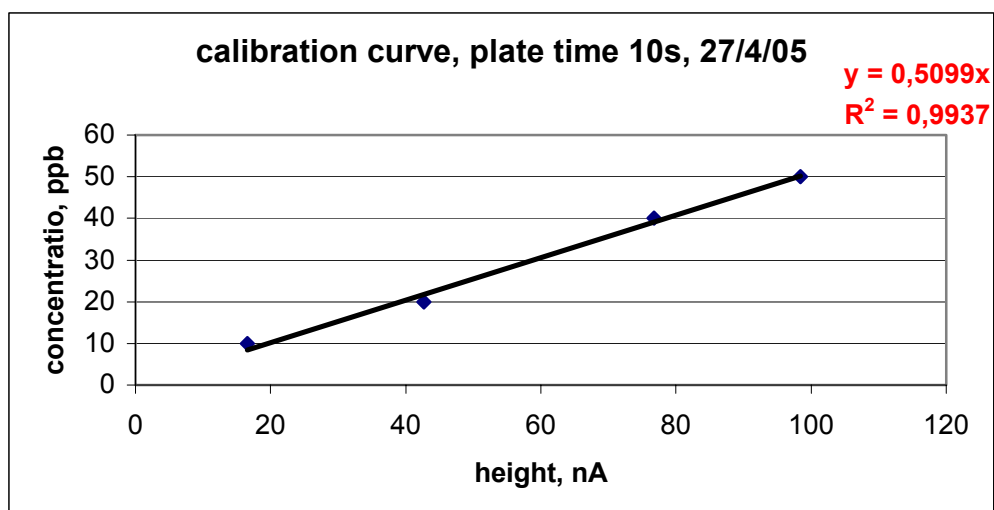
Sorption2	7,12	0,375	97	2258,887883
Sorption3	7,25	0,385	95	1444,001335
Sorption4a	6,97	0,189	96	1379,695889
Sorption4b	6,99	0,194	94	1103,657069
Sorption5	7,25	0,259	98	1009,518982
Sorption6	7,26	0,209	98	772,1239682
Sorption6d		0,209	98	586,5582632
Sorption6sp				
Sorption7	7,49	0,189	86	577,2641066
Sorption8a	7,3	0,189	94	550,4978811
Sorption8b	7,3	0,189	96	565,1364262
Sorption9	7,42	0,249	98	333,0964419
Sorption10	7,42	0,161	95	135,4062898

II. Διάγραμμα διατήρησης του pH



III. Calibration Curve

Conc Cu ppb	1 Height, nA	2 Height, nA	3 Height, nA	Average Height
10	15,9	17,3		16,6
20	43,3	42,13		42,715
40	78,3	75,2		76,75
50	102,02	94,74		98,38



ΣΤ. Equilibrium πείραμα εκρόφησης (leaching) τύπου batch

I. Υπολογισμός Συγκεντρώσεων

pH	Height			Concentration initial		
	L1	L2	L3	L1	L2	L3
8,5	45,5	45,12	45,2	13,07215	12,96298	12,98596
7,5	51,3	51	49,25	14,73849	14,6523	14,14953
6,5	61,05	58,85	58,65	16,22099	15,63645	15,58331
5,5	80,75	79,75	93,1	23,19948	22,91218	26,74763
pH	Concentration final					
	L1	L2	L3	Average	STDEV	
8,5	15,03771	14,89392	14,9103	14,94731	0,078716	
7,5	16,63484	16,54489	15,97517	16,38497	0,357735	
6,5	18,09982	17,44758	17,39005	17,64582	0,394232	
5,5	25,844	25,52915	29,80516	27,05944	2,383071	

II. pH

pH Δειγμάτων			
pH	L1	L2	L3
5,5	5,9	5,73	5,19
6,5	6,74	6,69	6,6
7,5	7,52	7,46	7,56
8,5	8,85	8,82	8,39

Z. Equilibrium πείραμα προσρόφησης (sorption) τύπου batch

	Δείγμα	C initial	height1	height2	height3	height	calibration curve
pH=6,5	5	0,5	33,68	30,9		32,29	y=0,6607x
	5 dup	0,5	31	30,5		30,75	y=0,7078x
	1	1	40,2	38,92		39,56	y=0,6607x
	1 dup	1	30			30	y=0,6607x
	2	5	69,2	74	73,6	72,26667	y=0,6607x
	2 dup	5	54,4	44,3		49,35	y=0,6607x
	3	10	89,1	87,1		88,1	y=0,6607x
	B3	10	84,9	82,8		83,85	y=0,5726x
	3 dup	10	45,2	38,11	38,74	40,68333	y=0,6607x
	B3 dup	10	39,4	38	35,1	37,5	y=0,5726x
	4	20	87,8	90,4	93,4	90,53333	y=0,6607x
	B4	20	83,2	84,7		83,95	y=0,5726x
	4 dup	20	146			146	y=0,7078x
	B4dup	20	111	114,61		112,805	y=0,5726x
	6	30	69,8	73,5		71,65	y=0,6607x
	B6	30	76,7	78,3		77,5	y=0,5206x
	7	47,61905	114	110		112	y=0,6607x
	1	47,61905	54,4	51,4		52,9	y=0,6804x
	1dup	47,61905	46,7	46,1		46,4	y=0,6804x
	2	74,07407	68,9	65,32		67,11	y=0,6804x
	2dup	74,07407	71,9	73,5		72,7	y=0,6804x
	3	90,90909	72,3	68,8		70,55	y=0,7078x
	3dup	90,90909	71,8	73,9		72,85	y=0,7078x

Δείγμα	concentration before dillution	dillution 1	dillution 2	dillution factor	concentration after dillution, Ce (ppb)	Final Concentration (ppb)
5	21,334003	20	0,653	2,53265	54,0315627	54,57715503
5 dup	21,76485	20	0,653	2,53265	55,12274735	
1	26,137292	10	0,598	5,0598	132,2494701	116,2698829
1 dup	19,821	10	0,598	5,0598	100,2902958	
2	47,74658667	5	0,593	10,1186	483,1286118	406,5255397
2 dup	32,605545	5	0,593	10,1186	329,9224676	
3	58,20767	2,5	0,548	20,2192	1176,912521	781,3313459
B3	48,01251	2,5	0,548	20,2192	970,7745422	
3 dup	26,87947833	2,5	0,548	20,2192	543,4815483	
B3 dup	21,4725	2,5	0,548	20,2192	434,156772	
4	59,81537333	2	0,531	25,2655	1511,265315	1452,574959

B4	48,06977	2	0,531	25,2655	1214,506774	
4 dup	103,3388	2	0,531	25,2655	2610,906451	
B4dup	64,592143	2	0,531	25,2655	1631,952789	
6	47,339155	1	0,484	50,484	2389,869901	
B6	40,3465	1	0,484	50,484	2036,852706	2213,361304
7	73,9984	0,5	0,431	100,862	7463,626621	
1	35,99316	1	0,29	50,29	1810,096016	1699,126519
1dup	31,57056	1	0,305	50,305	1588,157021	
2	45,661644	1	0,188	50,188	2291,666589	2387,28314
2dup	49,46508	1	0,195	50,195	2482,899691	
3	49,93529	1	0,26	50,26	2509,747675	2550,399991
3dup	51,56323	1	0,25	50,25	2591,052308	

Δείγμα	concentration after dillution, Ce (ppb)	Final Concentration (ppb)	Q adsorbed ($\mu\text{g Cu/kg}$ soil)	Final Adsorption (mg Cu/kg soil)	stdev Q	stdev Ce
5	54,0315627	54,57715503	8,919368746	8,908456899	0,02	0,77
5 dup	55,12274735		8,897545053			
1	132,2494701	116,2698829	17,3550106	17,67460234	0,45	22,60
1 dup	100,2902958		17,99419408			
2	483,1286118	406,5255397	90,33742776	91,86948921	2,17	108,33
2 dup	329,9224676		93,40155065			
3	1176,912521	781,3313459	176,4617496	184,3733731	7,02	350,94
B3	970,7745422		180,5845092			
3 dup	543,4815483		189,130369			
B3 dup	434,156772		191,3168646			
4	1511,265315	1452,574959	369,7746937	370,9485008	4,30	214,82
B4	1214,506774		375,7098645			
4 dup	2610,906451		347,781871			
B4dup	1631,952789		367,3609442			
6	2389,869901		552,202602			
B6	2036,852706	2213,361304	559,2629459	559,2629459	4,99	249,62
7	7463,626621		803,10842		0,00	0,00
1	1810,096016	1699,126519	916,1790321	918,398422	3,14	156,93
1dup	1588,157021		920,617812			
2	2291,666589	2387,28314	1435,64815	1433,735819	2,70	135,22
2dup	2482,899691		1431,823488			
3	2509,747675	2550,399991	1767,986865	1767,173818	1,15	57,49
3dup	2591,052308		1766,360772			

	Δείγμα	C initial	height1	height2	height3	height	calibration curve
pH=7,5	5	0,5	72,7	70,4		71,55	y=0,6154x
	5 dup	0,5	55,3	52,2		53,75	y=0,7078x
	1	1	50,7	44,89		47,795	y=0,6154x
	1 dup	1	40			40	y=0,7078x
	2	5	45	40,06	47,25	44,10333	y=0,6154x
	2 dup	5	48,6	46,8		47,7	y=0,7078x
	3	10	56,2	50,82		53,51	y=0,6154x
	3 dup	10	51	54,2		52,6	y=0,7078x
	4	20	90,6	95,7	94,2	93,5	y=0,6154x
	4 dup	20	80			80	y=0,7078x
	B4	20	84,5	85,4		84,95	y=0,5206x
	6	30	89	89,6		89,3	y=0,6154x
	B6	30	95,7	97		96,35	y=0,5726x
	7	47,61905	24,3	23,1		23,7	y=0,6154x
	B7	47,61905	18,6	19,62		19,11	y=0,5206x
	1	47,61905	56,1	53		54,55	y=0,5206x
	1dup	47,61905	52,6	50,2		51,4	y=0,5206x
	2	74,07407	63,9	61,9		62,9	y=0,5206x
	2dup	74,07407	68	65,9		66,95	y=0,5206x
	3	90,90909	48,9	47,4		48,15	y=0,5206x
	3dup	90,90909	102	116	123,32	113,7733	y=0,5206x
	B3	90,90909	53,1	49,1		51,1	y=0,5206x
	B3dup	90,90909	125			125	y=0,5206x

Δείγμα	concentration before dillution	dillution 1	dillution 2	dillution factor	concentration after dillution, Ce (ppb)
5	44,03187	45	0,233	1,116289	49,15228724
5 dup	38,04425	45	0,233	1,116289	42,46837356
1	29,413043	20	0,39	2,5195	74,10616184
1 dup	28,312	20	0,39	2,5195	71,332084
2	27,14119133	5	0,237	10,0474	272,6984058
2 dup	33,76206	5	0,237	10,0474	339,2209216
3	32,930054	2,5	0,247	20,0988	661,8545693
3 dup	37,23028	2,5	0,247	20,0988	748,2839517
4	57,5399	2	0,255	25,1275	1445,833837
4 dup	56,624	2	0,255	25,1275	1422,81956
B4	44,22497	2	0,255	25,1275	1111,262934
6	54,95522	1	0,378	50,378	2768,534073
B6	55,17001	1	0,378	50,378	2779,354764

7	14,58498	0,5	0,32	100,64	1467,832387
B7	9,948666	0,5	0,32	100,64	1001,233746
1	28,39873	1	0,185	50,185	1425,190265
1dup	26,75884	1	0,175	50,175	1342,624797
2	32,74574	1	0,223	50,223	1644,5893
2dup	34,85417	1	0,211	50,211	1750,06273
3	25,06689	1	0,318	50,318	1261,315771
3dup	59,23039733	1	0,298	50,298	2979,170525
B3	26,60266	1	0,318	50,318	1338,592646
B3dup	65,075	1	0,298	50,298	3273,14235

Δείγμα	Final Concentration (ppb)	Q adsorbed (mg Cu/kg soil)	Final Adsorption (μg Cu/kg soil)	stdev Q	stdev Ce
5	45,8103304	9,016954255	9,083793392	0,09	4,73
5 dup		9,150632529			
1	72,71912292	18,51787676	18,54561754	0,04	1,96
1 dup		18,57335832			
2	305,9596637	94,54603188	93,88080673	0,94	47,04
2 dup		93,21558157			
3	705,0692605	186,7629086	185,8986148	1,22	61,11
3 dup		185,034321			
4		371,0833233		0,33	16,27
4 dup		371,5436088			
B4	1111,262934	377,7747413	377,7747413		
6		544,6293185			
B6		544,4129047			
7		923,0243046			
B7	1234,533067	932,3562775	927,690291		
1	1383,907531	923,8771471	924,7028018	1,17	58,38
1dup		925,5284564			
2	1697,326015	1448,589695	1447,534961	1,49	74,58
2dup		1446,480227			
3	2213,055323	1792,955503	1773,920712	21,23	1061,64
3dup		1758,598408			
B3		1791,409965		4,16	207,87
B3dup		1752,718971			

	Δείγμα	C initial	height1	height2	height3	height	calibration curve
pH=8,5	5	0,5	72,4	71,9		72,15	y=0,6154x
	5 dup	0,5	60,2	59,3		59,75	y=0,7078x
	1	1	56,9	56,7		56,8	y=0,6154x
	1 dup	1	50,8	50,6		50,7	y=0,7078x
	2	5	93,1	92,3		92,7	y=0,6154x
	2 dup	5	90,6	90,4		90,5	y=0,7078x
	3	10	79,6	75,7		77,65	y=0,6154x
	3 dup	10		77,1	77,6	77,35	y=0,7078x
	4	20	109	105		107	y=0,6154x
	4 dup	20	79,3	80,72		80,01	y=0,7078x
	B4	20	78,71			78,71	y=0,5206x
	6	30	84	82,2		83,1	y=0,6154x
	B6	30	78,2	73,86		76,03	y=0,5726x
	7	47,61905	33,3	27,4	30,4	30,36667	y=0,6154x
	B7	47,61905	26,4	27,5		26,95	y=0,5206x
	1	47,61905	40	39,3		39,65	y=0,6154x
	1dup	47,61905	36,6	36,9		36,75	y=0,6154x
	B1	47,61905	32,9	32,3		32,6	y=0,5206x
	2	74,07407	37,4	38		37,7	y=0,5206x
	2dup	74,07407	35,2	40,6		37,9	y=0,5206x
	B2	74,07407	20,6	23,7		22,15	y=0,57x
	3	90,90909	25	26,8		25,9	y=0,57x
	3dup	90,90909	22,6	25,2		23,9	y=0,57x
	B3	90,90909	27,4	27,4		27,4	y=0,57x

Δείγμα	concentration before dillution	dillution 1	dillution 2	dillution factor	concentration after dillution, Ce (ppb)
5	44,40111	45	0,157	1,1146	49,48947721
5 dup	42,29105	45	0,314	1,118089	47,2851531
1	34,95472	30	0,156	1,671867	58,43963121
1 dup	35,88546	30	0,156	1,671867	59,99570439
2	57,04758	8	0,166	6,27075	357,7311123
2 dup	64,0559	8	0,166	6,27075	401,6785349
3	47,78581	4	0,189	12,54725	599,5805045
3 dup	54,74833	4	0,189	12,54725	686,9409836
4	65,8478	2	0,194	25,097	1652,582237
4 dup	56,631078	2	0,194	25,097	1421,270165
B4	40,976426	2	0,194	25,097	1028,385363
6	51,13974	1	0,314	50,314	2573,044878

B6	43,534778	1	0,314	50,314	2190,40882
7	18,68764667	0,5	0,306	100,612	1880,201506
B7	14,03017	0,5	0,306	100,612	1411,603464
1	24,40061	1	0,285	50,285	1226,984674
1dup	22,61595	1	0,28	50,28	1137,129966
B1	18,582	1	0,475	50,475	937,92645
2	21,489	1	0,355	50,355	1082,078595
2dup	21,603	1	0,375	50,375	1088,251125
B2	12,6255	1	0,28	50,28	634,81014
3	14,763	1	0,475	50,475	745,162425
3dup	13,623	1	0,435	50,435	687,076005
B3	15,618	1	0,375	50,375	786,75675

Δείγμα	Final Concentration (ppb)	Q adsorbed (μg Cu/kg soil)	Final Adsorption (mg Cu/kg soil)	stdev Q	stdev Ce
5	48,38731516	9,010210456	9,032253697	0,03	1,56
5 dup		9,054296938			
1	59,2176678	18,83120738	18,81564664	0,02	1,10
1 dup		18,80008591			
2	379,7048236	92,84537775	92,40590353	0,62	31,08
2 dup		91,9664293			
3	643,2607441	188,0083899	187,1347851	1,24	61,77
3 dup		186,2611803			
4		366,9483553			
4 dup		371,5745967			
B4	1028,385363	579,4322927	579,4322927		
6		548,5391024			
B6		556,1918236			
7		914,7769223			
B7		924,1488831			
1	1100,680363	927,8412589	930,3673451	2,96	147,94
1dup		929,6383531			
B1		933,6224234			
2	1085,16486	1459,83991	1459,778184	0,09	4,36
2dup		1459,716459			
B2		1468,785279			
3		1803,27857	1803,388517		
3dup		1804,440298			
B3		1802,446683			

9.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ QA/QC

Quality Assurance - Quality Control				
Spike sample analysis Recovery				
Provides information about the effect of the sample matrix on the combustion and measurement methodology.				
R=	88%	Should be within the range 75%-125%		
				ok
Duplicate Sample analysis				
Relative percent difference for sample D1		Control limit : 20%		ok
RPD=	-10%		Spike concentration	23,97 ppb

18/3/05 METHOD DETECTION LIMIT Cu						
	plate time 20s					
			7 std 10ppb.			
	Conc Cu ppb	1 Height, nA	2 Height, nA	3 Height, nA	Average Height	Conc ppb
1	10	41,4	48,8		45,10	16,48
2	10	31,52	47,3	49	42,61	15,57
3	10	38,9	47,7	48,8	45,13	16,50
4	10	39,5	43,6	44,1	42,40	15,50
5	10	43,5	45,3		44,40	16,23
6	10	35,1	40,3	42,1	39,17	14,32
7	10	50,7	54,8	55,9	53,80	19,66
					std ppb (n=7), 98%	1,66
					MDL	5,207381271

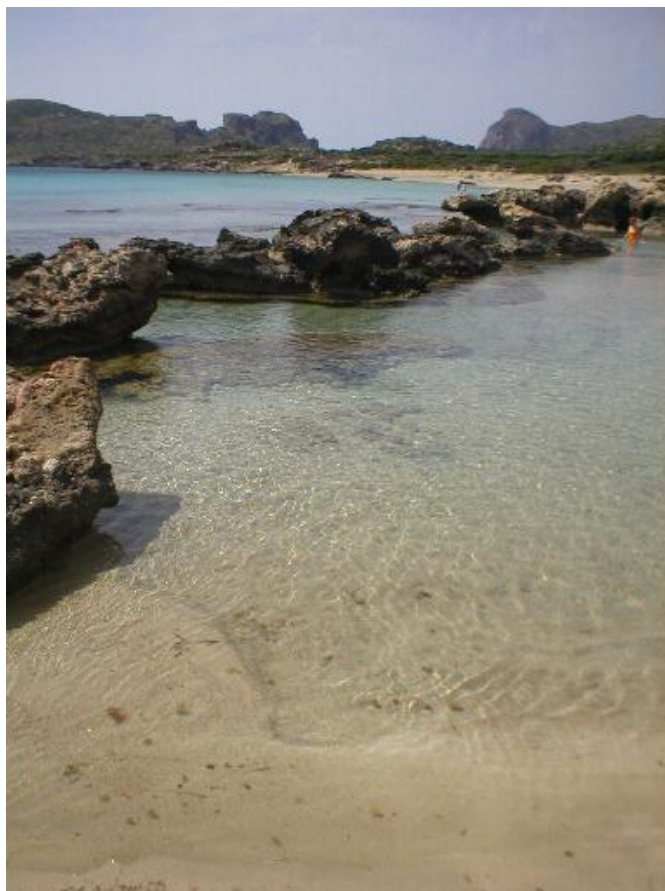
	plate time 40s		7 std 10ppb			
	Conc Cu ppb	1 Height, nA	2 Height, nA		Average Height	Conc ppb
1	10	87,8	88,7		88,25	16,57
2	10	96,9	100		98,45	18,41
3	10	89,6	92,8		91,20	17,10
4	10	90,7	92,3		91,50	17,15
5	10	88,3	87,9		88,10	16,54
6	10	85,5	88,8		87,15	16,37
7	10	117	115		116,00	21,58
					std ppb (n=7), 98%	1,85
					MDL	5,81542241

9.3. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II: ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ















10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Soil Chemistry Lectures. University of California Davis
- Abby, A., Kelly T., Lawrie A., Riggs K. (2002). Environmental Technology Verification Report. Nano-Band™ Explorer Portable Water Analyzer. Columbus, Ohio, ETV Advanced Monitoring Systems Center.
- Adediran. S.A., K. J. R. (1987). "Copper adsorption on clay, iron-manganese oxide and organic fractions along a salinity gradient." Applied Geochemistry **2**: 213-216.
- Adelstein, S. J. (1956). "Metalloenzymes and myocardial infarction. I. The relation between serum copper and ceruloplasmin and its catalytic activity." N.Engl.J. Med. **255**: 105.
- Aldrich A.P., K. D., Sigg L., (2002). "Speciation of Cu and Zn in drainage water from agricultural soils." Environ. Sci. Technol. **36**: 4824-4830.
- Ali, M. A., Dzombak D.A., (1996). "Effects of simple organic acids on sorption of Cu and Ca on goethite." Geochimica et Cosmochimica Acta **60**(2): 291-304.
- Allard, B., Hakansson K., Karlsson S., Sigas E., (1991). "A field study of diffusion controlled migration of copper, zinc and cadmium in a clay formation." Water Air Soil Pollut **57/58**: 259-268.
- Anderson, P. R., M.M. Benjamin (1990b). "Modeling adsorption in aluminum iron binary oxide suspensions." Envir. Sci. & Technol. **24**: 1586-1592.
- Anderson, P. R., M.M. Benjamin, (1990c). "Surface and bulk characteristics of binary oxide suspensions." Envir. Sci. & Technol. **24**: 1586-1592.
- Anderson, P. R., and M.M. Benjamin. (1990a). Constant capacitance surface complexation model. Chemical modeling of aqueous systems II, D. C. M. a. R. L. Basset. Washington DC, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. **416**: 272-281.
- Assaad, F. F., Nielsen J.D., (1984). "A thermodynamic approach for copper desorption on some Danish arable soils." Acta Agric Scand **34**: 377-385.
- ATSDR (1990). Toxicological profile for copper. Atlanta, Georgia.

- Baker, D. E. (1990). Copper. Heavy metals in soils. B. J. Alloway. London, Blackie & Sons Ltd.: 179-206.
- Berggern, D. (1992). "Speciation of copper in soil solutions from podzols and cambisols of S. Sweden." Water Air Soil Pollut **62**: 111-123.
- Bertsch, P., J.C. Seaman, (1999). "Characterization of complex mineral assemblages: Implications for contaminant transport and environmental remediation." Proc. Natl. Acad. Sci. **96**: 3350-3357.
- Borkovec, M., B. Buchter, H. Sticher, P. Behra, and M. Sardin (1991). "Chromatographic methods and transport of chemicals in soils." Chimia **45**: 221-227.
- Boulanger, B., Nikolaidis N.P., (2002b). "Framework for managing copper runoff in urban watersheds." Journal of the American Water Resources Association **39**(2): 325-336.
- Boulanger, B., Nikolaidis N.P., (2003a). "Mobility and aquatic toxicity of copper in an urban watershed." Journal of the American Water Resources Association **39**(2): 337-345.
- Bradley, S. B., Cox J.J., (1988). "The potential availability of Cd, Cu, Fe, Pb, Mg, Ni and Zn in standard river sediment (NBS 1645)." Environ Technol Lett **9**: 733-739.
- Buffle, J. (1988). Complexation reactions in aquatic systems: An analytical approach. Chichester, UK, Ellis Horwood Publ.
- Bundt, M., Albrecht A., Froidevaux P., Blaser P., Fluehler H., (2000). Environ. Sci. Technol. **34**: 3895-3899.
- Burch, R. W., Hahn, H.K.J., Sullivan, J.F. (1975). "Newer aspects of the roles of zinc, manganese and copper in human nutrition." Clin. Chem. **21**: 501.
- Cabaniss, S. E., Shuman, M.S., (1988). "Copper binding by dissolved organic matter: I. Suwannee River fulvic acid equilibria." Geochimica et Cosmochimica Acta **52**(183-193).
- Cabaniss, S. E., Shuman, M.S., (1988). "Copper binding by dissolved organic matter: II. Variation in type and source of organic matter." Geochimica et Cosmochimica Acta **52**: 195-200.
- Cairns, M. A., A.V. Nebeker, J.H. Gakstatter, W.L.Griffis (1984). "Toxicity of copper-spiked sediments to freshwater invertebrates." Environmental Toxicology and Chemistry **3**: 435-445.

- Calmano, W., Hong J., Foerstner U., (1993). "Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential." Water Sci Technol **28**: 223-235.
- Carbon, C. (1996). "Good chemistry goes to waste." Chem Aust April(187-188).
- Casagrande, J. C., Jordao C.B., Alleoni L.R.F., Camargo O.A., (2004). "Copper desorption in a soil with variable charge." Sci. Agric. **61**(2): 196-202.
- Cavallaro, N., McBride M.B., (1978). "Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils." Soil Sci. Soc. Am. J. **42**: 550-556.
- CCREM, C. C. o. R. a. E. M. (19987). Canadian water quality guidelines. Task force on water quality guidelines. Ottawa Ontario.
- Chuttani, H. R. (1965). "Acute copper sulphate poisoning." Am. J. Med. **39**: 849.
- Coale, K. H., Bruland K.W., (1988). "Copper complexation in the northeast Pacific." Limnol Oceanogr **33**: 1084-1101.
- Comans, R. N. J., J.J. Middelburg (1987). "Sorption of trace metals on calcite: Applicability of the surface precipitation model." Geochimica et Cosmochimica Acta **51**: 2587-2591.
- Cotton, F. A., Wilkinson G. (1972). Advanced Inorganic Chemistry. Toronto.
- Davis, G. K., Mertz, W. (1987). Copper. New York, Academic Press.
- Davis, J. A., and J.O. Leckie, (1978). "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions." J. Colloid Interface Sci. **6**: 90-107.
- Davis, J. A., D.B. Kent, (1990). Surface complexation models in aqueous geochemistry.
- de la Flor, M., R. Vigil de la Villa, V. Cala., (1995). "Copper sorption in clay fractions of alluvial soils." The Science of the Total Environment **172**: 245-249.
- Dekaban, A. S., Aamodt R., Rumble W.F., Johnston G.S., O'Reilly S., (1975). "Kinky hair disease: a study of copper metabolism with use of ⁶⁷Cu." Arch Neurol **32**: 672-675.

- Demayo, A., M.C. Taylor (1981). Copper. Ottawa Ontario, Inland Waters Directorate, ENcironmen Canada.
- Deutsch, W. J. (1997). Groundwater Geochemistry: Fundamentals and applications to contamination, Lewis Publishers.
- Dimirkoy, A., Papadopoulos P., Ioannou A., Fuleky G., (2002 14-21 August). Copper adsorption by bentonite and soils high in iron oxides. 17th WCSS, Thailand.
- Dudley, L. M., J.E. McLean, R.C. Sims, J.J.Jurinak, (1988). "Sorption of copper and cadmium from the water soluble fraction of an acid mine waste by two calcareous soils." Soil Sci. **145**: 207-214.
- Dumontet, S., Levesque M., Mathur S.P., (1990). "Limited downward migration of polluted metas (Cu, Zn, Ni and Pb) in acidic virgin pear soils near a smelter." Water Air Soil Pollut **49**: 329-342.
- Dzombak, D. A., Fish W., Morel F.M.M., (1986). "Metal Humate Interactions: 1. Discrete Ligand and continuous distribution models." Environ. Sci. Technol. **20**(7): 669-675.
- Dzombak, D. A., Morel F.M.M. (1990). Surface complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide. New York, Wiley- Interscience.
- Eisler, R. (1997). Copper hazards to fish, wildlife and invertebrates: A synoptic review. Laurel, Maryland.
- Elliott, H. A., Leberati M.R., Huang C.P., (1986). "Competitive adsorption of heavy metals by soil." J Environ Qual **15**: 214-219.
- European Community (1976). EEC Guideline of December 8, 1975 Concerning the Quality of bathing water, 76/160/EEC.
- Farley, K. J., D. A. Dzombak, and F. M. M. Morel (1985). " A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides." Journal of Colloid Interface Science **106**: 226-242.
- Fish, W., Dzombak D.A., Morel F.M.M., (1986). "Metal Humate Interactions 2. Application and comparison of models." Environ. Sci. Technol. **20**: 676-683.
- Fjeldstad, H., Hvatum O.O., Bjorndalen J.E., (1988). "Heavy metal pollution of ombrotrophic bogs in the Kristiansand area Vest Agder, Norway." Nor J Agric Sci **2**(2): 161-177.
- Flogeac, K., Guillon W., Aplin court M., (2004). "Surface complexation of copper(II) on soil particles." Environ. Sci. Technol. **38**(11): 3098-3103.

- Ford, R. T., Kemner, K.M., Bertsch, P.M., (1999). "Influence of sorbate-sorbent interactions on the crystallization kinetics of nickel and lead ferrihydrite coprecipitates." Geochimica et Cosmochimica Acta **63**(1): 39-48.
- Gardner, M., Ravenscroft J., (1991). "The behaviour of copper complexation in rivers and estuaries: two studies in North East England." Chemosphere **23**: 695-713.
- Giesy, J. P., Alberts J.J., Evans D.W., (1986). "Conditional stability constants and binding capacities for copper (II) by dissolved organic carbon isolated from surface waters of the southeastern United States." Environ Toxicol Chem **5**: 139-154.
- Goldberg, S. (1992). "Use of surface complexation models in soil chemical systems." Advanced Agronomy **47**: 233-329.
- Gustafsson, J. P., Pechova, P., Berggren D., (2003). "Modeling Metal Binding to soils: The role of Natural Organic Matter." Environ. Sci. Technol. **37**: 2767-2774.
- Hambidge, K. M., Nichols, B.F. (1978). Zinc and copper in clinical medicine. New York, Spectrum Press.
- Health Canada (2004). Summary of Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, Federal Provincial Territorial Committee on Drinking Water of the Federal Provincial Territorial Committee on Health and the Environment.
- Health Canada (1979 (updated 1992)). Copper, Federal Provincial Territorial Committee on Drinking Water of the Federal Provincial Territorial Committee on Health and the Environment.
- Helz, G. R., Hugget R.J., Hill J.M. (1975). "Behaviour of Mn, Fe, Cu, Cd and Pb discharged from a wastewater treatment plant into an estuarine environment." Water Res. **9**: 631-636.
- Holmgren, G. G. S., Meyer M.W., Chaney R.L., Daniels R.B., (1993). "Cadmium, lead, zinc, copper and nickel in agrocltural soils of the USA." J Environ Qual **22**: 335-348.
- Honeyman, B. D. (1984). Cation and anion adsorption at the oxide/solution interface in systems containing binary mixtures of adsorbents: An investigation of the concept. Stanford, CA, Stanford University.
- Hsi, C.-K. D., D. Langmuir, (1985). "Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site binding model." Geochim. Cosmochim. Acta **49**(11): 2423-2432.

- Jurinak, J. J., Bauer N., (1956). "Thermodynamics of zinc adsorption on calcite, dolomite and magnesite-type minerals." Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **20**: 466-471.
- Kabata-Pendias, A., Pendias H., (1984). Trace elements in soils and plants. Florida, CRC Press, Inc.,.
- Karthikeyan, K. G., Elliott, H.A., (1999). "Surface complexation modeling of copper sorption by hydrous oxides of Iron and aluminum." J. Colloid and Interface Science **220**: 88-95.
- Karthikeyan, K. G., Elloitt, H.A., (1999). "Role of surface precipitation in copper sorption by the hydrous oxides of iron and aluminum." J. Colloid Interface Sci. **209**: 72-78.
- Katz, L. E., Hayes, K.F., (1995). "Surface complexation modeling: II. Strategy for modeling polymer and precipitation reactions at high surface coverage." J. Colloid Interface Sci. **170**: 491-501.
- King, K. A. (1988). "Retention of metals by several soils of the southeastern United States." J Environ Qual **17**: 239-246.
- Kingston, H. M., Jassie L.B. (1988). Introduction to microwave sample preparation: Theory and practice. Washington DC.
- Kogut, M. B., Voelker B.M., (2001). "Strong Copper Binding behaviour of terrestrial humic substances in seawater." Environ. Sci. Technol. **35**(1149-1156).
- Kukowski, H. (1989). Untersuchungen zur ad- und desorption ausgewählter Chemikalien in Boden (Study of ad- and desorption of selected chemicals in soil). Germany, University of Kiel.
- Langmuir, D. (1997). Aqueous Environmental Geochemistry.
- Lee, Y. J., Elzinga E.J., Reeder R.J., (2004). "Cu(II) adsorption at the calcite-water interface in the presence of natural organic matter: kinetic studies and molecular scale characterization." Geochimica et Cosmochimica Acta **69**: 49-61.
- Lehmann, R. G., Harter R.D., (1984). "Assessment of copper - soil bond strength by desorption kinetics." Soil Sci Soc Am J **48**: 769-772.
- Mackey, D. J., Higgins H.W., (1988). "The copper-complexing capacity of seawater." Sci Total Environ **75**: 151-167.
- Madrid, L., Diaz-Barrientos E., (1992). "Influence of carbonate on the reaction of heavy metals in soils." Journal of Soil Science **43**: 709-721.

- Marco (1989). Copper: Market Analysis and Research Company. Birmingham, UK.
- Mattigod, S. V., G. Sposito, A.L. Page (1981). Factors affecting the solubilities of trace metals in soils. Chemistry in the Soil Environment. D. E. Baker. Madison WI, ASA Special Publication No40, American Soc. Agronomy.
- McBride, M. B. (1981). Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil. Copper in soils and plants. J. F. L. e. al. Sydney, Australia, Academic Press: 25-45.
- McBride, M. B. (1980). "Chemisorption of Cd on calcite surfaces." Soil Sci. Soc. Amer. J. **44**: 26-28.
- McBride, M. B., Bouldin D.R., (1984). "Long term reactions of copper (II) in a contaminated calcareous soil." Soil Sci. Soc. Am. J. **48**(560-569).
- McCabe, S. H. (2003). Βασικές Φυσικές Διεργασίες Μηχανικής, Εκδόσεις Τζιόλα.
- McLean, J. E., Bledsoe B.E., (1992). Ground Water Issue: Behaviour of metals in soils, EPA.
- McNeely, R. N., V.P. Neimanis, and L. Dwyer (1979). Water quality sourcebook: A guide to water quality parameters. Ottawa Ontario, Inland Waters Directorate Environment Canada.
- Meng, X., and R.D. Letterman. (1993). "Effect of component oxide interaction on the adsorption properties of mixed oxides." Envir. Sci. & Technol. **27**: 970-975.
- Meseure, K., W. Fish. (1992a). "Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of surface complexation models." Envir. Sci. & Technol. **26**(12): 2357-2364.
- Meseure, K., W. Fish. (1992b). "Chromate and oxalate adsorption on goethite. 2. Surface complex modeling of competitive adsorption." Envir. Sci. & Technol. **26**(12): 2365-2370.
- Mesquita, M. E., J.M. Vieira E Silva, M.A. Castelo Branco, E.M. Sequeira (2000). "Copper and zinc competitive adsorption:desorption in calcareous soils." Arid Soil Research and rehabilitation **14**: 27-41.
- Metcalf&Eddy, R. b. G. T. (2003). Wastewater Engineering, Treatment and Reuse, Tata McGraw.

- Midorikawa T., T. E., Sugimura Y., (1992). "Interaction between dissolved organic matter in seawater and copper." Sci Total Environ **117/118**: 499-507.
- Milani, D., K.E.Day, D.J. McLeay, R.S. Kirby (1996). Recent intra- and inter- laboratory studies related to the development and standardization of Environment Canada's biological test methods for measuring sediment toxicity using freshwater amphipods (Hyaella azteca) or midge larvae (Chironomus riparius). Burlington, Ontario.
- Nancollas, G. H. (1966). Interactions in electrolyte solutions. New York, Elsevier Publ. Co.
- National Academy of Sciences (1977). Drinking water and health. Washington DC. 1.
- Nikolaidis, N., et al (1999). Soil Rehabilitation in the municipality of Lavrion. Athens, Institute of Geology and Mineral Exploration.
- Paoletti, M. G., Iovane E., Cortese M., (1988). "Pedofauna bioindicators and heavy metals in five agroecosystems in northeast Italy." Rev Ecol Biol Soc **25**: 33-58.
- Papadopoulos, P., Rowell D.L., (1989). "The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surfaces." Journal of Soil Science **40**: 39-48.
- Phelps, H. L., W.H.Pearson, J.T.Hardy (1985). "Clam burrowing behaviour and mortality related to sediment copper." Marine Pollution Bulletin **16**(8): 309-313.
- Phelps, H. L., W.H.Pearson, J.T. Hardy (1983). "Clam burrowing behaviour: Inhibition by copper-enriched sediment." Marine Pollution Bulletin **14**(12): 452-455.
- Pimentel, J. C., Marques F., (1969). "Vineyard sprayer's lung: A new occupational disease." Thorax **24**: 678-688.
- Piscator, M. (1979). Copper. Amsterdam, Elsevier/North-Holland Biomedical Press p. 411.
- Reddy, K. J., Wang L., Gloss S.P., (1995). "Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments." Plant and Soil **171**: 53-58.
- Reuther, W., Smith P.F., (1952). "Iron chlorosis in Florida citrus groves in relation to certain soil constituents." Proc Fla State Hortic Soc **65**: 62-69.

- Riese, A. C. (1982). Adsorption of radium and thorium onto quartz and kaolinite: A comparison of solution/ surface equilibria models. Colorado School of Mines, Golden, CO.
- Samanidou, V., Papadoyannis I., Vasilikiotis G., (1991). "Mobilization of heavy metals from river sediments of northern Greece, by humic substances." J Environ Pollut **49**: 63-76.
- Samanidou, V., Fytianos K., (1990). "Mobilization of heavy metals from river sediments of northern Greece by complexing agents." Water Air Soil Pollut **52**: 217-225.
- Sanders, J. R., McGrath S.P., (1988). "Experimental measurements and computer predictions of copper complex formation by soluble soil organic matter." Environ Pollut **49**: 63-76.
- Schienberg, H. I. (1983). Copper, alloys and compounds. Geneva, International Labour Organization Publications.
- Schlautman, M. A., J.J. Morgan. (1994). "Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-sized aluminum oxide particles: Influence of solution chemistry." Geochimica et Cosmochimica Acta **58**: 4293-4303.
- Schnoor, L. J. (2003). Περιβαλλοντικά Μοντέλα, Εκδόσεις Τζιόλα.
- Schroeder, H. A., Nason, A.P., Tipton, I.H. and Balassa, J.J. (1966). "Essential trace elements in man. Copper." Journal of Chronic Diseases **19**: 1007.
- Shibu, M. P., Balchand A.N., Nambisan P.N.K., (1990). "Trace metal speciation in the tropical estuary: significance of environmental factors." Sci Total Environ **97/98**: 267-287.
- Smith, R. W., E.A. Jenne., (1991). "Recalculation, evaluation and prediction of surface complexation constants for metal adsorption on iron and manganese oxides." Envir. Sci. & Technol. **25**: 525-531.
- Spark, K. M., Johnson B.B., Wells J.D., (1995). "Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides." **46**(621-631).
- Sparks, L. D. (1995). Environmental Soil Chemistry, Academic Press.
- Spear, P. A., R.C. Pierce (1979). Copper in the Aquatic environment: Chemistry, distribution and toxicology. Ottawa, Ontario.
- Stiff, M. J. (1971). "The chemical states of copper in polluted fresh water and a scheme of analysis to differential them." Water Res. **5**: 585-599.

- Stokinger, H. E. (1981). The metals. New York, John Wiley & Sons Inc.
- Strain, W. H., Hershey C.O., McInnes S., Breslau D., Hershey L.A., McKinney B.M., Varnes A.W., Khourey C.J., (1984). "Hazards to groundwater from acid rain." Trace Subst Environ Health **18**: 178-184.
- Strickland, G. T., Beckner W.M., Leu M.L., (1975). "Absorption of copper in homozygotes and heterozygotes for Wilson's disease and controls: isotope tracer studies with ^{67}Cu and ^{64}Cu ." Clin. Sci. **42**: 617-625.
- Stumm, W. (1987). Aquatic surface chemistry. Chemical processes at the particle-water interface. New York, John Wiley & Sons.
- Stumm, W., Morgan J., (1984). Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, John Wiley & Sons, Inc.
- Stumm, W. (1992). Chemistry of the solid-water interface. New York, John Wiley&Sons.
- Tadanier, C. J., Eick, M.J., (202). "Formulating the Charge distribution multisite surface complexation model using FiteQL." Soil Sci. Soc. Am. J. **66**: 1505-1517.
- Tan, W. T., Tan G.S., Khan ISAN, (1988). "Solubilities of trace copper and lead species and the complexing capacity of river water in the Linggi River Basin." Environ Pollut **52**: 221-235.
- Temminghoff, E. J. M., Van der Zee S.E.A.T.M., De Haan F.A.N., (1997). "Copper Mobility in a copper contaminated sandy soil as affected by pH and Solid and Dissolved Organic Matter." Environ. Sci. Technol. **31**: 1109-1115.
- Towle, S. N., Bargars, J.R., Brown Jr., G.E., Parks, G.A., (1997). "Surface precipitation of Co(II)(aq) on Al_2O_3 ." J. Colloid Interface Sci. **187**: 62-82.
- Tyler, L. D., McBride M.B., (1982). "Mobility and extractability of copper, cadmium, nickel and zinc in organic and mineral soil columns." Soil Sci **134**: 198-205.
- UNEP, U. N. E. P. (1982). Convention for the Protection of the Mediterranean Sea Against Pollution and its related protocols. Nairobi, UNEP.
- US EPA, U. S. E. P. A. (1986). Quality Criteria for Water. Washington DC 20460.

- US EPA, U. S. E. P. A. (1980). Ambient water quality criteria for copper EPA-440/5-80-036. Washigton DC.
- US EPA, U. S. E. P. A. (1985). Ambient water quality criteria for copper 1984 EPA-440/5-84-031. Washington DC.
- US EPA, U. S. E. P. A. (1985). National primary drinking water regulations; synthetic organic chemicals, inorganic chemicals and microorganisms; proposed rule.
- Van der Berg, C. M. G., Nimmo M., Daly P., Turner D.R., (1990). "Effects of the detection window on the determination of organic copper speciation in estuarine waters." Anal Chim Acta **232**: 149-159.
- Van der Berg, C. M. G. (1984). "Organic and inorganic speciation of copper in the Irish Sea." Mar Chem **14**: 201-212.
- Veith, J. A., Sposito G. (1977). "On the use of the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena." American Journal of Soil Science Society **41**: 497-502.
- Vermeer A.W.P., M. J. K., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K., (1999). "Metal Ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: Deviations from the additivity rule." Environ. Sci. Technol. **33**: 3892-3897.
- Villar TG (1974). "Vineyard sprayer's lung." Am. Rev. Respir. Dis. **110**: 545-555.
- Wang, W., Z. Shao, Q. He, (1995). "Study on adsorption affinities of Co, Cu, Pb and Zn for different red soil clays." Acta Pedologica Sinica **32**: 167-178.
- Welp, F., Brummer G.W., (1999). "Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition." J. Plant Nutr. Soil Sci. **162**: 155-161.
- Westall, J. (1987). Adsorption mechanisms in aquatic surface chemistry. New York, John Wiley and Sons.
- WHO (1998). Environmental Health Criteria 200 : Copper.
- WHO (1996). Copper. Geneva.
- WHO, W. H. O. (2003). Copper in drinking water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking water quality. Geneva.

- WHO, W. H. O. (1973). Trace elements in human nutrition: a report of a WHO Expert Committee. Geneva, WHO Technical Report Series 532: 70.
- WHO, W. H. O. (1993). Guidelines for drinking water quality. Amman, CEHA. 1.
- WHO, W. H. O. (1988). Global Freshwater Quality Assessment Report. Geneva, Switzerland, WHO Int. Rept. PEP/88.5.
- WHO, W. H. O. (2004). Guidelines for drinking water quality. Geneva.
- Williams, D. M., Lee, G.R., Cartwright, G.E. (1973). "Mitochondrial iron metabolism." Fed. Proc., Fed. Am. Soc. Exp. Biol. **32**: 924.
- Windholz, M., Budavari S., Stroumstos L.Y., Fertig M.N., (1976). The Merck Index. Rahway, New Jersey, Merck & Co., Inc.
- Yu, S., He Z.L., Huang C.Y., Chen G.C., Calvert D.V., (2002). "Adsorption-desorption behaviour of copper at contaminated levels in red soils from China." J. Environ. Qual. **31**: 1129-1136.
- Zachara, J. M., C.E. Cowan, C.T. Resch (1991). "Sorption of divalent metals on calcite." Geochimica et Cosmochimica Acta **53**: 1549-1562.
- Zhu, C. (2002). "Estimation of surface precipitation constants for sorption of divalent metals onto hydrous ferric oxide and calcite." Chemical Geology **188**: 23-32.
- Zuhairi, W. Y. W. (2003). "Sorption capacity on lead, copper and zinc by clay soils from South Wales, United Kingdom." Environmental Geology **45**: 236-242.
- Βιβιράκης, Δ. (1995). Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων για την λειτουργία ξενοδοχειακής μονάδας δυναμικότητας 648 κλινών στην περιοχή Φαλάσαρνα. Χανιά.
- Εθνικό Ιδρυμα Αγροτικής Έρευνας, Ι. Υ. ν. κ. Ε. α. ω. (1991). Μετεωρολογικά στοιχεία πενταετίας 1986-1990. Χανιά.
- Επιτροπή Καταγραφής και Αξιολόγησης Υδάτινων Πόρων (1996). Το υδατικό δυναμικό του Νομού Χανίων. Χανιά, Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Χανίων, Νομαρχιακή Επιτροπή Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Αγροτικού Τομέα, Τμήμα: Συνεταιρισμών και Σύνδεσης με ερευνητικά κέντρα και λοιπές υπηρεσίες.
- Ιωάννου, Ι. Δ. (2001). Μελέτη της προσρόφησης βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων στα ιζήματα του Θερμαϊκού Κόλπου. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Χανιά, Πολυτεχνείο Κρήτης.

- Κωστάκης, Γ. (1988). Ακτινοσκοπία των κρυστάλλων, σημειώσεις μαθήματος Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείο Κρήτης. Χανιά.
- Λέκκας, Δ. Θ. (1996). Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος. Μυτιλήνη.
- Λιονής, Μ., Περλέρος Β., (2001). Υδρογεωλογική Μελέτη Κάμπου Χανίων.
- Νικολαΐδης, Π. Ν. (2005). Υδατική Χημεία, Εκδόσεις ΖΗΤΗ.
- Νικολαΐδης, Π. Ν. (2004). Περιβαλλοντική Γεωχημεία Σημειώσεις μαθήματος Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος. Χανιά.
- Οικονομόπουλος, Α. Π. (2001). Ρύπανση και έλεγχος ρύπανσης νερών, Πρόχειρες Πανεπιστημιακές Σημειώσεις. Χανιά.
- Πολυράκης, Γ. (2002). Σημειώσεις Περιβαλλοντικής Γεωργίας στα πλαίσια του μαθήματος Ποιότητα και Τεχνολογία Τροφίμων. Αθήνα.
- Τσότσος, Σ. Σ. (1991). Εδαφομηχανική, Α.Π.Θ. Θεσσαλονίκη.

WEB SITE REFERENCES

1. www.epa.gov
2. www.europa.eu.int
3. www.who.org
4. www.et.gr
5. www.minenv.gr
6. www.minagric.gr
7. www.statistics.gr
8. www.sciencedirect.com
9. www.pages.pomona.edu/~wsteinmetz/chem160/ASV.doc, *Anodic Stripping Voltammetry*. 1997.
10. www.chemistry.adelaide.edu.au/external/soc-rel/content/electrol.htm.
11. www.copper.org
12. <http://www.copperinfo.com/health/aquatic.html>
13. <http://www.interkriti.gr>
14. <http://vegetablemdonline.ppath.cornell.edu>
15. <http://www.siu.edu/>
16. http://www.drlwilson.com/articles/copper_toxicity_syndrome.htm
17. <http://www.auntjeni.com/copper.htm>
18. <http://www.doh.wa.gov/ehp/dw/Contaminants/copper.pdf>
19. <http://www.moondragon.org/health/disorders/copperdeficiency.ht>

ml

20. <http://www.nutrition.org/>
21. <http://www.hall-associates.com/index.html>
22. <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0240.htm>
23. http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_404.htm
24. <http://www.diagnose-me.com/>
25. <http://www.pesticideinfo.org>
26. <http://www.merck.com>
27. <http://www.forestsoils.org/esc414-514/2004/VisualMINTEQ/Help/Adsorption.htm>
28. <http://www.ijvs.com>
29. <http://www.lenntech.com/>
30. <http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/copper.shtml>
31. <http://www.tracedetect.com>
32. www.perkinelmer.com
33. www.nurnberg.com