

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ
ΣΕ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥΣ ΛΙΓΝΙΤΕΣ

ΚΑΝΑΚΗ ΑΓΓΕΛΙΚΗ - ΓΕΩΡΓΙΑ

ΚΑΤΣΙΜΙΧΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ

Εξεταστική Επιτροπή:

Περδικάκης Βασίλειος, Καθηγητής (επιβλέπων)

Κορνίτσας Κωνσταντίνος, Αν. Καθηγητής

Κωστάκης Γεώργιος, Καθηγητής

Χανιά

Νοέμβριος, 2006

*Αφιερώνεται
με πολλή αγάπη στις οικογένειές μας.*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η μελέτη της καταλληλότητας των ελληνικών λιγνιτών, ως προσροφητικά μέσα, για τον καθαρισμό υδάτων που φέρουν σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων και εν δυνάμει τοξικών μετάλλων. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε η προσροφητική ικανότητα των δειγμάτων λιγνίτη TH2, TH7, MT2 και MT8 για την απομάκρυνση ιόντων Cu, Pb, Cd και Zn από υδατικά διαλύματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Από τα πειράματα προέκυψε ότι και οι τέσσερις λιγνίτες επιδεικνύουν πολύ καλή συμπεριφορά στην δέσμευση των παραπάνω μεταλλοϊόντων. Σε μεγαλύτερο ποσοστό προσροφήθηκε ο Pb, μετά το Cd και ο Cu και τέλος ο Zn, ενώ ο καλύτερος λιγνίτης αποδείχθηκε ότι είναι τελικά ο MT2. Το συνολικό συμπέρασμα είναι ότι η προσρόφηση οφείλεται στο περιεχόμενο της οργανικής ύλης των λιγνιτών σε χουμικά και φουλβικά οξέα και όχι στο ποσοστό της ανόργανης ύλης τους. Τα πειράματα διήρκησαν περίπου ένα χρόνο (2004-2005) και πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης – Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, με επιβλέποντα Καθηγητή τον κ. Περδικάτη Βασίλειο, Διευθυντή του εργαστηρίου.

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μας στην Δρ. Χημικό κ. Πεντάρη Δέσποινα, για την ευχάριστη συνεργασία της και την πολύτιμη βοήθειά της, τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Φώσκολο Αντώνη για τις συμβουλές του, τους Διδακτορικούς φοιτητές κ. Μωραΐτη Δανιήλ και κ. Μακρή Παγώνα για τις υποδείξεις τους σε θέματα εργαστηρίου και φυσικά τον ίδιο τον κ. Περδικάτη Βασίλειο, Καθηγητή και επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, για την εμπιστοσύνη του και την ευκαιρία που μας πρόσφερε να ασχοληθούμε με ένα θέμα αξιόλογο και ενδιαφέρον συνάμα. Δεν παραλείπουμε να ευχαριστήσουμε και τον Αν. Καθηγητή κ. Κορνίτσα Κωνσταντίνο και τον Καθηγητή κ. Κωστάκη Γεώργιο για την συμμετοχή τους, ως μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	iv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΛΙΓΝΙΤΕΣ – ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ.....	1
1.1 Γενικές πληροφορίες	1
1.2 Εμφάνιση και κατανομή.....	3
1.3 Τυρφοποίηση – Ενανθράκωση.....	3
1.4 Συστήματα ταξινόμησης γαιανθράκων.....	5
1.5 Κατηγορίες γαιανθράκων.....	6
1.6 Ανθρακοπετρογραφική ανάλυση.....	8
1.7 Χημική σύσταση γαιανθράκων.....	8
1.8 Ειδικές δοκιμές.....	9
1.9 Χρήσεις.....	9
1.10 Δυναμικό Ελλάδος.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	12
2.1 Ορισμός.....	12
2.2 Εμφάνιση και αξιοποίηση.....	13
2.3 Οφέλη και κίνδυνοι από τα εν δυνάμει τοξικά μέταλλα.....	15
2.4 Τοξικές απορροές.....	17
2.5 Κινητικότητα των μετάλλων στα υδατικά συστήματα.....	19
2.6 Δίοδοι, Κύκλοι: Βιοσυσσώρευση και επιπτώσεις στο οικοσύστημα.....	20
2.7 Πιθανές δίοδοι τοξικών μετάλλων στο περιβάλλον.....	21
2.8 Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των τοξικών μετάλλων.....	23
2.9 Μέθοδοι ανάλυσης των βαρέων μετάλλων στα εδάφη.....	26
2.9.1 Εισαγωγή.....	26
2.9.2 Μέθοδοι ατομικής φασματομετρίας στην ανάλυση διαλυμάτων.....	28
2.9.3 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS).....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	32
3.1 Εισαγωγή.....	32
3.2 Διαχωρισμός της οργανικής ύλης στα κλάσματά της.....	32
3.2.1 Φύση και ιδιότητες των χουμικών και φουλβικών οξέων.....	33
3.2.2 Βασική δομή και περιεχόμενα ενεργά κέντρα.....	34

3.3 Σχηματισμός συμπλόκων χουμικής ύλης με μέταλλα.....	35
3.4 Συντελεστές ευστάθειας.....	37
3.5 Οι τέσσερις μηχανισμοί προσρόφησης.....	40
3.6 Η προσρόφηση σαν επιφανειακή επικάλυψη.....	47
3.7 Η εκλεκτικότητα των υποκαταστατών για διάφορα μέταλλα.....	48
3.8 Ποσοτική περιγραφή της προσρόφησης.....	49
3.9 Ο σημαντικός ρόλος της ανόργανης ύλης.....	51
3.10 Η συμπεριφορά των ιόντων Cu, Pb, Cd και Zn στα εδάφη.....	52
3.10.1 Προσρόφηση Cu.....	53
3.10.2 Προσρόφηση Pb.....	57
3.10.3 Προσρόφηση Cd.....	60
3.10.4 Προσρόφηση Zn.....	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	66
4.1 Εισαγωγή.....	66
4.2 Δείγματα.....	66
4.2.1 Προέλευση.....	66
4.2.2 Αναλύσεις δειγμάτων.....	67
4.2.3 Προσδιορισμός της Ιοντοεναλλακτικής ικανότητας.....	71
4.3 Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων.....	73
4.4 Πειραματική διαδικασία.....	74
4.4.1 Πείραμα Α.....	75
4.4.2 Πείραμα Β.....	84
4.4.3 Πείραμα Γ.....	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	91
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	95

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην Διπλωματική Εργασία που ακολουθεί, ο αναγνώστης θα έχει την ευκαιρία να εξοικειωθεί με θέματα δέσμευσης ιόντων βαρέων μετάλλων σε οργανικά υλικά, από υδατικά διαλύματα.

Στο Πρώτο Κεφάλαιο γίνεται μία εισαγωγή στους λιγνίτες και τους γαιάνθρακες, στη γένεση – ωρίμανση και τα συστήματα ταξινόμησής τους. Το κεφάλαιο κλείνει με μία σημαντική αναφορά στις εξωηλεκτρικές χρήσεις των λιγνιτών και την σπουδαιότητά τους ως προσροφητικά μέσα καθαρισμού αερίων και υδάτων.

Το Δεύτερο Κεφάλαιο αναφέρεται στα βαρέα και εν δυνάμει τοξικά μέταλλα και την επίδρασή τους στην υγεία του ανθρώπου και ενός οικοσυστήματος γενικότερα. Στις σελίδες που ακολουθούν επιχειρείται μία βαθύτερη προσέγγιση στους τρόπους δειξίδωσης των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον και την κινητικότητά τους στα υδατικά συστήματα, ενώ δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στις μεθόδους ανάλυσης-ανίχνευσης αυτών στα εδάφη.

Το Τρίτο Κεφάλαιο είναι εξ' ολοκλήρου αφιερωμένο στο φαινόμενο της προσρόφησης των συσσωρευμένων σε υδατικά διαλύματα βαρέων μετάλλων από τα οργανικά υλικά. Καταρχήν περιγράφεται η δομή και η φύση της οργανικής ύλης και των κλασμάτων της, ενώ στη συνέχεια διασαφηνίζονται οι τέσσερις μηχανισμοί προσρόφησης που έχουν παρατηρηθεί πειραματικά. Στο τέλος του κεφαλαίου ξεχωρίζει μία νέα άποψη για την θετική παρουσία της ανόργανης ύλης στα ανθρακούχα προσροφητικά μέσα, ενώ κατατίθενται και οι παρατηρήσεις διαφόρων επιστημόνων για την συμπεριφορά συγκεκριμένα των ιόντων Cu, Pb, Cd και Zn στα εδαφικά διαλύματα.

Το Τέταρτο Κεφάλαιο αποτελεί το καθαρά πειραματικό μέρος της διπλωματικής εργασίας. Αρχικά δίνονται χαρακτηριστικές πληροφορίες για την προέλευση και σύσταση των δειγμάτων λιγνίτη που χρησιμοποιήθηκαν και περιγράφεται ολόκληρη η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στα διάφορα στάδια μελέτης του φαινομένου. Ενδιάμεσα παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις και οι αριθμητικές πράξεις που χρειάστηκαν για τη δημιουργία των τελικών διαγραμμάτων προσρόφησης.

Στο Πέμπτο Κεφάλαιο γίνεται η αξιολόγηση των πειραματικών μετρήσεων βάσει των δεδομένων – παρατηρήσεων και εξάγονται τα συμπεράσματα για την καταλληλότητα των ελληνικών λιγνιτών ως προσροφητικά μέσα.

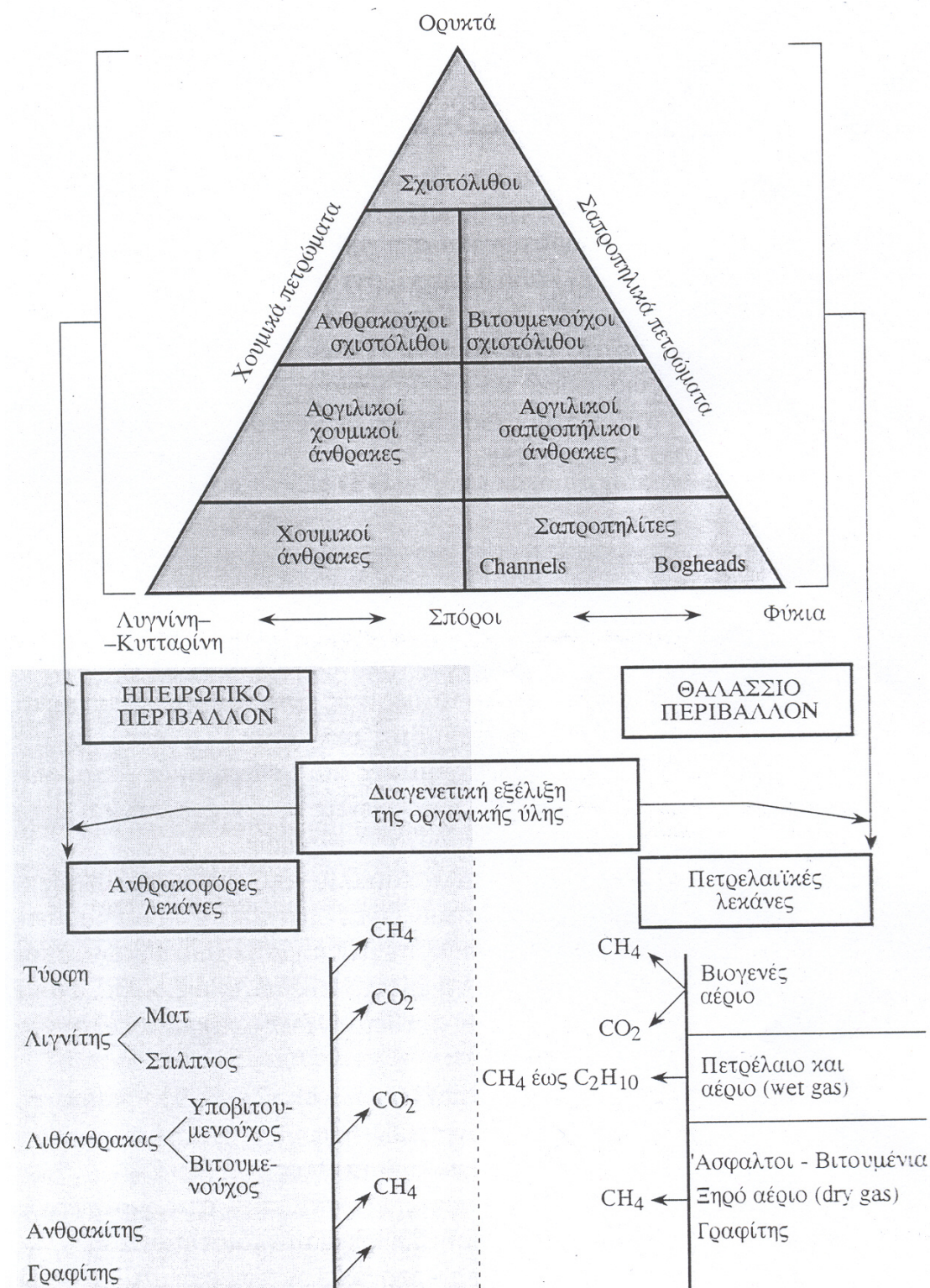
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΛΙΓΝΙΤΕΣ - ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ

1.1 Γενικές πληροφορίες

Ο όρος γαιάνθρακες αναφέρεται σε έναν μεγάλο αριθμό στερεών οργανικών ορυκτών με πολύ διαφορετική σύσταση και ιδιότητες. Αποτελούν μία από τις σημαντικότερες πηγές άνθρακα στον κόσμο και βασική πηγή ενέργειας. Απαντούν σε στρωματοειδείς αποθέσεις, συχνά σε μεγάλα βάθη και έχουν χρώμα μαύρο ή γενικά σκούρο. Οι γαιάνθρακες είναι προϊόντα μερικής αποσύνθεσης ενταφιασμένης βλάστησης κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Η αρχική φυτική ύλη συσσωρεύεται και αποτίθεται σε ιζηματογενείς λεκάνες, όπου με την επίδραση βραδέων βιοχημικών και γεωχημικών διεργασιών μετατρέπεται σταδιακά σε γαιάνθρακα. Η μετατροπή της και ο εμπλουτισμός της σε άνθρακα ονομάζεται ενανθράκωση. Στο μικροσκόπιο έχουν παρατηρηθεί τα **Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά** (Ο.Δ.Π.Σ.), γνωστά και ως ‘macerals’, που συνθέτουν τους γαιάνθρακες και είναι τμήματα φυτών (ρίζες, ιστοί, σπόροι κ.α.). [3, 5]

Οι γαιάνθρακες διακρίνονται με βάση το περιβάλλον που σχηματίζονται σε χουμικούς και σαπροπηλικούς. Οι **χουμικοί** άνθρακες σχηματίζονται σε ηπειρωτικό περιβάλλον και είναι στρωματοποιημένοι. Διέρχονται από το στάδιο της τυρφοποίησης των φυτών στους χώρους που αναπτύχθηκαν και το κύριο οργανικό συστατικό τους είναι ένα σπλιπνό υλικό, ορατό με γυμνό μάτι, που έχει χρώμα καφέ έως μαύρο και προέρχεται από την χουμοποίηση των ξυλωδών ιστών. Στους γαιάνθρακες χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης το υλικό αυτό ονομάζεται χουμινίτης, ενώ στους υψηλότερου βαθμού βιτουμενούχους λιθάνθρακες και τον ανθρακίτη ονομάζεται βιτρινίτης. Οι **σαπροπηλικοί** άνθρακες είναι σπανιότεροι, δεν είναι στρωματοποιημένοι και σχηματίζονται από λεπτόκοκκη οργανική ύλη σε ήρεμο περιβάλλον ρηχών υδάτων ελλείψει οξυγόνου (θαλάσσιο περιβάλλον κοντά σε ακτές, κλειστές λίμνες, λιμνοθάλασσες, μικρά έλη). Συνήθως δεν περνούν από το στάδιο της τυρφοποίησης, ακολουθούν ωστόσο τις ίδιες διαγενετικές μεταβολές. Περιέχουν αλλόχθονο οργανικό και ανόργανο υλικό που μεταφέρεται μέχρι την ιζηματογενή λεκάνη. Διακρίνονται μακροσκοπικά σε δύο κατηγορίες, τους ‘boghead coals’ (υψηλά ποσοστά υπολειμμάτων φυκιών) και τους ‘cannel coals’ (συμπαγείς με υψηλή περιεκτικότητα σε σπόρους). [3]

Στο Σχήμα 1.1 που ακολουθεί, είναι εμφανής ο σχηματισμός και η εξέλιξη των κοιτασμάτων των ορυκτών καυσίμων εντός των λεκανών ιζηματογένεσης.



Σχήμα 1.1: Σχηματισμός και εξέλιξη των στερεών, υγρών και αερίων ορυκτών καυσίμων στις λεκάρες ιζηματογένεσης (Θεοδωρίκας, 2000).

1.2 Εμφάνιση και κατανομή

Στη γεωλογική ιστορία είναι γνωστές **δύο μεγάλες περιόδους σχηματισμού** γαιανθράκων. Η **αρχαιότερη** διήρκεσε από το Κατώτερο Λιθανθρακοφόρο μέχρι το Πέρμιο (πριν από 345 μέχρι 225 εκ. χρόνια). Κατά την περίοδο αυτή σχηματίστηκαν οι μεγάλες αποθέσεις γαιανθράκων στη Βόρεια Αμερική και την Ευρώπη. Τα πετρώματα του Λιθανθρακοφόρου σχηματίστηκαν σε μία ευρεία ζώνη, κύρια στο Βόρειο Ημισφαίριο. Το συνολικό πάχος αυτών των σχηματισμών είναι τεράστιο και πρέπει να υπερβαίνει τα 4.300 μέτρα στη διάρκεια του Ανώτερου Λιθανθρακοφόρου. Είναι πολύ πιθανό ότι στη διάρκεια αυτής της περιόδου υπήρχαν μεγάλες ελώδεις εκτάσεις που βυθίστηκαν σιγά-σιγά κάτω από την επιφάνεια της Γης. Ένα παράδειγμα μιας τέτοιας μεγάλης βυθισμένης περιοχής είναι το ανατολικό τμήμα των ΗΠΑ, όπου γίνεται εκμετάλλευση γαιανθράκων στην περιοχή του Πίτσμπουργκ. Εξαιτίας γεωλογικών μετατοπίσεων, σε πολλά μέρη έχουν εξαφανιστεί τα πολύ πλούσια στρώματα γαιανθράκων του Ανώτερου Λιθανθρακοφόρου. Ο συνολικός όγκος των αποθέσεων των γαιανθράκων δεν ξεπερνά το 2% όλων των ιζημάτων του Λιθανθρακοφόρου, δηλαδή οι γαιάνθρακες είναι σπάνιοι ακόμη και μέσα στα στρώματα του Λιθανθρακοφόρου. Η **δεύτερη** περίοδος σχηματισμού γαιανθράκων, ποιοτικά λιγότερο σημαντική από το Λιθανθρακοφόρο, άρχισε στο Ανώτερο Κρητιδικό (πριν από 70 εκ. χρόνια) και έφτασε στο μέγιστό της στη διάρκεια του Τριτογενούς (πριν από 2,5 έως 65 εκ. χρόνια). Οι λιγνίτες και οι γαιάνθρακες ανήκουν σχεδόν όλοι σε αυτήν την περίοδο. Στο δυτικό τμήμα της Βόρειας Αμερικής υπάρχουν τεράστια γαιανθρακοφόρα πεδία που σχηματίστηκαν κατά το Κρητιδικό και εκτείνονται από την Γιούτα μέχρι την Αλάσκα. Στην Ευρώπη λιγνιτοφόρα πεδία αναπτύχθηκαν στη Νότια Γαλλία και την Κεντρική Ευρώπη στη διάρκεια του Ανώτερου Κρητιδικού και του Κατώτερου Τριτογενούς. Η πλειονότητα των λιγνιτικών σχηματισμών, καθώς και οι Τριτογενούς γαιάνθρακες της Ιαπωνίας, Ινδονησίας και Παταγονίας, σχηματίστηκαν κατά το Μειόκαινο (πριν από 7 - 26 εκ. χρόνια). [2]

1.3 Τυρφοποίηση – Ενανθράκωση

Η εξέλιξη των κοιτασμάτων των ορυκτών καυσίμων μέσα στις λεκάνες ιζηματογένεσης διακρίνει τους γαιάνθρακες ανάλογα με τον βαθμό ενανθράκωσης (**rank**) ως εξής:

Τύρφη → Λιγνίτες → Λιθάνθρακες → Ανθρακίτης → Γραφίτης

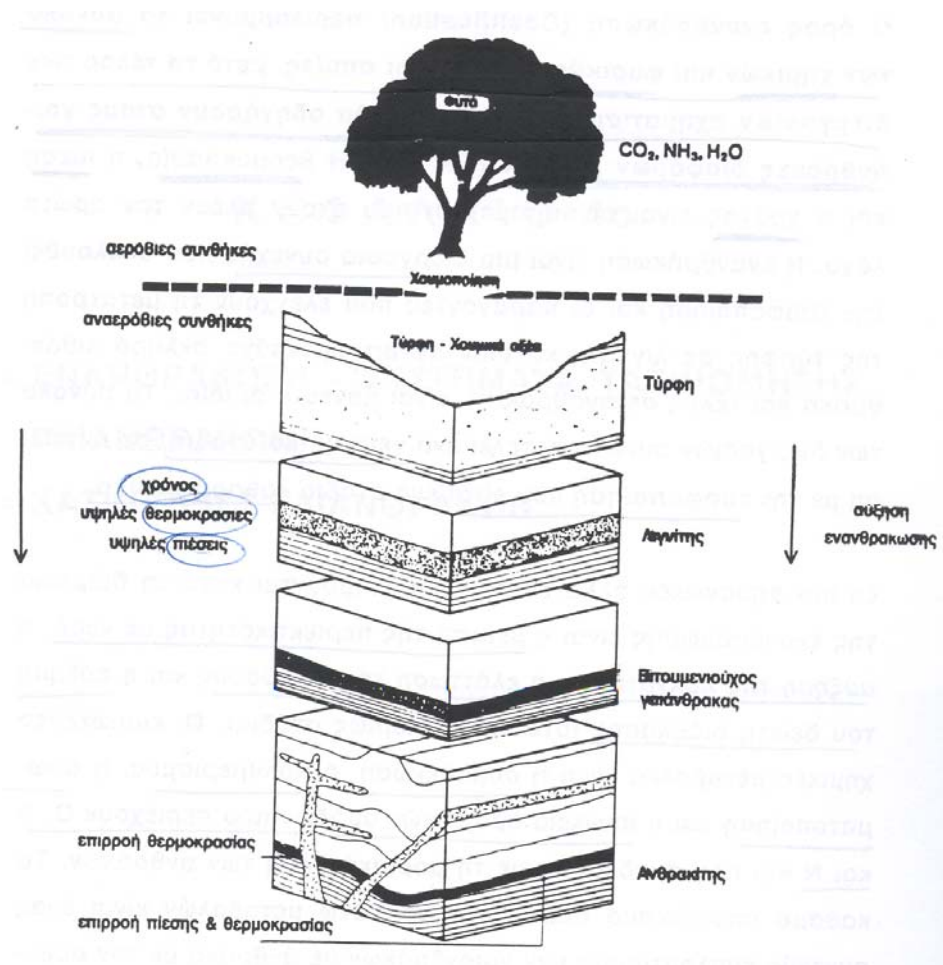
Η διαδικασία της **τυρφοποίησης** [5] είναι καθαρά **βιοχημική** και αποτελείται από τα εξής δύο στάδια:

- 1) το πρώτο στάδιο χαρακτηρίζεται από γρήγορη οξείδωση στην επιφάνεια ή αμέσως κάτω από αυτήν.
- 2) το δεύτερο στάδιο χαρακτηρίζεται από βραδύτερες μεταβολές κάτω από αναγωγικές συνθήκες.

Ο βαθμός της αποσύνθεσης και χουμοποίησης του νεκρού φυτικού υλικού είναι συνάρτηση του ρυθμού της οξείδωσης. Το συσσωρευμένο φυτικό υλικό αποτελείται από ιστούς των οποίων τα κυριότερα δομικά συστατικά είναι η κυτταρίνη και η λιγνίνη. Σε αυτά συναντάμε και πρωτεΐνες, αζωτούχες ενώσεις, έλαια, κηρούς, ρητίνες και τανίνη. Η ταχύτητα της καταβύθισης, το ύψος του στρώματος του νερού και το κλίμα ελέγχουν την διάρκεια και τις συνθήκες της πρώτης φάσης, καθώς επίσης και την σύσταση της οργανικής ύλης που είναι διαθέσιμη για τις επακόλουθες διεργασίες ενανθράκωσης.

Η **ενανθράκωση** (coalification ή carbonification) [5] είναι μία συνεχής διαδικασία η οποία ακολουθεί την τυρφοποίηση και είναι κατά βάθος **γεωχημική**. Περιλαμβάνει δε ένα σύνολο φυσικοχημικών αλλαγών που οδηγούν στον σχηματισμό γαιανθράκων διαφόρων βαθμών (rank). Οι παράγοντες που ελέγχουν την μετατροπή της τύρφης σε ανθρακίτη εξακολουθούν να είναι οι ίδιοι, ωστόσο τον πρώτο λόγο έχουν πλέον η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος. Οι πιο σημαντικές αλλαγές που παρατηρούνται κατά τη διάρκειά της ενανθράκωσης είναι η μείωση της περιεκτικότητας των γαιανθράκων σε νερό και πτητικά συστατικά, η αύξηση της πυκνότητάς τους, η ελάττωση του πορώδους τους, η αύξηση της θερμαντικής τους ικανότητας ή θερμογόνου δύναμης και η αύξηση της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη που περιέχουν. Κατά την ωρίμανση οι γαιάνθρακες συμπυκνώνονται, πολυμερίζονται, αρωματοποιούνται και χάνουν δραστικές ομάδες που περιέχουν O, S και N και συνδέονται με τη μοριακή δομή τους. Το καθαρό αποτέλεσμα όλων των παραπάνω μεταβολών είναι ένας συνεχής εμπλουτισμός των γαιανθράκων σε άνθρακα.

Ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας χουμοποίησης-τυρφοποίησης και ενανθράκωσης του νεκρού φυτικού υλικού.



Σχήμα 1.2: Η διαδικασία της τυρφοποίησης και ενανθράκωσης του νεκρού φυτικού υλικού (Παπανικολάου, 2003).

1.4 Συστήματα ταξινόμησης γαιανθράκων

Οι γαιάνθρακες είναι ιζήματα με ιδιόμορφη σύσταση (οργανικά συστατικά ‘maceral’ και ανόργανη ύλη) που διαφοροποιούνται ανάλογα με το περιβάλλον εναπόθεσης και τις φυσικοχημικές διεργασίες που υφίστανται στο πέρασμα του χρόνου. Ο καθορισμός του σταδίου ενανθράκωσής τους απαιτεί ακριβή γνώση των διεργασιών αυτών και των μεταβολών που αυτές προκαλούν. Για παράδειγμα, η ταξινόμησή τους μόνο με βάση τον λόγο πτητικών συστατικών προς το μόνιμο άνθρακα δεν μπορεί να εφαρμοστεί για ολόκληρη τη σειρά των γαιανθράκων επειδή η διαδικασία της ενανθράκωσης δεν είναι σταθερή και ομοιόμορφη. Για αυτόν τον λόγο πρέπει να λαμβάνονται υπόψη περισσότερες από μία παραμέτρους όπως η ανακλαστικότητα, η θερμαντική ικανότητα και άλλες. Ο συνδυασμός τους μπορεί να δώσει την πλέον αξιόπιστη σειρά ταξινόμησης. [5]

1.5 Κατηγορίες γαιανθράκων

Όπως αναφέρθηκε η ωρίμανση των γαιανθράκων τους διακρίνει σε τέσσερις κύριες κατηγορίες: **τύρφη**, **λιγνίτης**, **λιθάνθρακας** και **ανθρακίτης**. [5]

α) Τύρφη

Η τύρφη είναι ο νεότερος σε ηλικία γαιάνθρακας και κατά συνέπεια εκείνος με τον χαμηλότερο βαθμό ενανθράκωσης που απαντάται στη φύση. Είναι προϊόν αποσύνθεσης των φυτών και ο σχηματισμός της τοποθετείται στο Τεταρτογενές. Συναντάται σε ευνοϊκά για την ανάπτυξη βλάστησης κλίματα και όπου υπάρχουν λιμνάζοντα νερά. Λόγω του υψηλού πορώδους έχει υψηλό ποσοστό υγρασίας που υπερβαίνει το 90%. Ανάλογα με τη γεωγραφική θέση σχηματισμού της, οι τυρφώνες διακρίνονται σε:

- ❖ Τυρφώνες παραλίμνιους, έλους ή βάλτου.
- ❖ Τυρφώνες παράκτιους.
- ❖ Τυρφώνες δέλτα ποταμών.
- ❖ Τυρφώνες λιμνοθάλασσας ή κλειστών θαλασσίων κόλπων κ.ά.

Στην Ελλάδα απαντούν κατά κανόνα τύρφεις λιμνοτελματικού τύπου. Το Ι.Γ.Μ.Ε. έχει εντοπίσει σημαντικά κοιτάσματα τύρφης στους Φιλίππους Καβάλας, στην Έδεσσα, στην Πρέβεζα, στην λίμνη Χειματίτιδας Πτολεμαΐδας και τον Πύργο.

β) Λιγνίτης

Οι λιγνίτες ανήκουν στους γαιάνθρακες με μικρό σχετικά βαθμό ενανθράκωσης. Στον όρο αυτό δεν αποδίδονται πάντα από όλους τους επιστήμονες οι ίδιες φυσικοχημικές ιδιότητες. Οι ίδιοι οι λιγνίτες εξάλλου ποικίλλουν από κοίτασμα σε κοίτασμα και οι ποιοτικές αποκλίσεις θεωρούνται φυσιολογικές ακόμα και μέσα στο ίδιο το κοίτασμα. Οι λιγνίτες διακρίνονται στους μαλακούς (γαιώδεις) και στους σκληρούς (συμπαγείς, αλαμπείς ή στιλπνούς). Οι μεν πρώτοι έχουν χρώμα σκούρο καστανό έως καστανόμαυρο, αποσαθρώνονται εύκολα, είναι λεπτοστρωματώδεις, φυλλώδεις και σπάνια συμπαγείς. Συχνά διακρίνονται σε αυτούς φυτικά λείψανα και ανόργανη ύλη (χαλαζιάς, ασβεστίτης, γύψος, άστριοι, μαρμαρυγίας κ.α.). Οι σκληροί λιγνίτες έχουν συναφείς χρωματισμούς, είναι συμπαγείς και σπάνια παρατηρούνται σε αυτούς φυτικά υπολείμματα ή κάποια στρώση. Στην Ελλάδα, υπάρχουν σημαντικότερα αποθέματα ενός άλλου τύπου λιγνίτη γνωστού ως ξυλίτης. Ο

ξυλώδης τύπος αποτελείται κατά πλειοψηφία από συστατικά δέντρων (κορμοί, κλαδιά, ρίζες, φύλλα) και μερικές φορές φέρει ποσότητες ανόργανης ύλης. Ο ξυλίτης είναι σκληρός, συχνά ινώδης και για την κοπή του χρησιμοποιείται πριόνι. Τα λιγνιτικά αποθέματα της Ελλάδος εντοπίζονται στην Μεγαλόπολη, Πτολεμαΐδα, Αμύνταιο, Φλώρινα, Κομνηνά, Κοζάνη, Ελασσόνα, Δράμα.

γ) Λιθάνθρακας

Οι λιθάνθρακες ανήκουν στους γαιάνθρακες με υψηλό βαθμό ενανθράκωσης. Είναι σημαντικοί λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε άνθρακα, της μεγάλης θερμαντικής ικανότητας και των αποθεμάτων τους σε παγκόσμιο επίπεδο. Απαντώνται στα στρώματα του Λιθανθρακοφόρου και του Περμίου. Στην Ελλάδα υπάρχουν μικρές εμφανίσεις φακοειδών στρωμάτων λιθάνθρακα που δεν αξιολογούνται ως κοιτάσματα (Χίος, Μονεμβασία Λακωνίας και Κεντρική Εύβοια). Ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε πτητικά συστατικά διακρίνονται σε φλογάνθρακες, αεριοφλογάνθρακες, αεριάνθρακες (γερμανική ορολογία) ή βιτουμενιούχους γαιάνθρακες υψηλής, μέσης και χαμηλής περιεκτικότητας σε αυτά και ημιανθρακίτης (αμερικάνικη ορολογία).

δ) Ανθρακίτης

Οι ανθρακίτες σχηματίζονται κατά το τελευταίο στάδιο της ενανθράκωσης και έχουν το μεγαλύτερο ποσοστό σε άνθρακα (περίπου 90 – 95 %) μετά τον γραφίτη και το διαμάντι. Μοιάζουν με τους λιθάνθρακες και δύσκολα διαχωρίζονται μακροσκοπικά από αυτούς. Στον πίνακα που ακολουθεί σημειώνονται διάφορες παράμετροι των τεσσάρων κατηγοριών γαιανθράκων.

Πίνακας 1.1: Χαρακτηριστικές παράμετροι γαιανθράκων (Παπανικολάου, 2003).

Κατηγορία	Πυκνότητα	Ολικός C (επί ξηρού)	Υγρασία	A.Θ.Ι. Kcal/Kgr (επί ξηρού)
Τύρφη	1	55-65	65-90	3000-5000
Λιγνίτης	1,1-1,3	65-75	10-50	4000-6000
Λιθάνθρακας	1,2-1,5	75-90	2-7	6000-8000
Ανθρακίτης	1,4-1,7	90-95	1-2	>8000

1.6 Ανθρακοπετρογραφική ανάλυση

Οι αναλυτικές διαδικασίες της ανθρακοπετρογραφικής μελέτης ενός γαιάνθρακα διακρίνονται σε δύο είδη: τις μακροσκοπικές και τις μικροσκοπικές. [5]

α) Παρατηρώντας **μακροσκοπικά** ένα δείγμα γαιάνθρακα, εντοπίζονται ταινίες πάχους 5 mm ή περισσότερο, οι οποίες καλούνται λιθοτύποι. Κάθε λιθοτυπική ομάδα διαχωρίζεται ανάλογα με **i)** τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της (χρώμα, στιλπνότητα, φωτεινότητα, θραυσμός, εγκλείσματα), **ii)** την προέλευση - γένεση (χουμική-σαπροπηλική) και **iii)** τα τεχνολογικά χαρακτηριστικά του γαιάνθρακα (μεταποιητικές διεργασίες, βιομηχανικές εφαρμογές). Οι τέσσερις **λιθοτυπικές ομάδες** είναι:

- ο θεμελιώδης λιγνίτης, matrix coal
- ο ξυλιτικός λιγνίτης, xylitic coal
- ο φουζιτικός λιγνίτης, fusitic coal
- και ο πλούσιος σε ανόργανα συστατικά λιγνίτης, mineral coal.

β) Με την **μικροσκοπική** παρατήρηση ταυτοποιήθηκαν τα **Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά (Ο.Δ.Π.Σ.)** των γαιανθράκων που ορίζονται διεθνώς και ως **‘macerals’**. Ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής τους και τις μεταξύ τους σχέσεις, τα ‘macerals’ επηρεάζουν τις οπτικές, χημικές, φυσικές και τεχνολογικές ιδιότητες (εξανθράκωση, καύση, εξαέρωση, υδρογόνωση – υγροποίηση, πυρόλυση) των γαιανθράκων. Τα ‘macerals’ κατανέμονται στις τρεις κύριες ομάδες:

- ομάδα βιτρινίτη / χουμινίτη
- ομάδα λειπτινίτη
- ομάδα ινερτινίτη.

1.7 Χημική σύσταση γαιανθράκων

Οι διάφοροι αναλυτικοί προσδιορισμοί έχουν ως στόχο αφενός την προσεγγιστική ή άμεση ανάλυση και αφετέρου την στοιχειακή. Στην **προσεγγιστική ή άμεση ανάλυση** γαιανθράκων περιλαμβάνονται οι προσδιορισμοί του ποσοστού υγρασίας, πτητικών, τέφρας και μόνιμου άνθρακα ενός δείγματος. Στην **στοιχειακή ανάλυση** προσδιορίζονται τα κατεξοχήν χημικά συστατικά των γαιανθράκων, δηλαδή η περιεκτικότητά τους σε άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο και θείο. [5]

1.8 Ειδικές δοκιμές

Στις ειδικές δοκιμές των γαιανθράκων περιλαμβάνονται οι εξής προσδιορισμοί [5]:

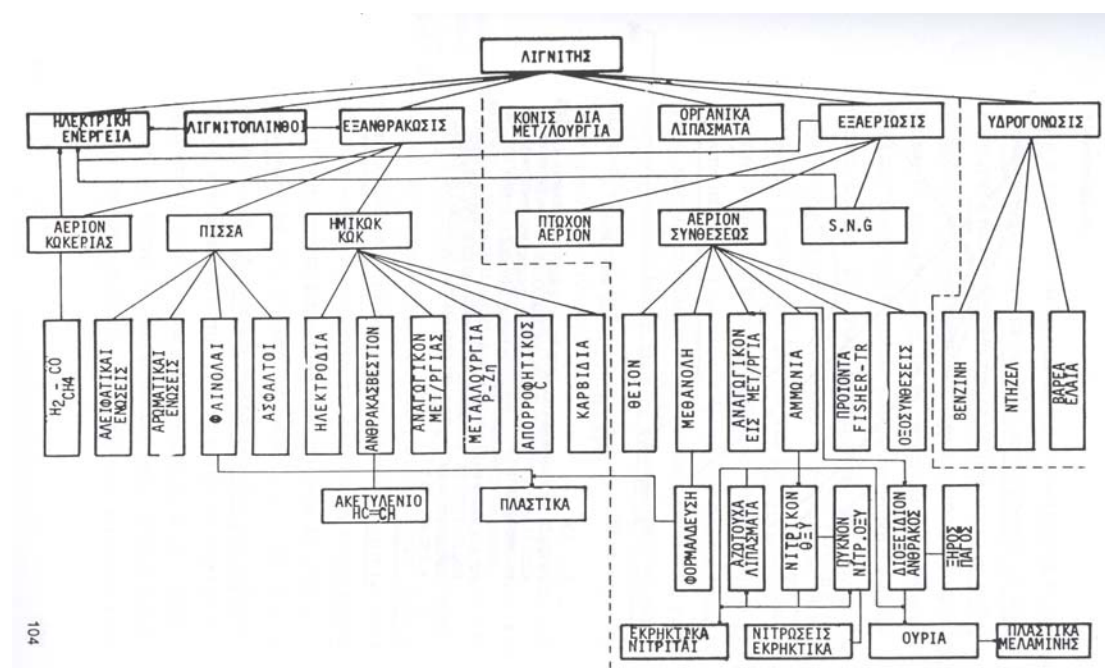
- θερμογόνος δύναμη
- δείκτης ελεύθερης διόγκωσης, δείκτης συσσωμάτωσης
- ορυκτολογική σύσταση (αργιλοπυριτικά-ανθρακικά-θειικά ορυκτά, σουλφίδια)
- πυκνότητα, πορώδες
- ειδική επιφάνεια
- μικροσκληρότητα
- διαμαγνητική επιδεκτικότητα
- διηλεκτρική σταθερά

1.9 Χρήσεις

Οι κατεργασίες που υφίστανται οι γαιάνθρακες για την παραγωγή πρώτων υλών και ενέργειας είναι οι ακόλουθες [5]:

- Αεριοποίηση
- Υγροποίηση
- Απανθράκωση

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται οι τεχνολογικές εφαρμογές του λιγνίτη.

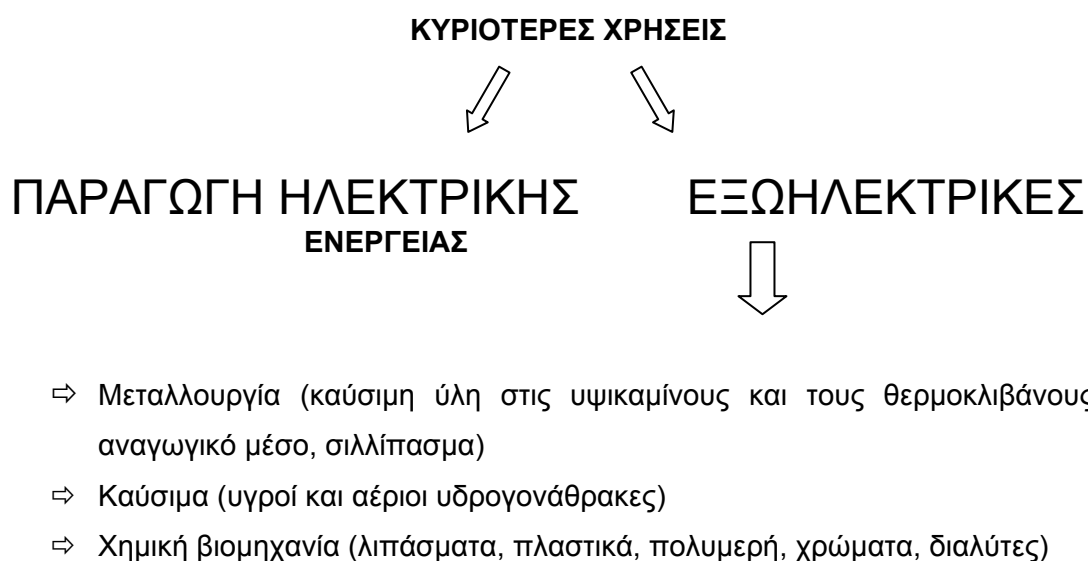


Σχήμα 1.3: Κατεργασίες και προϊόντα λιγνίτη (Παπανικολάου, 2003).

Οι παραπάνω διεργασίες δίνουν διάφορα χρήσιμα προϊόντα: αρωματικό αργό πετρέλαιο, κωκ, μίγμα βαρέων υγρών υδρογονανθράκων ή πίσσα, μίγμα αέριων υδρογονανθράκων και μπρικήττες. Τα προϊόντα αυτά ανήκουν στις **εξωηλεκτρικές χρήσεις των γαιανθράκων**, έναν όρο που περιλαμβάνει πλείστες εφαρμογές.

Ως γνωστόν, μία από τις πιο κοινές και διαδεδομένες χρήσεις των γαιανθράκων, ιδιαίτερα στην Ελλάδα, είναι η καύση τους στους Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς της χώρας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Σε αυτούς τους σταθμούς καταλήγουν οι «υψηλής αξίας» λιγνίτες που πληρούν τις ελάχιστες απαιτούμενες προδιαγραφές, δηλαδή μία ικανοποιητική θερμαντική ικανότητα (θερμογόνο δύναμη) και μία μικρή περιεκτικότητα σε ανόργανα ορυκτά (τέφρα). Τι γίνεται όμως με τους «χαμηλής αξίας» λιγνίτες που κρίνονται ως ακατάλληλοι για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος; Την απάντηση σε αυτό το ερώτημα έρχεται να δώσει ο όρος εξωηλεκτρικές χρήσεις. Μάλιστα, όπως εύκολα αντιλαμβάνεται κανείς, οι εξωηλεκτρικές εφαρμογές των γαιανθράκων διαδραματίζουν τελικά έναν πολύ σπουδαίο ρόλο στην σύγχρονη πραγματικότητα. Αρκεί να αναλογιστεί κανείς τον μερίδιό τους στην προστασία του περιβάλλοντος (παραγωγή φίλτρων ενεργού άνθρακα, καθαρισμός υδάτων κ.λ.π.) και όχι μόνο. Έτσι λοιπόν, ακόμα και εκείνοι οι λιγνίτες που χαρακτηρίζονται από μικρή θερμογόνο δύναμη μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τέτοιο τρόπο και να καταταχθούν τελικά στο ίδιο επίπεδο με τους θεωρητικά «καλύτερους» λιγνίτες.

Ακολουθεί σχηματική παράσταση των κυριότερων εφαρμογών των γαιανθράκων και μία σύντομη αναφορά των εξωηλεκτρικών τους χρήσεων. [4]



- ⇒ Βιομηχανία υλικών υψηλής τεχνολογίας (ανθρακονήματα, καρβίδια του πυριτίου)
- ⇒ Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων
- ⇒ Φαρμακοβιομηχανία
- ⇒ Προσρόφηση τοξικών αερίων / μετάλλων
- ⇒ Βιολογικοί καθαρισμοί
- ⇒ Πολφοί γεωτρήσεων
- ⇒ Εδαφοβελτιωτικά

1.10 Δυναμικό Ελλάδος

Μέχρι το έτος 2000 ο λιγνίτης κάλυπτε το **69.2 %** της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Ελλάδος, όταν το φυσικό αέριο κάλυπτε το 12.5 %, το πετρέλαιο το 9.2 % και το νερό το υπόλοιπο 9.1 % των ενεργειακών αναγκών της χώρας. Μέχρι το 2023, προβλέπεται ότι 3.842 εκ. τόνοι εκμεταλλεύσιμου λιγνίτη θα επαρκούν για την κάλυψη του 70 % των ενεργειακών αναγκών, αφήνοντας τουλάχιστον απόθεμα 1.500 εκ. τόνων. Συγκεκριμένα το Ι.Γ.Μ.Ε. έχει προσδιορίσει 6,7 δις. τόνους λιγνίτη γεωλογικά επιβεβαιωμένων αποθεμάτων, εκ των οποίων τα 3,85 δις. τόνοι είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμοι, οι 1.6 δις. τόνοι αποτελούν τα δυνατά αποθέματα και τα 2,3 δις. τόνοι είναι πιθανά αποθέματα. Σε αυτά πρέπει να προστεθούν και 4,3 δις. m³ τύρφης στους Φιλίππους της Ανατολικής Μακεδονίας, οι οποίοι ισοδυναμούν θερμοδυναμικά με 1,7 δις. τόνους λιγνίτη τύπου Πτολεμαΐδας. [5]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.1 Ορισμός

Τα **βαρέα μέταλλα** αποτελούν φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της γης, που χαρακτηρίζονται από πυκνότητες μεγαλύτερες των 5 gr/cm^3 (κατά Forstner-Wittmann, 1983) ή έχουν ατομικό βάρος μεγαλύτερο του 20 (κατά Mason, 1981). Συνήθως σε αυτά περιλαμβάνονται τα στοιχεία που έχουν ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (σκάνδιο) και του 84 (πολώνιο). Στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως βαρέα μέταλλα εκείνα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου, όπως είναι ο Pb, το Ni, ο Hg, το Cd, ο Sn, ο Zn, ο Cu, το Mn και άλλα. Σχετικά με την συχνότητα εμφάνισής τους, ο σίδηρος χαρακτηρίζεται από τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στη λιθόσφαιρα. Η πλειονότητα ωστόσο των βαρέων μετάλλων χαρακτηρίζεται από χαμηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά συστήματα και για αυτόν τον λόγο κάποια από αυτά καλούνται και **ιχνοστοιχεία**. Συγκεκριμένα, τα ιχνοστοιχεία έχουν συγκέντρωση μικρότερη του 0.1 % στη λιθόσφαιρα ή μικρότερη του 1 ppm στο θαλασσινό νερό. [6]

Πίνακας 2.1: Χημικές ιδιότητες των βαρέων μετάλλων (Alloway, 1995).

Στοιχείο	Ομάδα στον περιοδικό πίνακα	Ατομικός αριθμός	Ατομικό βάρος	Ιόντα	Ιοντική ακτίνα*	Ηλεκτραρνη- τικότητα**	Ιοντικό δυναμικό (φορτίο/ακτίνα)
Ag	IB	47	107.87	Ag ⁺	1.26	1.9	—
As	VA	33	74.92	As ³⁺	0.58	—	—
				As ⁵⁺	0.46	1.9	—
Au	IB	79	196.97	Au ⁺	1.37	2.4	—
Cd	IIB	48	122.40	Cd ²⁺	0.97	1.7	—
Co	VIII	27	58.93	Co ²⁺	0.72	1.8	2.6
Cr	VIB	24	52.00	Cr ³⁺	0.63	1.6	4.3
				Cr ⁶⁺	0.52	—	16.0
Cu	IB	29	63.54	Cu ⁺	0.96	1.9	—
				Cu ²⁺	0.72	2.0	2.5
Hg	IIB	80	200.59	Hg ²⁺	1.10	1.9	—
Mn	VIIB	25	54.94	Mn ²⁺	0.80	1.5	—
				Mn ³⁺	0.66	—	—
				Mn ⁴⁺	0.60	—	6.5
Mo	VIB	42	95.94	Mo ⁴⁺	0.70	—	—
				Mo ⁶⁺	0.62	1.8	12.0
Ni	VIII	28	59.71	Ni ²⁺	0.69	1.8	2.6
Pb	IVA	82	207.19	Pb ²⁺	1.20	1.8	1.9
Sb	VA	51	121.75	Sb ³⁺	0.76	—	—
				Sb ⁵⁺	0.62	1.9	—
Se	VIA	34	78.96	Se [—]	[2.00]	2.4	3.7
				Se ⁶⁺	0.42	—	—
Sn	IVA	50	118.69	Sn ²⁺	0.93	1.8	1.5
				Sn ⁴⁺	0.71	1.9	—
Tl	IIIA	81	204.37	Tl ⁺	1.47	—	—
				Tl ³⁺	0.95	1.8	—
U	Actinide series	92	238.04	U ⁴⁺	0.97	—	—
				U ⁶⁺	0.80	1.7	—
V	VB	23	50.94	V ³⁺	0.74	1.6	—
				V ⁴⁺	[0.65]	—	—
				V ⁵⁺	0.59	—	11.0
W	VIB	74	183.85	W ⁶⁺	0.62	1.7	—
Zn	IIB	30	65.37	Zn ²⁺	0.74	1.7	2.6

*Η ιοντική ακτίνα είναι για 6 διευθύνσεις.

**Τιμές ηλεκτραρνητικότητας για άλλα στοιχεία: S 2.5, O 3.5, I 2.5, Cl 3.0, F 4.0. Από αυτές τις τιμές μπορεί να γενικευτεί ότι ο δεσμός μεταξύ δύο οποιονδήποτε ατόμων θα είναι ομοιοπολικός αν οι ηλεκτραρνητικότητες μοιάζουν και ιοντικός αν διαφέρουν πολύ.

Πηγές:

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., Trace Elements in Soils and Plants, 2nd edition CRC Press, Boca Raton, Fla (1992).

Krauskopf, K.B., Introduction to Geochemistry, McGraw-Hill, New York (1967).

Στον Πίνακα 2.3 δίνονται τα κυριότερα ορυκτά και μία σύντομη περίληψη των μεταλλουργικών διεργασιών γνωστών βαρέων μετάλλων, ενώ στον Πίνακα 2.4 δίνεται η τάση της παραγωγής στην βιομηχανία βαρέων μετάλλων και οι εκτιμώμενες ποσότητες τους, που καταλήγουν στα εδάφη. [11]

Πίνακας 2.3: Ορυκτά και μεταλλουργία βαρέων μετάλλων (Fergusson, 1990).

Μέταλλο	Κύρια Ορυκτά	Μεταλλουργία
Cd	CdS greenochite εντοπίζεται στα κοιτάσματα Zn	Παραπροϊόν της παραγωγής Zn. Κατά την τήξη του ψευδαργύρου σχηματίζεται Cd/CdO, που εξάγεται στα καπναέρια.
Hg	HgS cinnibar	Μετά από πύρωση παρουσία αέρα, διαμορφώνει οξείδιο και ακολουθεί θερμική διάσπαση. $HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$ or $HgS + Fe \rightarrow Hg + FeS$ or $HgS + 4CaO \rightarrow Hg + 3CaO + CaSO_4$
Pb	PbS galena PbCO ₃ cerussite PbSO ₄ anglesite	Πύρωση: $2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2$ Αναγωγή: $PbO + C \rightarrow Pb + CO$ $PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2$ $2PbO + PbS \rightarrow 3Pb + SO_2$ $FeAsS \rightarrow As + FeS$ $As_2O_3 + 2C \rightarrow 2As + CO/CO_2$
As	As ₄ S ₄ realgar As ₂ S ₃ orpiment As ₂ O ₃ arsenolite FeAsS arsenopyrite FeAs ₂ loellingite	
Sb	Sb ₂ S ₃ stibnite	$Sb_2O_3 + 2C \rightarrow 2Sb + CO/CO_2$ $Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 2Sb + 3FeS$
Bi	αBi ₂ O ₃ bismite Bi ₂ S ₃ bismuthinite (BiO ₂)CO ₃ bismutite	Παραπροϊόν της τήξης των Pb/Zn και Cu στα καπναέρια. Πύρωση και αναγωγή παρόμοια με του αντιμονίου Sb ₂ S ₃ .
In	In in ZnS	Όπως και στο θάλλιο.
Tl	Tl ⁺ in PbS και με Rb ⁺ στους καλιούχους άστριους.	Από καπναέρια της τήξης ορυκτών Pb/Zn.
Se & Te	Εμφανίζονται με σουλφίδια Cu, Ag, Au, Zn, Cd	Λαμβάνονται στην άνοδο, κατά την ηλεκτρόλυση του Cu. Το Se εντοπίζεται και στα όξινα θειικά λύματα, καθώς επίσης και στα καπναέρια της τήξης Cu/Pb. Με πύρωση προκύπτουν τα οξυανιόντα τους και ακολουθεί η αναγωγή τους.

Πίνακας 2.4: Οι αλλαγές στην πρωτογενή παραγωγή μετάλλων και οι παγκόσμιες εκπομπές στα εδάφη σε 10³ t/έτος, από το World Resources Institute (Alloway, 1995).

Μέταλλο	Ετος				Παγκόσμιες εκπομπές στα εδάφη (Nriagu - Pacyna)
	1975	1980	1985	1990	1980s
Cd	15.2	18.2	19.1	20.2	22
Cu	6739.0	7204.0	7870.0	8814.0	954
Hg	8.7	6.8	6.1	5.8	8.3
Ni	723.8	658.2	687.3	836.9	325
Pb	3432.2	3448.2	3431.2	3367.2	796
Sn	232.2	247.3	180.7	219.3	—
Zn	3975.4	4030.3	4723.1	5570.9	1372

2.3 Οφέλη και κίνδυνοι από τα εν δυνάμει τοξικά μέταλλα

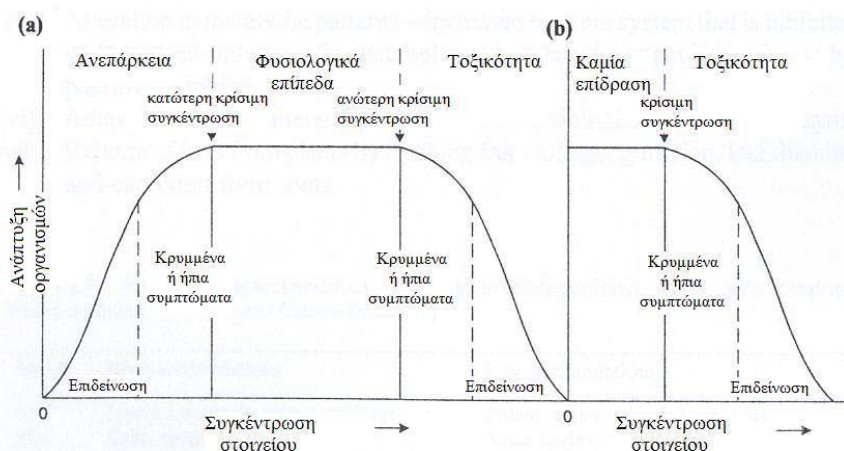
Παρά τις χαμηλές τους συγκεντρώσεις τα βαρέα μέταλλα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στους ζώντες οργανισμούς και τα διάφορα οικοσυστήματα, επιδρώντας πότε αρνητικά και πότε θετικά. Παρεμβαίνοντας στις βιοχημικές - βιολογικές λειτουργίες, συμμετέχουν στις μεταβολικές διεργασίες και επηρεάζουν την φυσιολογία των οργανισμών. Ανάλογα με την χρησιμότητά τους στον άνθρωπο διακρίνονται σε απαραίτητα και μη απαραίτητα [6, 110]. Απαραίτητα θεωρούνται τα βαρέα μέταλλα που ανιχνεύονται σε σταθερές συγκεντρώσεις στους υγείς ιστούς και δεν προκαλούν διαταραχές ή ασθένειες – παθήσεις, όπως συμβαίνει με τα μη απαραίτητα μέταλλα. Συχνά όμως είναι δύσκολος ο μεταξύ τους διαχωρισμός. Σημειώνεται δε ότι από τα 30 απαραίτητα για την ζωή στοιχεία, τα 17 είναι μέταλλα και τα 4 μεταλλοειδή. Η τοξικότητα των μετάλλων είναι ανεξάρτητη από το αν είναι απαραίτητα ή όχι στους οργανισμούς, αφού όλα τα μέταλλα είναι εν δυνάμει τοξικά σε υψηλές συγκεντρώσεις. Στον Πίνακα 2.5 κατηγοριοποιούνται εκείνα τα στοιχεία που ρυθμίζουν την καλή λειτουργία των ανθρώπινων οργάνων και των βιολογικών / βιοχημικών διεργασιών.

Πίνακας 2.5: Απαραίτητα και μη απαραίτητα βαρέα μέταλλα για την φυσιολογική λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού σύμφωνα με τους Merian (1991), Fergusson (1990) και Mertz (1981) (Siegel, 2002).

Απαραίτητα βαρέα μέταλλα (θρεπτικά συστατικά σε μικρές ποσότητες των λίγων mg ή µg ανά μέρα):	As, Co, Cr, <u>Cu</u> , Fe, Mn, Mo, Se, V, <u>Zn</u>
Μη-απαραίτητα βαρέα μέταλλα:	Be, <u>Cd</u> , Hg, Ni, <u>Pb</u> , Sb, Sn, Ti
Θρεπτικά συστατικά σε σημαντικές ποσότητες των 100 mg ή περισσότερο ανά ημέρα:	Ca, Cl, Mg, P, K, Na, S
Άλλα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά:	F, I, Si
Τα στοιχεία Ni και Sn μπορεί να ανήκουν στα μικρο-θρεπτικά συστατικά (Crounse et al., 1983).	

Έχουν παρατηρηθεί σχέσεις ανταγωνισμού και συνεργασίας μεταξύ των μετάλλων και μεταλλοειδών όσον αφορά την ταυτόχρονη επίδρασή τους σε ζωντανούς οργανισμούς. Για παράδειγμα, η τοξική επίδραση του As στους ανθρώπους μειώνεται με την παρουσία του «ανταγωνιστικού» στοιχείου Se, ενώ αντίθετα ο Pb αυξάνει την έλλειψη Cu και Ca που ήδη υφίσταται σε ένα οργανισμό [110]. Τελικά, υπάρχουν πολύ συγκεκριμένα όρια στις συγκεντρώσεις των μετάλλων/μεταλλοειδών, τα οποία είναι απαραίτητα για την φυσιολογική λειτουργία των οργανισμών. Τόσο η περίσσεια, όσο και η έλλειψη τους από την διατροφή μπορεί να προκαλέσει χρόνιες παθήσεις, ασθένειες ή ακόμα και θάνατο. Στο Σχήμα 2.2 συσχετίζονται οι

συγκεντρώσεις των απαραίτητων στοιχείων με την κατάσταση της υγείας ενός οργανισμού, ενώ στον Πίνακα 2.6 παρουσιάζεται γενικότερα η επίδραση των βαρέων και εν δυνάμει τοξικών μετάλλων.



Σχήμα 2.2: Η επίδραση των (α) απαραίτητων και (β) μη απαραίτητων ιχνοστοιχείων στην ανάπτυξη των ζωντανών οργανισμών (Alloway, 1995).

Πίνακας 2.6: Τοξικές επιδράσεις λόγω έλλειψης/περίσσειας ιχνοστοιχείων από τους ζωντανούς οργανισμούς. Τα αποτελέσματα μπορεί να είναι χρόνια ή ακαριαία και συμπεριλαμβάνουν αλλαγή του μεταβολισμού και μεταλλάξεις ή καρκινογένεσις (Siegel, 2002).

As:	Απαραίτητο. Καρκινογόνο.
Be:	Μη-απαραίτητο. Τοξικό. Με εισπνοή της σκόνης του μετάλλου ή των ενώσεών του.
Cd:	Μη-απαραίτητο. Τοξικό όταν βρίσκεται σε διασπορά ή εν διαλύσει. Επεμβαίνει μαζί με τον Zn στην ενζυμική κατέλυση και τις μεταβολικές διαδικασίες. Επηρεάζει την βιοδιαθεσιμότητα του Zn. Βιοσυγκεντρώνεται σε όλα τα τοξικά επίπεδα. Είναι τοξικό για ορισμένα φυτά σε συγκεντρώσεις πολύ μικρότερες από αυτές που αντιστοιχούν στον Zn, Pb και Cu. Είναι καρκινογόνο και προκαλεί τερατογενέσεις (Smith, 1999).
Co:	Απαραίτητο. Εντοπίζεται στο ενεργό κέντρο της κοβαλαμίνης (βιταμίνη B12). Διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις βιοχημικές αντιδράσεις που είναι απαραίτητες για την ύπαρξη ζωής.
Cr:	Απαραίτητο. Πρέπει να βρίσκεται σε μικρές ποσότητες διαφορετικά είναι πολύ τοξικό. Το εξασθενές χρώμιο (+6) είναι πολύ ευδιάλυτο, τοξικό και καρκινογόνο. Συνιστάται ποσότητα 50μg/l στο πόσιμο νερό. Το τρισθενές χρώμιο (+3) διαλύεται ελάχιστα και δεν θεωρείται τοξικό (Ilton, 1999).
Cu:	Απαραίτητο. Αναγκαίο θρεπτικό συστατικό. Οι μεγάλες ποσότητες προκαλούν τοξικότητα.
Fe:	Απαραίτητο. Μπορεί να επηρεάσει βιολογικές αντιδράσεις.
Hg:	Μη-απαραίτητο. Η χρόνια έκθεση προκαλεί νευροπάθειες.
Mn:	Απαραίτητο.
Mo:	Απαραίτητο. Προκαλεί μολυβδένωση στα ζώα.
Ni:	Απαραίτητο στα φυτά. Πιθανώς απαραίτητο στα ζώα και στους ανθρώπους.
Pb:	Μη-απαραίτητο και τοξικό.
Sb:	Μη-απαραίτητο.
Se:	Απαραίτητο σε πολύ μικρές ποσότητες και τοξικό σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Το άλας του σεληνικού οξέος (selenate) είναι πιο τοξικό στα φυτά από ότι ο σεληνίτης (selenite). (Ilton, 1999).
Sn:	Μη-απαραίτητο.
Ti:	Μη-απαραίτητο.
V:	Απαραίτητο. Προστατεύει από το σάπισμα των δοντιών, αλλά μπορεί εν μέρει να ευθύνεται για τις ασθένειες των πνευμόνων.
Zn:	Απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την ανάπτυξη και αναπαραγωγή.

2.4 Τοξικές απορροές

Οι βιομηχανικές εκροές ρυπαίνουν νερόλακκους και λίμνες, εκβολές ποταμών και λιμνοθάλασσες, υδρότοπους και ωκεανούς επιβαρύνοντας τελικά τον κύκλο του νερού με βαρέα μέταλλα. Μερικά μέταλλα μεταφέρονται σε κάποιο ιζηματογενές περιβάλλον εν διαλύσει, μερικά υφίστανται με την μορφή αιωρούμενων ιζημάτων (ανόργανων και οργανικών) και τα υπόλοιπα κινούνται σαν ένα ενιαίο στρώμα. Στις δύο πρώτες περιπτώσεις (φάσεις), τα μέταλλα είναι βιοδιαθέσιμα και εύκολα εισχωρούν στην διατροφική αλυσίδα προτού αποτεθούν στα ιζήματα. Τα μέταλλα που κινούνται ως ένα ενιαίο στρώμα ή ως μία ενιαία επιφανειακή απόθεση-ίζημα μπορούν, αφού καθαριστούν από υποκείμενους οργανισμούς, να εισχωρήσουν και αυτά με τη σειρά τους στην διατροφική αλυσίδα. Από την στιγμή που θα παρατηρηθεί η απόθεση των βαρέων μετάλλων σε ένα ίζημα, συνήθως ακολουθεί και η ακινητοποίησή τους αναλόγα τις φυσικοχημικές συνθήκες που επικρατούν στα υποκείμενα ιζήματα. Για παράδειγμα, το As προσροφάται στα οξυ-υδροξείδια Fe και ακινητοποιείται όσο καιρό υφίσταται κάποιο ικανοποιητικό επίπεδο οξειδωσης. Άλλα βαρέα μέταλλα (Hg, Cd, Cu, Pb, Zn) ακινητοποιούνται σε κατάλληλα επίπεδα οξειδοαναγωγής και συνθήκες pH ιζηματογενούς περιβάλλοντος, ειδικά παρουσία ιόντων θείου. Η κινητικότητα ή η ακινητοποίηση εξακολουθεί να είναι η ίδια, τόσο μέσα στις ιζηματογενείς ακολουθίες, όσο και στις επιφανειακές αποθέσεις. [110]

Ειδικές βιομηχανίες διαχειρίζονται, επεξεργάζονται και παράγουν γνωστά βαρέα και εν δυνάμει τοξικά μέταλλα στις απορροές τους. Στον Πίνακα 2.7 παρουσιάζονται τέτοια βαρέα μέταλλα σε πλήθος γνωστών προϊόντων καθημερινής χρήσης.

Πίνακας 2.7: Εφαρμογή των εν δυνάμει τοξικών μετάλλων στην παραγωγή βιομηχανικών προϊόντων (Siegel, 2002).

	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	Tl	V	Zn
Κράματα
Μπαταρίες και ηλεκτρο/χημικά κελιά
Μικροβιοκτόνα (καλλιέργειες, αντι-ρύπανση)
Κεραμικά και γυαλιά
Χημικά, Φαρμακευτικά και Οδοντιατρικά υλικά
Επικαλύψεις (αντιδιαβρωτικά)
Ηλεκτρικός εξοπλισμός και όργανα
Λιπάσματα
Ορυκτά καύσιμα (παραγωγή ηλ. ενέργειας)
Εξόρυξη, Τήξη, Μεταλλουργία
Πυρηνικοί αντιδραστήρες
Βαφές και Χρωστικές
Πετρελαιοειδή προϊόντα
Σωλήνες, Ελάσματα, Εργαλεία
Πλαστικά
Πόλφοι και χαρτί
Λάστιχα
Ημι-αγωγοί, Υπερ-αγωγοί
Βυρσοδεψία και Υφάσματα
Προστατευτικό ξύλου

Σε πολλές βιομηχανίες, οι κανονισμοί προ-επεξεργασίας των απορροών καταγράφονται και εκτιμώνται ανάλογα, προκειμένου να ψηφιστούν αργότερα ως νόμοι. Στον Πίνακα 2.8 παρουσιάζονται οι βιομηχανίες που ελέγχονται βάσει κανονισμών – νόμων του US Environmental Protection Agency.

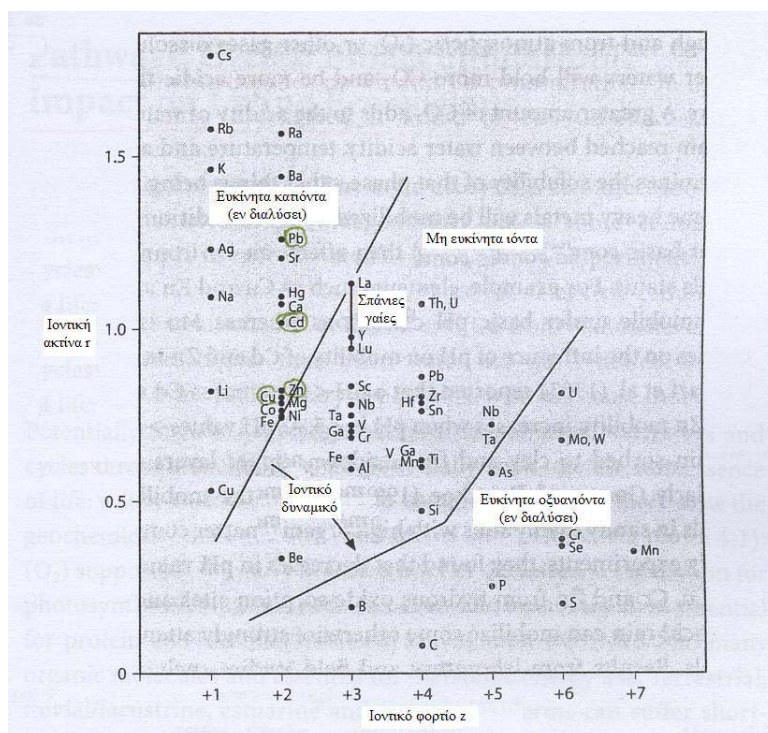
Πίνακας 2.8: Βιομηχανίες που υπακούουν στις ειδικές νομοθεσίες του USEPA για την επεξεργασία των απορροών τους (Siegel, 2002).

<p>Βιομηχανίες μετάλλων</p> <p>Εξόρυξη μεταλλευμάτων Χυτήρια Επεξεργασία σιδήρου - χάλυβα Εργαλεία Γαλβανισμός - Επμεταλλώσεις Επεξεργασία χαλκού Επεξεργασία αλουμινίου Κατασκευή πηνίων Επισμαλτωμένα προϊόντα</p> <p>Βιομηχανίες ξυλείας, χαρτιού, πλαστικών και συνθετικών</p> <p>Πολφοί και χαρτί Ξύλινες επενδύσεις - υποσηλώματα Εργοστάσια πλαστικών - συνθετικών Κόμμι (ελαστικό)</p> <p>Καλλιέργειες εδαφών</p> <p>Ακαθαρσίες ζώων Φυτοφάρμακα - λιπάσματα</p> <p>Άλλες βιομηχανίες</p> <p>Εργοστάσια κεραμικών - γυαλιού Υλικά επιστρώσεων - επιστεγάσεων</p>	<p>Βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας</p> <p>Θερμική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (από γαιάνθρακες, πετρέλαιο, φυσικό αέριο και οικιακά απόβλητα) Διυλυστήρια πετρελαίου Μπαταρίες</p> <p>Βιομηχανίες ένδυσης</p> <p>Υφάσματα Βυρσοδεψία</p> <p>Χημικές βιομηχανίες</p> <p>Φαρμακευτικά προϊόντα Σαπούνια και απορρυπαντικά Πλυντήρια Εργοστάσια χρωμάτων Μελάνια - Εκτυπώσεις Συγκολλητικά προϊόντα Εκρηκτικά Καουτσούκ, λάστιχα</p>
--	--

Η διαδικασία που ακολουθείται προκειμένου ένας κανονισμός να γίνει νόμος είναι αρκετά χρονοβόρα εξαιτίας των αντιδράσεων τόσο των ίδιων των βιομηχανιών όσο και του πολιτικού παρασκηγίου. Εξάλλου, μια φιλική προς το περιβάλλον διαχείριση αποβλήτων συνεπάγεται αυξημένο κόστος για την βιομηχανία. Στις περιπτώσεις που οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί ακολουθούνται και μετατρέπονται σε νόμους, η διαχείριση των απορροών για την απομάκρυνση ρυπαντών, προτού αυτοί καταλήξουν στο οικοσύστημα, μειώνει σημαντικά την πιθανότητα περιβαλλοντικού κινδύνου αν και δεν την εξαλείφει ολότελα. Μία σωστή διαχείριση οφείλει να απομακρύνει τα βαρέα μέταλλα από τις απορροές και να υπακούει αυστηρά στα αποδεκτά όρια συγκέντρωσης αυτών, όπως αυτά ψηφίζονται από τα υπουργεία περιβάλλοντος των διαφόρων κρατών. Παρ' όλα αυτά, αν το κόστος διαχείρισης αποβλήτων υπερκαλύψει τα κέρδη από την πώληση του βιομηχανικού προϊόντος, οι βιομηχανίες θα αναγκαστούν να κλείσουν. Προτείνεται λοιπόν, ως εναλλακτική λύση, η επένδυση στον εκσυγχρονισμό των βιομηχανικών διεργασιών και η δέσμευση - ανακύκλωση των βαρέων μετάλλων για μετέπειτα πώληση. Μακροπρόθεσμα θα μειωθούν οι εκροές των βαρέων μετάλλων στα υγρά απόβλητα και τελικά θα αυξηθεί η παραγωγικότητα.

2.5 Κινητικότητα των μετάλλων στα υδατικά συστήματα

Στα υδρογεωλογικά ιζηματογενή περιβάλλοντα, κάποια εν δυνάμει τοξικά μέταλλα μετακινούνται/μεταφέρονται εν διαλύσει είτε ως ελεύθερα κατιόντα (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Hg^{+2}) είτε ως ιοντικά σύμπλοκα (H_2AsO_3^- , H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, $\text{V}_4\text{O}_9^{-2}$, HgCl_4^{-2}). Μπορούν δηλαδή να κινηθούν με φυσικό τρόπο ως ροφημένα είδη και να μεταφερθούν από Fe – Mn οξυ-υδροξείδια, αργιλικά ορυκτά και οργανικό υλικό σε λεπτομερή μορφή ($<3,9\mu\text{m}$). Ο Goldschmidt (1937) απέδωσε την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στις ομοιότητες των ιοντικών φορτίων και στην διαφορά των ιοντικών τους ακτίνων (z/r). Σύμφωνα με το Σχήμα 2.3 που ακολουθεί, τα στοιχεία Pb, Hg, Cd, Cu, Co, Fe και Zn μπορεί να βρεθούν ως διαλυτά κατιόντα σε ιζηματογενή περιβάλλοντα, ενώ τα βαρέα μέταλλα Mo, As, Cr, Se και V παρουσιάζονται ως ανιονικά σύμπλοκα στις ίδιες συνθήκες (ιζηματογενή περιβάλλοντα). Σε κάθε περίπτωση, όλα αυτά εξαρτώνται από παράγοντες όπως είναι το pH ή το Eh και η ρόφηση σε φορτισμένες θέσεις λεπτόκοκκων στερεών. Για παράδειγμα, τα παραπάνω στοιχεία καθώς επίσης και άλλα όπως τα: Be, Sc, Ti και Sn συνήθως ροφώνται σε μη ικανοποιητικές θέσεις φορτίου πάνω σε υδρολύτες αργιλικών ορυκτών. Είτε όμως είναι εν διαλύσει, είτε είναι ροφημένα, τα κατιόντα – ανιόντα και/ή τα ανιονικά σύμπλοκα των βαρέων μετάλλων είναι βιοδιαθέσιμα και αποτελούν κίνδυνο για την υγεία ενός οικοσυστήματος. [110]

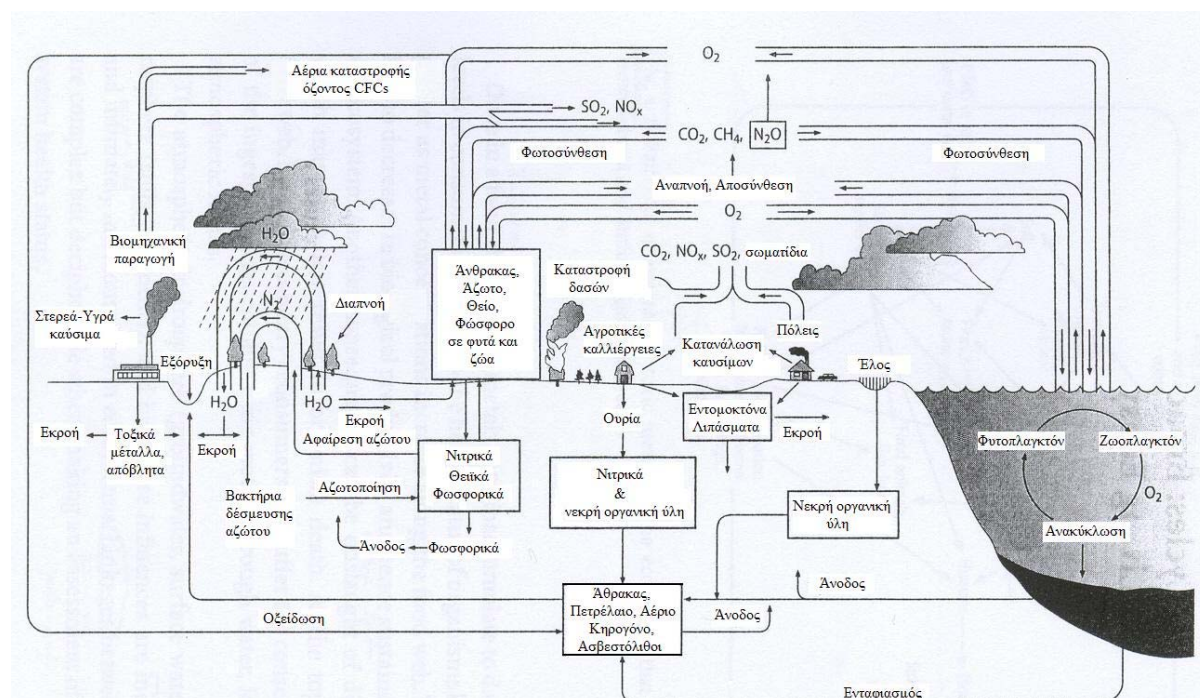


Σχήμα 2.3: Κινητικότητα των ιχνοστοιχείων στα υδρογεωλογικά περιβάλλοντα, βάσει της σχέσης του ιοντικού φορτίου – ακτίνας (Siegel, 2002).

Η κατανόηση της χημικής κινητικότητας και της φυσικής μεταφοράς των βαρέων μετάλλων ως αποτέλεσμα ενεργών γεωλογικών διεργασιών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό και την αναγνώριση των πιθανών ζωνών πρόελευσης αυτών των μετάλλων. Αντίστοιχα, η γνώση για το πως μπορεί αυτή η κινητικότητα των μετάλλων, κάτω από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, να μεταβληθεί από φυσικούς ή ανθρωπογενείς παράγοντες, θα βοηθήσει στον σχεδιασμό προληπτικών - κατασταλτικών μέτρων.

2.6 Δίοδοι, Κύκλοι: Βιοσυσσώρευση και επιπτώσεις στο οικοσύστημα

Τα εν δυνάμει τοξικά μέταλλα ακολουθούν φυσικά περιβαλλοντικά μονοπάτια / διόδους και κύκλους οικοσυστημάτων που στηρίζουν την ουσία της ζωής: νερό, τροφή και απόθεση αποβλήτων. Σε ένα βαθμό ακολουθούν τους γεωχημικούς κύκλους των απαραίτητων για την ύπαρξη ζωής στοιχείων, όπως είναι το O_2 που επηρεάζει το αναπνευστικό σύστημα (μεταβολισμό), το CO_2 που είναι η πηγή του άνθρακα για την φωτοσύνθεση, το N_2 που είναι ένα απαραίτητο συστατικό των πρωτεϊνών, το S που συμμετέχει σημαντικά στην σύνθεση πρωτεϊνών και βιταμινών και ο P που εμπεριέχεται σε πολλά οργανικά μόρια και χρησιμεύει στον ενεργειακό μεταβολισμό (Σχήμα 2.4). [110]

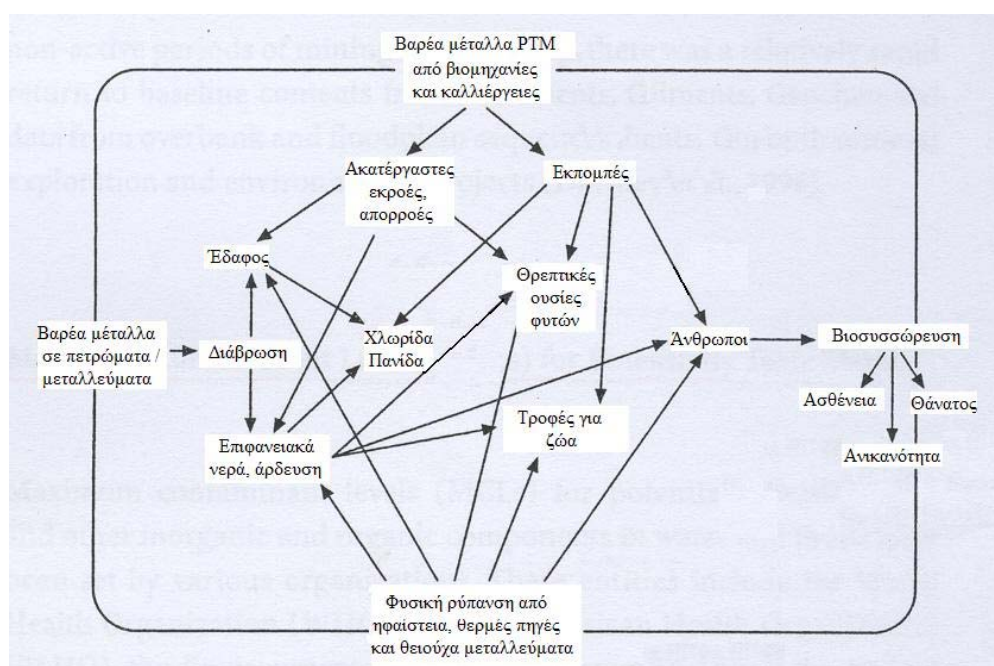


Σχήμα 2.4: Διάγραμμα των βιο-γεωλογικών κύκλων των απαραίτητων για την ύπαρξη ζωής στοιχείων (Siegel, 2002).

Όλες οι μορφές ζωής επηρεάζονται βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα αν αυτά τα μονοπάτια και οι κύκλοι διαταραχθούν, είτε από φυσικά αίτια είτε από ανθρώπινες δραστηριότητες. Η διαταραχή αυτών των κύκλων μπορεί να οδηγήσει σε κινητικότητα – μεταφορά «ύποπτων» μετάλλων, που θα τα κάνει βιοδιαθέσιμα στην διατροφική αλυσίδα. Μπορεί όμως να τα ακίνητοποιήσει εντελώς και να διασφαλίσει την φυσική ακεραιότητά της τροφικής αλυσίδας. Η ακίνητοποίηση μπορεί να έχει αρνητική επίδραση, αν παρατηρηθεί έλλειμμα των απαραίτητων βαρέων μετάλλων από τις θρεπτικές ουσίες που συντηρούν τους οργανισμούς στα διάφορα οικοσυστήματα. [110]

2.7 Πιθανές δίοδοι τοξικών μετάλλων στο περιβάλλον

Στο Σχήμα 2.5 απεικονίζονται οι κύριες δίοδοι των εν δυνάμει τοξικών μετάλλων στην τροφική αλυσίδα των οργανισμών.



Σχήμα 2.5: Οι δίοδοι των εν δυνάμει τοξικών μετάλλων στο οικοσύστημα (Siegel, 2002).

Στα **φυσικά συστήματα**, τα μέταλλα προέρχονται από πετρώματα, ορυκτά (ειδικά θειούχα ορυκτά), ηφαίστεια και τις σχετικές με τα τελευταία φουμαρόλες και θερμές πηγές. Η εξαλλοίωσή τους (weathering) απελευθερώνει μέταλλα κατά τον σχηματισμό εδάφους και είτε αυτά γίνονται μέρος αυτών των εδαφών, είτε μεταφέρονται σε επιφανειακά και/ή υπόγεια νερά. Αναλόγως τις φυσικές, χημικές και

βιολογικές συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον αυτό, τα βαρέα μέταλλα στα εδάφη και το νερό μπορούν να γίνουν βιοδιαθέσιμα σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό στην τροφική αλυσίδα. Τα μέταλλα αυτά μπορούν ωστόσο να προέλθουν και από **ανθρωπογενείς δραστηριότητες** (βιομηχανίες, καλλιέργειες). Από την στιγμή που θα διεισδύσουν στην τροφική αλυσίδα, μπορούν να ακολουθήσουν πολλές διαδρομές μέχρι να καταλήξουν στον άνθρωπο και να απειλήσουν άμεσα την υγεία του. Παρόμοια αλληλουχία διόδων μπορεί να δημιουργηθεί για γενικότερα ή ειδικότερα ηπειρωτικά, θαλάσσια, ποτάμια και λιμναία οικοσυστήματα. [110]

Για παράδειγμα, στα τροπικά δάση, η υψηλή βροχόπτωση και η οργανική δραστηριότητα σε θερμά / ζεστά και υγρά περιβάλλοντα προκαλεί έντονη διήθηση και απώλεια θρεπτικών ουσιών. Αν αυτό συνεχιστεί χωρίς να αναπληρωθούν αυτές οι ουσίες, η βλάστηση δεν θα επιβιώσει. Σε αυτά τα οικοσυστήματα, το ίδιο το δάσος τρέφεται με την αποσυντιθέμενη βλάστηση (π.χ. πεσμένα φύλλα, κλαδιά, δέντρα και κλήματα), η οποία ανανεώνει, εφοδιάζει την «ζωντανή» βλάστηση με θρεπτικά συστατικά. Κατά την διάρκεια αυτού του κύκλου, μπορεί να υπάρξει συσσώρευση βαρέων μετάλλων στην αποσυντιθέμενη οργανική ύλη (χούμους) και την βλάστηση, η οποία θα μεταφερθεί στην τροφική αλυσίδα του τροπικού δάσους. Αυτό μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στους οργανισμούς που βιοσυσσωρεύουν αυτά τα μέταλλα σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα. Από την άλλη, αυτή η «ακμάζουσα», ζωντανή βλάστηση ωφελεί το οικοσύστημα διατηρώντας τα εδάφη σταθερά και αναλλοίωτα. Αν ο κύκλος που περιγράφηκε παραπάνω διαταραχθεί από την μείωση / έλλειψη των θρεπτικών ουσιών και η αντίστοιχη πυκνότητα των φυτών ελαττωθεί και αυτή με τη σειρά της, τα εδάφη γίνονται περισσότερο ευάλωτα στην διάβρωση και αυξάνουν ακόμα πιο πολύ το έλλειμμα σε απαραίτητα θρεπτικά συστατικά. Αυτό οδηγεί στην απώλεια φυτών και σε μεγαλύτερες εξαλλοιώσεις – διαβρώσεις, μέχρι τελικά να αποδεκατιστεί και χαθεί οριστικά το οικοσύστημα του τροπικού δάσους. [110]

Με την διείσδυσή τους στην τροφική αλυσίδα, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να βιοσυσσωρευτούν σε επικίνδυνα επίπεδα στους καταναλωτές. Ο κίνδυνος για την κατάσταση της υγείας των οργανισμών γίνεται μεγαλύτερος όσο αυξάνουν οι συγκεντρώσεις τους στην τροφική αλυσίδα. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην μείωση τόσο της βιολογικής παραγωγικότητας, όσο και της ικανότητας αυτοσυντήρησης – διατήρησης ενός οικοσυστήματος, ενώ μία σφοδρή «επίθεση» από αρρώστιες μπορεί να οδηγήσει ακόμα και στον ίδιο τον θάνατο. Οι επιδράσεις στην ατμόσφαιρα, υδρόσφαιρα (υπόγεια – επιφανειακά νερά), ηπειρωτική γη (εδάφη – ιζήματα) και βιόσφαιρα είναι αλληλένδετες μεταξύ τους στα διάφορα οικοσυστήματα, αλλά

μπορούν να αποκρυπτογραφηθούν με μία σωστή εκτίμηση της κατάστασης της υγείας ενός οικοσυστήματος. [110]

Υπάρχουν τρεις κύριες δίοδοι μέσω των οποίων τα εν δυνάμει τοξικά μέταλλα, που προέρχονται από φυσικές πηγές, μπορούν να προσβάλλουν τους ζωντανούς οργανισμούς και τελικά τον ίδιο τον άνθρωπο. Η πρώτη δίοδος είναι μέσω της **ατμόσφαιρας** άμεσα ή έμμεσα, με την ατμοσφαιρική απόθεση σε εδάφη και νερά. Η δεύτερη δίοδος είναι μέσω του **πόσιμου νερού**, του νερού που χρησιμοποιείται στο μαγείρεμα και των αρδευτικών νερών για τις διάφορες καλλιέργειες. Η τρίτη δίοδος προέρχεται από τον συνδυασμό ατμόσφαιρας – νερού – εδαφών και είναι η **τροφή**.

2.8 Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των τοξικών μετάλλων

Διάφοροι Οργανισμοί έχουν ασχοληθεί με τον προσδιορισμό των μέγιστων επιπέδων ρύπανσης για τα εν δυνάμει τοξικά μέταλλα και άλλα ανόργανα – οργανικά συστατικά στο νερό και τις τροφές. Σε αυτούς τους Οργανισμούς περιλαμβάνονται: ο Διεθνής Οργανισμός για την Υγεία (**World Health Organization**), η Διεύθυνση Περιβαλλοντικής Προστασίας των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής (**USA Environmental Protection Agency**), ο Παναμερικανικός Οργανισμός Υγείας (**Pan American Health Organization**) και η Ευρωπαϊκή Ένωση Υγείας (**European Health Union**). Τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης (**Maximum Contaminant Levels, MCLs**) έχουν προσδιοριστεί μετά από προσεκτικά εργαστηριακά πειράματα και ιατρικές αναφορές - παρατηρήσεις σχετικά με την απορρόφηση των εν δυνάμει τοξικών μετάλλων, τους δείκτες βιο-συσσώρευσης και τις επιδράσεις τους στην υγεία του ανθρώπου [110]. Παρακάτω ακολουθούν παραδείγματα MCLs βαρέων μετάλλων σε διάφορα μέσα (λάσπες αποβλήτων, εδάφη, φυτά, νερό, αέρας).

Πίνακας 2.9: Κανονισμοί USEPA Part 503 για την απόθεση βιομηχανικών αποβλήτων σε εδάφη (Alloway, 1995).

Μέταλλο	Μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στις λάσπες αποβλήτων (mg/kg)	Μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στα κατεργασμένα απόβλητα (mg/kg)	Μέγιστη ετήσια επιβάρυνση (kg/ha/yr)	Μέγιστη επιβάρυνση συσσωρευόμενων ρυπαντών (kg/ha)
As	75	41	2.0	41
Cd	85	39	1.9	39
Cr	3000	1200	150	3000
Cu	4300	1500	75	1500
Pb	840	300	15	300
Hg	57	17	0.85	17
Mo	75	18	0.90	18
Ni	420	420	21	420
Se	100	36	5.0	100
Zn	7500	2800	140	2800

Πηγή: US Environmental Protection Agency (1993) Standards για την χρήση και απόθεση λυμάτων. Federal Register, 58:47, 210-47 238.

Πίνακας 2.10: Η διακύμανση στις συγκεντρώσεις των μετάλλων στα βιομηχανικά απόβλητα και οι μέγιστες επιτρεπόμενες τιμές στην Ευρώπη και Αμερική (Alloway, 1995).

Μέταλλο	Ελάχιστο	Μέγιστο	Μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις	
			EU	USA
Ag	1	960		
As	3	30		
Cd	<1	3410	20–40	85
Co	1	260		
Cr	8	40600	600*	3000
Cu	50	8000	1000–1750	4300
Hg	0.1	55	16–25	57
Mn	60	3900		
Mo	1	40		
Ni	6	5300	300–400	420
Pb	29	3600	750–1200	840
Sb	3	44		
Se	1	10		
U	<2	5		
Y	20	400		
Zn	91	49000	2500–4000	7500

Οι τιμές δίνονται σε mg/kg ξηρού εδάφους.
* Η τιμή του Cr είναι προσωρινή.

Πίνακας 2.11: Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα εδάφη και τα φυτά (Alloway, 1995).

Στοιχείο	Φυσιολογική διακύμανση στα εδάφη*	Κρίσιμη ολική συγκέντρωση στα εδάφη [#] (mg/kg)	Φυσιολογική διακύμανση στα φυτά*	Κρίσιμη συγκέντρωση στα φυτά**	
				a	b
Ag	0.01–8	2	0.1–0.8	–	1–4
As	0.1–40	20–50	0.02–7	5–20	1–20
Au	0.001–0.02	–	< 0.0017	–	<1
Cd	0.01–2.0	3–8	0.1–2.4	5–30	4–200
Co	0.5–65	25–50	0.02–1	15–50	4–40
Cr	5–1500	75–100	0.03–14	5–30	2–18
Cu	2–250	60–125	5–20	20–100	5–64
Hg	0.01–0.5	0.3–5	0.005–0.17	1–3	1–8
Mn	20–10000	1500–3000	20–1000	300–500	100–7000
Mo	0.1–40	2–10	0.03–5	10–50	–
Ni	2–750	100	0.02–5	10–100	8–220
Pb	2–300	100–400	0.2–20	30–300	–
Sb	0.2–10	5–10	0.0001–0.2	–	1–2
Se	0.1–5	5–10	0.001–2	5–30	3–40
Sn	1–200	50	0.2–6.8	60	63
Tl	0.1–0.8	1	0.03–3	20	–
U	0.7–9	–	0.005–0.06	–	–
V	3–500	50–100	0.001–1.5	5–10	1–13
W	0.5–83	–	0.005–0.15	–	–
Zn	1–900	70–400	1–400	100–400	100–900

Σχόλια και Πηγές:

* Τα δεδομένα βασίστηκαν στον Bowen, H.J.M., Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, London (1979).

[#] Σαν κρίσιμη ολική συγκέντρωση εδάφους ορίζεται η διακύμανση των τιμών πάνω από τις οποίες θεωρείται πιθανή η τοξικότητα. Τα δεδομένα προέρχονται από το έργο των Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., Trace Elements in Soils and Plants, 2nd edn. CRC Press, Boca Raton, Fla (1992).^{**} Η κρίσιμη συγκέντρωση στα φυτά είναι το όριο πάνω από το οποίο η επίδραση της τοξικότητας είναι α {Kabata-Pendias and Pendias (1992)} ή b, όταν προκαλείται μείωση της ανάπτυξής τους κατά 10% {McNichol, R.D. and Beckett, P.H.T., Plant and Soil 85 (1985), 107-129}.

Τα MCLs που δημοσιεύονται από τον έναν Οργανισμό δεν συμφωνούν πάντα με αυτά που δημοσιεύονται από τους άλλους, είναι ωστόσο της ίδιας σπουδαιότητας – σημασίας και οι τιμές τους συμβαδίζουν σε γενικές γραμμές. Τα νούμερα στους

πίνακες των MCLs μπορούν να αλλάξουν και να αναθεωρηθούν καθώς οι διάφορες επιστημονικές ομάδες, πολιτείες, χώρες συλλέγουν καινούρια δεδομένα για την συσχέτιση της περισσειας ή της έλλειψης των μετάλλων με την υγεία ενός οικοσυστήματος. (Πίνακας 2.12)

Πίνακας 2.12: Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης εδαφών (mg/kg), στα οποία έχουν αποθεθεί βιομηχανικά απόβλητα (Alloway, 1995).

Χώρα	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
European Union	1–3	100–150	50–140	1–1.5	30–75	50–300	150–300
France	2	150	100	1	50	100	300
Germany	1.5	100	60	1	50	100	200
Italy	3	150	100	–	50	100	300
UK	3	400	135	1	75	300	300
Denmark	0.5	30	40	0.5	15	40	100
Finland	0.5	200	100	0.2	60	60	150
Norway	1	100	50	1	30	50	150
Sweden	0.5	30	40	0.5	15	40	100
USA	20	1500	750	8	210	150	1400

Πηγή: McGrath, S.P., Chang, A.C., Page, A.L. and Witter, E. (1994).

Οι Πίνακες 2.13 και 2.14 που ακολουθούν, παρουσιάζουν μια συλλογή MCLs για τα εν δυνάμει τοξικά μέταλλα στο πόσιμο νερό. Οι τιμές για τις επιτρεπτές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα, στα εδάφη που καλλιεργούνται, τις τροφές και τους χώρους εργασίας δεν είναι τόσο ολοκληρωμένες και ομοιόμορφες όσο για το πόσιμο νερό. Όταν η συγκέντρωση ενός μετάλλου υπερβαίνει τα MCL στο πόσιμο νερό ή δημοσιοποιημένες τιμές άλλων μέσων (π.χ. αέρα) που θεωρούνται εξίσου κρίσιμα για την κατάσταση της υγείας ενός ανθρώπου, τότε η άμεση και γρήγορη επέμβαση των υγειονομικών αρχών στοχεύει σε μία επιτυχημένη εφαρμογή διορθωτικών μέτρων.

Πίνακας 2.13: Μέγιστα επίπεδα ιχνοστοιχείων στο νερό και τους υδρόβιους οργανισμούς, σύμφωνα με τους Miller (1985), Bowen (1979), Bresler et al. (1982), Lindsay (1979) και USEPA (1991) (Swaine and Goodarzi, 1995).

Στοιχείο	Πόσιμο νερό mg/L	Υδρόβιοι οργανισμοί mg/L
Arsenic	0.05	0.01
Boron	5	5
Cadmium	0.005	0.0002
Chromium	ng	0.1
Cobalt	ng	ng
Copper	1.0	0.005
Lead	0.05	0.01
Manganese	0.2	0.02
Mercury	0.002	0.0002
Molybdenum	np	np
Nickel	ng	0.025
Selenium	0.05	0.01
Uranium	ng	ng
Zinc	5.0	0.03

np: μη βεβαιωμένο
ng: έλλειψη οδηγιών

Πίνακας 2.14: Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης στο πόσιμο νερό και τον αέρα, σύμφωνα με τους Οργανισμούς WHO, EPA, EC (Siegel, 2002).

	Νερό mg/l	Αέρας
As	0.05	0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Be	0.004	0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{month}$
Cd	0.003	1 – 5 ng/m^3 rural 10 – 20 ng/m^3 urban cigarette 1 ppm
Co	1.0	0.01 mg/m^3
Cr	0.05	0.1 mg/m^3
Cu	1.0	0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ rural 0.257 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ urban
Fe	0.2	6 mg/m^3
Hg	0.001	10 – 20 ng/m^3
Mn	0.05	0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Mo	0.04	0.1 – 3.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ rural 10 – 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ urban
Ni	0.02	0.002 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ rural 0.015 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ urban
Pb	0.0015	1 – 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Sb	0.005	0.2–2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Sc	n. i.	n. i.
Se	0.01	0.02 – 0.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Sn	n. i.	n. i.
Tl	0.002	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Ti	n. i.	n. i.
V	n. i.	n. i.
Zn	5.0	n. i.

n.i. = όχι δημοσιοποιημένο από Υπηρεσίες Υγείας.

2.9 Μέθοδοι ανάλυσης των βαρέων μετάλλων στα εδάφη

2.9.1 Εισαγωγή

Ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στα εδάφη πραγματοποιείται για διάφορους λόγους. Καταρχήν, μπορεί να ενδιαφέρει η ολική περιεκτικότητα των εδαφών σε στοιχεία. Κυρίως όμως ενδιαφέρει η δυνατότητα πρόληψης ώστε να αποφευχθεί η όποια επικίνδυνη απορρόφηση βαρέων μετάλλων από τα φυτά. Ενδιαφέρει δε και η πρόληψη – διάγνωση ασθενειών στις καλλιέργειες και τα ζώα, οι οποίες σχετίζονται με την έλλειψη πολύτιμων μετάλλων. Τελικά, η προσέγγιση των γεωργικών και γενικότερα περιβαλλοντικών τοξικών προβλημάτων είναι ένα θέμα άμεσου ενδιαφέροντος και φυσικά υψίστης σημασίας.

Για αυτόν τον λόγο έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι ανάλυσης και προσδιορισμού βαρέων μετάλλων, οι οποίες διαχωρίζονται καταρχήν στις **μονο - στοιχειακές μεθόδους**, όπως είναι η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) και στις **πολυ - στοιχειακές μεθόδους**, όπως είναι η φασματομετρία ατομικής εκπομπής

πλάσματος με επαγωγή (ICP-AES) και η φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ (XRFS). Οι μέθοδοι ανάλυσης βαρέων μετάλλων κατηγοριοποιούνται επιπλέον σε εκείνες που διεξάγουν την ανάλυση σε υγρά διαλύματα, με **διαλυτοποιημένα δείγματα** (AAS) και σε εκείνες που αναλύουν **στερεά δείγματα** περισσότερο ή λιγότερο άμεσα (XRFS). Οι περισσότερες τεχνικές μπορούν να εφαρμοστούν **α) σε χειρωνακτικά συστήματα διαλείποντος έργου** ή **β) σε διεργασίες με αυτοματοποιημένο χειρισμό δείγματος**, οι οποίες αφορούν είτε εμπορικούς αυτοαναλυτές (Skeggs [115]) είτε διεργασίες συνεχούς ροής (Ruzicka [102]). [11]

Η επιλογή μιας αναλυτικής μεθόδου θα πρέπει να προκύπτει μετά τον συνυπολογισμό παραγόντων όπως είναι η ευαισθησία, η ακρίβεια και η ορθότητά της για συγκεκριμένες εφαρμογές. Η επιλογή της όμως μπορεί να επηρεαστεί και από το σχετικό κόστος των τεχνικών που συνήθως χρησιμοποιούνται (κόστος εργαστηριακού εξοπλισμού).

Τα **όρια ανίχνευσης** για πολλές διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης διαχωρίζονται όπως και οι ίδιες οι μέθοδοι για υγρά ή στερεά δείγματα, ενώ παράλληλα συγκρίνονται, προσαρμόζονται και επεκτείνονται για μια μεγάλη ποικιλία βαρέων μετάλλων (Πίνακας 2.15). Τις περισσότερες φορές το εύρος αυτών των ορίων καλύπτει τις αναλύσεις εδαφών. Για αυτόν τον λόγο και τα όρια ανίχνευσης μεθόδων ανάλυσης διαλυτοποιημένων δειγμάτων μπορεί να είναι ανεπαρκή όταν εφαρμοστούν σε στερεά δείγματα, κατά έναν συντελεστή αραίωσης της τάξης του 100 έως 1000 που περιλαμβάνεται στις διαλυτοποιήσεις. [11]

Πίνακας 2.15: Σύγκριση των ορίων ανίχνευσης υγρών/στερεών δειγμάτων για τις μεθόδους ανάλυσης FAAS, GFAAS, ICP-AES, ICPMS, XRFS και SSMS (Alloway, 1995).

	Τεχνικές για υγρά δείγματα				Τεχνικές για στερεά δείγματα	
	FAAS	GFAAS	ICP-AES	ICPMS	XRFS	SSMS
Όριο ανίχνευσης στο διάλυμα (μg/ml)	0.022	1.7×10^{-3}	0.8×10^{-3}	0.01×10^{-3}	—	—
Όριο ανίχνευσης στερεής φάσης (μg/g)					1	0.01
Όριο ανίχνευσης στερεού δείγματος (μg/g) αναλυμένο σε διάλυμα 1% m/v	22	0.17	0.08	0.001		
Όριο ανίχνευσης στερεού δείγματος (μg/g) αναλυμένο σε διάλυμα 0,1% m/v	22.0	1.7	0.8	0.01		

Ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στα διάφορα μέσα προϋποθέτει: **α)** αντιπροσωπευτικά δείγματα, **β)** κατάλληλη επεξεργασία - σύνθεση - αποθήκευση αυτών των δειγμάτων, **γ)** προστασία από πηγές ρύπανσης και φυσικά **δ)** επαλήθευση από τα πρότυπα δείγματα αναφοράς. Η **ακρίβεια των αναλυτικών μεθόδων** εξασφαλίζεται με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος απαιτεί την σύγκριση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν με εκείνα που προέρχονται από κάποια άλλη καθιερωμένη διεργασία. Η σύγκριση αυτή μπορεί να μην είναι εφικτή αν δεν υπάρχει κατάλληλη εναλλακτική μέθοδος ανάλυσης ή αν αυτή δεν είναι διαθέσιμη στον αναλυτή. Εξάλλου η μέθοδος επαλήθευσης μπορεί να εμπεριέχει από μόνη της ανακρίβειες και συστηματικά λάθη. Ο δεύτερος τρόπος επαλήθευσης των αποτελεσμάτων απαιτεί απλώς την ανάλυση των πρότυπων δειγμάτων αναφοράς, των οποίων τα περιεχόμενα συστατικά έχουν προσδιοριστεί από μία ποικιλία αναλυτικών διεργασιών και η γνησιότητά τους έχει εξασφαλιστεί έπειτα από πολύ προσεκτικές προσεγγίσεις. Τα πρότυπα δείγματα πλέον χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά στον έλεγχο ποιότητας των αναλυτικών μεθόδων.

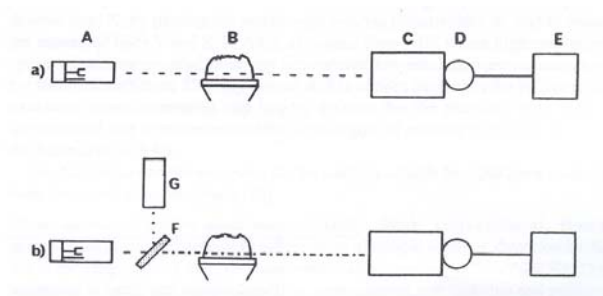
2.9.2 Μέθοδοι ατομικής φασματομετρίας στην ανάλυση διαλυμάτων

Δύο είναι οι κύριες μέθοδοι που συνήθως χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των περισσότερων μετάλλων, των μεταλλοειδών και κάποιων αμετάλλων στα διαλυτοποιημένα δείγματα. Αυτές είναι η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (**Atomic Absorption Spectrometry**) και η φασματομετρία ατομικής εκπομπής (**Atomic Emission Spectrometry**). Περιστασιακά εφαρμόζεται και η μέθοδος της φασματομετρίας ατομικού φθορισμού (**Atomic Fluorescence Spectrometry**) που χρησιμοποιεί παρόμοιο εργαστηριακό εξοπλισμό με τις δύο προηγούμενες μεθόδους [11]. Ο αναγνώστης θα έχει την ευκαιρία να μάθει χαρακτηριστικά γνωρίσματα της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης, η οποία και εφαρμόστηκε στα πειράματα της παρούσης διπλωματικής εργασίας.

2.9.3 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

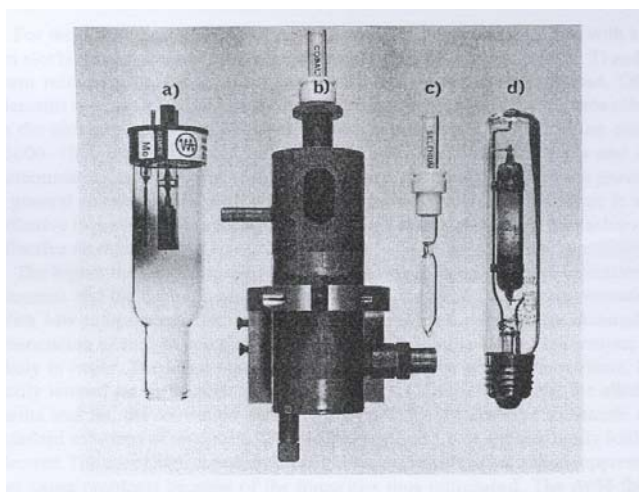
Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης [11] βασίζεται στο γεγονός ότι τα ελεύθερα άτομα ενός στοιχείου απορροφούν το φως σε χαρακτηριστικά για το συγκεκριμένο στοιχείο μήκη κύματος που προσδιορίζονται από την εξωτερική ηλεκτρονική δομή τους. Η έκταση και το μέγεθος της απορρόφησης αποτελεί ένα μέτρο για τον αριθμό

των ατόμων που παρεμβάλλονται στην φωτεινή δέσμη. Όπως διευκρινίζεται στο Σχήμα 2.6a, μία συσκευή AAS απαιτεί: μία **φωτεινή πηγή (A)**, μία πηγή ενέργειας που θα αποσυνθέτει το δείγμα στα άτομά του, όπως είναι παραδείγματος χάριν ένας **ατομοποιητής φλόγας (B)**, έναν **μονοχρωμάτορα (C)** που θα απομονώνει το απαιτούμενο μήκος κύματος, έναν **ανιχνευτή – φωτοπολλαπλασιαστή (D)** και μία **συσκευή ανάγνωσης (E)**.



Σχήμα 2.6: Διάγραμμα της συσκευής Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (Alloway, 1995).

Η φωτεινή πηγή (**A**) είναι συνήθως μία κοίλη λάμπα καθοδικής ροής (Hollow Cathode Lamp, Σχήμα 2.7a), της οποίας η κάθοδος αποτελείται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο. Κατ' εξαίρεσιν, η φωτεινή πηγή μπορεί να είναι μία λάμπα ροής ηλεκτροδίου (Electrodeless Discharge Lamp, Σχήμα 2.7c), η οποία διεγείρεται σε μία μικροκυματική κοιλότητα (Σχήμα 2.7b) για στοιχεία όπως είναι το As, το Sb και το Se. Ακόμα δε, μπορεί να είναι μία λάμπα ατμών μετάλλου (Metal Vapour Discharge Lamp, Σχήμα 2.7d) για στοιχεία όπως είναι ο Hg και τα αλκαλικά μέταλλα. Όλες όμως οι λάμπες χρησιμοποιούν το προσδιοριζόμενο στοιχείο ως πηγή ενός φάσματος εκπομπής. Το όριο εκπομπής αποτελεί το χαρακτηριστικό φάσμα του αναλυτή, παραδείγματος χάριν του Cu.



Σχήμα 2.7: Φωτεινές πηγές που χρησιμοποιούνται στην AAS (Alloway, 1995).

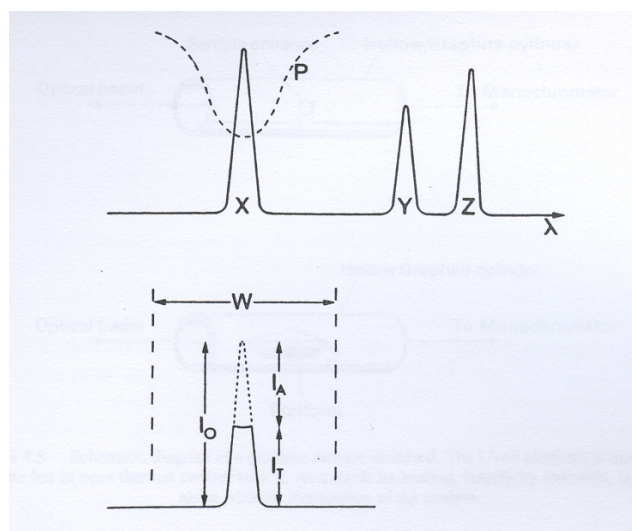
Η φωτεινή δέσμη διέρχεται από την φλόγα (**B**), μέσα στην οποία ψεκάζεται πνευματικώς ένα λεπτό νέφος ή το αεροζόλ του εν διαλύσει δείγματος. Η φλόγα διαλύει το νέφος αυτό και το αποσυνθέτει στα άτομα που θα αναλυθούν, παραδείγματος χάριν σε άτομα Cu. Τα άτομα αυτά στην φλόγα απορροφούν την φασματική ακτινοβολία του Cu σε ένα χαρακτηριστικό μήκος κύματος που απομονώνεται από τον μονοχρωμάτορα (**C**). Η μείωση του ποσού της ακτινοβολίας που τελικά φτάνει στον ανιχνευτή (**D**) αποτελεί μέτρο της συγκέντρωσης αυτών των ατόμων στο δείγμα που εξετάζεται. Έτσι λοιπόν ισχύει η εξής σχέση:

$$\text{Απορρόφηση} = \log I_0 / I_t = k \cdot c$$

όπου I_0 είναι η ένταση της αρχικής δέσμης, I_t είναι η ένταση που διαβιβάζεται / μεταδίδεται από τα άτομα, c είναι η συγκέντρωση των ατόμων στον ατομοποιητή και k είναι μία σταθερά.

Αυτή η γραμμική σχέση μεταξύ της μετρούμενης απορρόφησης και της συγκέντρωσης των αναλυόμενων ατόμων στην φλόγα, η οποία με την σειρά της είναι ανάλογη της συγκέντρωσής τους στο διαλυμένο δείγμα, έχει μεγάλη σημασία. Η ακριβής μάλιστα συσχέτιση της απορρόφησης και της συγκέντρωσης του διαλύματος που αναλύεται επικυρώνεται είτε **α)** με την ανάλυση μιας σειράς πρότυπων διαλυμάτων με γνωστές συγκεντρώσεις, που καλύπτουν το εύρος που απαιτείται, είτε άλλες φορές **β)** με την μέθοδο των σταθερών προσθηκών (standard additions).

Η κοίλη καθοδική λάμπα HCL εκπέμπει πολύ στενές φασματικές γραμμές X, Y, Z (Σχήμα 2.8), γεγονός που φανερώνει ότι η μετρούμενη απορρόφηση πραγματοποιείται στο μέγιστο της γραμμής P, όπου και το σήμα είναι μέγιστο. Ο μονοχρωματισμός λοιπόν επιτυγχάνεται βασικά από την ίδια την λάμπα και ο μονοχρωμάτορας είναι απαραίτητος μόνο και μόνο για να αποδέχεται την επιθυμητή γραμμή X (προσπερνώντας το μήκος κύματος κατά διαστήματα πλάτους W) και να απορρίπτει τις ανεπιθύμητες γραμμές Y και Z. Στην φασματομετρία ατομικής απορρόφησης AAS, σε αντίθεση με την φασματομετρία ατομικής εκπομπής AES όπου απαιτούνται φασματόμετρα υψηλής ανάλυσης, επαρκούν οι σχετικά οικονομικοί και χαμηλής διακριτικής ικανότητας μονοχρωμάτορες. Τα πολύ στενά πλάτη των γραμμών που εκπέμπονται από την λάμπα HCL εξασφαλίζουν ήδη έναν άριστο μονοχρωματισμό.



Σχήμα 2.8: Φασματικές γραμμές καθοδικής λάμπας HCL (Alloway, 1995).

Οι τεχνικές που εφαρμόζουν την AAS είναι [11]:

- Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (**Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry**),
- Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (**Flame Atomic Absorption Spectrometry**),
- Ηλεκτροθερμική φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (**Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry**),
- Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με γεννήτρια υδριδίων (**Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry**),
- Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με παγίδες ατόμων (**Atom Trapping Atomic Absorption Spectrometry**) και
- Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ψυχρών ατμών (**Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry**).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

3.1 Εισαγωγή

Η προσρόφηση αποτελεί μία από τις πιο ελκυστικές, αποτελεσματικές και ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές για την απομάκρυνση επιβλαβών συστατικών από τα μολυσμένα ύδατα. Οι **προσροφητές** που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι: κολλοειδής πυριτία (silica gel), ενεργοποιημένη αλουμίνα, οξείδια και υδροξείδια μετάλλων, ζεόλιθοι, αργιλικά ορυκτά, συνθετικά πολυμερή και ανθρακούχα υλικά, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας και τα ανθρακούχα μοριακά κόσκινα. Προκειμένου να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός της προσρόφησης ρυπαντών, όπως είναι παραδείγματος χάριν τα ιόντα των βαρέων μετάλλων, από τα ανθρακούχα υλικά θα πρέπει καταρχήν να αναλυθεί η ίδια η ουσία της οργανικής ύλης. Στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιείται μία πρώτη προσέγγιση της δομής της οργανικής ύλης και των κλασμάτων της, τα οποία φέρουν προσροφητικές ικανότητες. Κατόπιν, γίνεται μία σύντομη αναφορά στους τέσσερις μηχανισμούς προσρόφησης που έχουν διακριθεί πλέον μέσα από μία πληθώρα εργαστηριακών πειραμάτων και παρατηρήσεων. Το κεφάλαιο κλείνει με μία σύγχρονη επιστημονική πρόταση για την θετική παρουσία της ανόργανης ύλης στα ανθρακούχα προσροφητικά υλικά, ενώ παρουσιάζονται και οι παρατηρήσεις διαφόρων επιστημόνων για την συμπεριφορά συγκεκριμένα των ιόντων Cu, Pb, Cd και Zn στα εδαφικά διαλύματα.

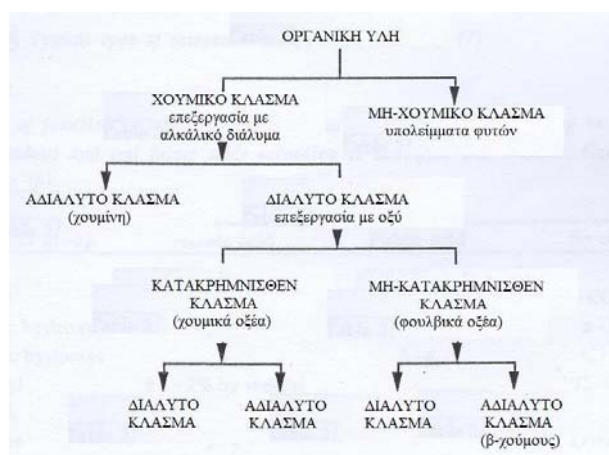
3.2 Διαχωρισμός της οργανικής ύλης στα κλάσματά της

Η οργανική ύλη διαχωρίζεται κυρίως στο χουμικό και στο μη-χουμικό κλάσμα. Το **μη-χουμικό κλάσμα** της αποτελείται από προϊόντα, όπως είναι τα λίπη, οι κηροί, τα λάδια, οι ρητίνες, οι υδατοδιαλυτοί πολυσακχαρίτες, οι ημικυτταρίνες, οι κυτταρίνες και οι πρωτεΐνες. Το **χουμικό κλάσμα** από την άλλη μεριά είναι ένα σχετικά σταθερό παραπροϊόν του μικροβιολογικού μετασχηματισμού μιας μεγάλης ποικιλίας βιοχημικών μιγμάτων, που προέρχονται από νεκρά κύτταρα και εξωκυτταρικά προϊόντα διαφόρων οργανισμών.

Το **χουμικό κλάσμα** της οργανικής ύλης μπορεί να διαχωριστεί εκ νέου σε ένα κλάσμα που είναι διαλυτό σε αλκαλικό διάλυμα και σε ένα κλάσμα που είναι αδιάλυτο. Σύμφωνα με τον Mortensen [94], η μέση ηλικία του διαλυτού οργανικού

κλάσματος είναι 50 με 250 χρόνια, σε αντίθεση με το μη διαλυτό κλάσμα, γνωστό και ως χουμίνη, το οποίο έχει μια μέση ηλικία 2000 χρόνων. Το διαλυτό σε αλκαλικό διάλυμα χουμικό κλάσμα περιέχει τα χουμικά και φουλβικά οξέα. Σε χαμηλές τιμές pH, τα μόρια του χουμικού οξέος συσσωματώνονται και σχηματίζουν κολλοειδή σωματίδια με πολύ μικρό ή μηδενικό φορτίο, γεγονός που προκαλεί την κατακρήμνισή τους. Αυτός είναι και ο τρόπος με τον οποίο διαχωρίζονται τα χουμικά από τα φουλβικά οξέα.

Επειδή τα χουμικά συστατικά μπορούν να δημιουργήσουν – σχηματίσουν σταθερά σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα, ορυκτά, μη-χουμικά συστατικά και συγκεκριμένα ανιόντα, το διαλυτό αυτό κλάσμα της οργανικής ύλης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην μεταφορά αυτών των προϊόντων διαμέσου των εδαφών. Η μεταφορά των βαρέων μετάλλων από τα χουμικά και φουλβικά οξέα θα αναλυθεί παρακάτω. Προς το παρόν, ακολουθεί ένα σχεδιάγραμμα στο οποίο φαίνεται καθαρά η δομή της οργανικής ύλης και των κλασμάτων της. [129]



Σχήμα 3.1: Διαχωρισμός της οργανικής ύλης στα κλάσματά της (Vernet, 1991).

3.2.1 Φύση και ιδιότητες των χουμικών και φουλβικών οξέων

Είναι πολύ σημαντικό να σημειωθεί ότι δεν υφίσταται ξεκάθαρος διαχωρισμός μεταξύ των τριών χουμικών κλασμάτων: των χουμινών, των φουλβικών και χουμικών οξέων. Όλα τους αποτελούν μέρος ενός ιδιαίτερα ετερογενούς πολυμερούς συστήματος και οι μεταξύ τους διαφορές οφείλονται στην ποικιλία που υπάρχει στην στοιχειακή σύσταση, την οξύτητα, τον βαθμό πολυμερισμού και το μοριακό βάρος. Ειδικά το μοριακό βάρος κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες για τα φουλβικά οξέα μέχρι δεκάδες χιλιάδες για τα χουμικά οξέα και τις χουμίνες.

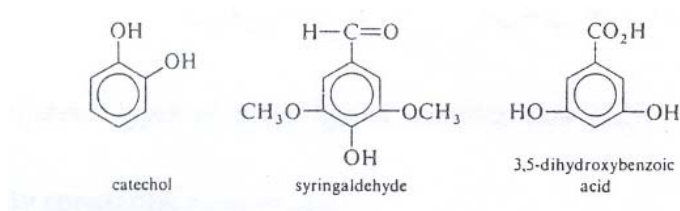
Η βασική αιτία για τις χημικές διαφορές έγκειται κυρίως στην διαφορετικότητα της αρχικής πηγής του υλικού. Ωστόσο οι περιβαλλοντικοί παράγοντες, καθώς επίσης και ο βαθμός ωριμότητας του χουμικού υλικού, μπορούν να δημιουργήσουν επιπρόσθετες διαφοροποιήσεις και να επιβάλλουν τέτοιες ποικιλίες. Όταν το χουμικό υλικό ωριμάζει περισσότερο, τα αρωματικά μέρη συμπυκνώνονται ακόμα περισσότερο, τα ενεργά κέντρα που μεταφέρουν οξυγόνο και άζωτο διαχωρίζονται, η αρωματικότητα των χουμών αυξάνει και οι αλειφατικές ομάδες μπορεί να συμπυκνωθούν μεταξύ τους. [129]

3.2.2 Βασική δομή και περιεχόμενα ενεργά κέντρα

Παρακάτω δίνεται μία σύντομη αναφορά στην φύση της δομής και των ενεργών κέντρων που υπάρχουν στα χουμικά και φουλβικά οξέα. [129]

α) Χουμικά οξέα

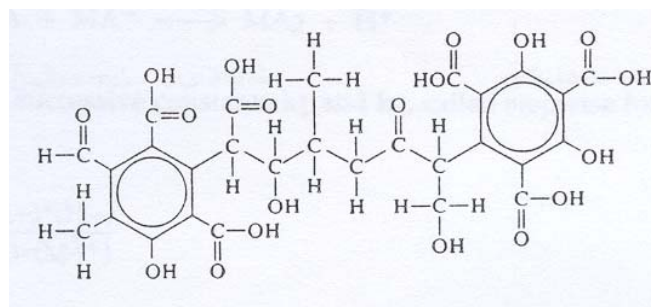
Βασικά, όλα τα χουμικά οξέα έχουν αρωματικούς πυρήνες σε μορφή επίπεδου πλέγματος κυκλικά πολυμερισμένου άνθρακα. Η βασική δομή αποτελείται ως επί το πλείστον από συμπυκνωμένα προϊόντα μιγμάτων όπως είναι τα: *catechol*, *syringaldehyde* και *3,5-dihydroxybenzoic acid* (Σχήμα 3.2). Οι πλευρικές αλυσίδες που συνδέονται πάνω σε αυτούς τους πυρήνες μεταφέρουν ποικίλα ενεργά κέντρα, όπως είναι τα καρβοξύλια, οι φαινόλες και τα αλκοολικά υδροξύλια, τα μεθοξύλια, τα καρβονύλια και οι κενόνες.



Σχήμα 3.2: Τυπικές δομές των χημικώς αποσυντιθέμενων χουμικών οξέων (Vernet, 1991).

β) Φουλβικά οξέα

Τα φουλβικά οξέα περιλαμβάνουν αρωματικούς δακτυλίους, οι οποίοι σχηματίζουν μια ανοιχτή δομή σε δύο ή τρεις διαστάσεις (Σχήμα 3.3). Η ανοιχτή αυτή δομή συγκρατείται ενωμένη με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ενεργών κέντρων. Τα ενεργά κέντρα που αναγνωρίζονται στα χουμικά οξέα, υφίστανται και στα φουλβικά οξέα.



Σχήμα 3.3: Τυπική ένωση φουλβικού οξέος (Vernet, 1991).

Περιεχόμενα ενεργά κέντρα

Περισσότερο σημαντικό και από την ίδια την δομή και τα δίκτυα των χουμικών – φουλβικών οξέων είναι το περιεχόμενό τους σε ενεργά κέντρα. Οι επιστήμονες έχουν καταλήξει ότι τα **φουλβικά οξέα** περιλαμβάνουν περισσότερα ενεργά κέντρα ανά μόριο από ότι τα χουμικά οξέα, ειδικότερα καρβοξύλια (Πίνακας 3.1). Στα μεν φουλβικά οξέα δεν υπάρχουν καθόλου μεθοξύλια και κινόνες, ενώ στα χουμικά οξέα δεν υπάρχουν καθόλου αλκοολικά υδροξύλια. Τέλος σημειώνεται ότι τα ενεργά κέντρα κατανέμονται ανισομερώς στα διαφορετικού μοριακού βάρους κλάσματα.

Πίνακας 3.1: Αριθμός ενεργών κέντρων ανά μόριο χουμικού οξέος (Manskaya, Drozdova) και ανά μόριο φουλβικού οξέος (Schnitzer, Gamble, Skinner) (Vernet, 1991).

Ενεργά κέντρα	Χουμικά οξέα	Φουλβικά οξέα	Δομή
καρβοξύλια	3 - 4	6 - 8	- COOH
φαινολικά υδροξύλια	3 - 4	2 - 4	ø - OH
αλκοολικά υδροξύλια	-	3 - 4	C - OH
μεθοξύλια	± 1 - 2% κατά βάρος	-	C - O - C
καρβονύλια	-	2 - 3	C = O
κινόνες	3 - 4	-	O = ø = O

ø = δακτύλιος βενζολίου

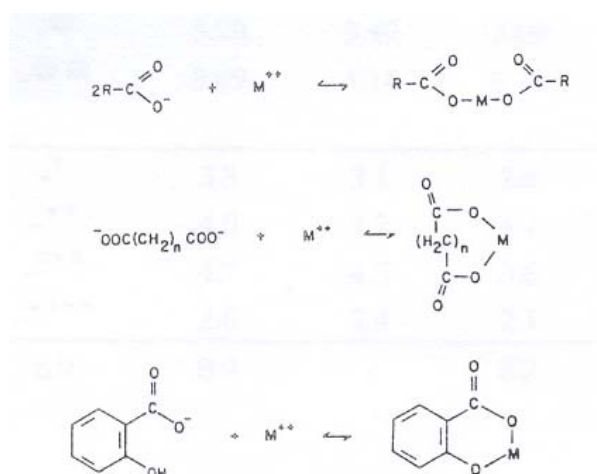
3.3 Σχηματισμός συμπλόκων χουμικής ύλης με μέταλλα

Τα χουμικά και φουλβικά οξέα συμπεριφέρονται ως αρνητικά φορτισμένα είδη εξαιτίας του ιονισμού των καρβοξυλικών και υδροξυλικών ενεργών κέντρων τους. Αυτός είναι ο λόγος που μπορούν να προσκολληθούν σε θετικά φορτισμένα μόρια, όπως είναι τα μεταλλικά κατιόντα και να σχηματίσουν με αυτά σταθερά σύμπλοκα. Ο Shapiro [107] ανακάλυψε ότι τα οργανικά οξέα κίτρινου χρώματος στα χρωματισμένα νερά μπορούν να συγκρατήσουν αξιόλογες ποσότητες τρισθενούς σιδήρου εν

διαλύσει, ακόμα και αν το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής έχουν υψηλές τιμές. Μετά την εστεροποίηση όμως των ομάδων $-\text{COOH}$ και $-\text{OH}$, η ικανότητα δέσμευσης του Fe εξαφανίζεται. Ο Stevenson [118] απέδειξε ότι οι καρβοξυλικές ομάδες $-\text{COOH}$ παίζουν τον πρωταρχικό και καθοριστικό ρόλο στον σχηματισμό συμπλόκων. Και εφόσον τα φουλβικά οξέα έχουν τις περισσότερες καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες, είναι πιθανότερο να σχηματίζουν περισσότερα σύμπλοκα με τα βαρέα μέταλλα από ότι τα χουμικά οξέα. [129]

Έχει διαπιστωθεί ότι τα χουμικά συστατικά διαφορετικής προελεύσεως διαφέρουν ως προς την δεσμευτική συμπεριφορά τους απέναντι στα μέταλλα, εξαιτίας των διαφορετικών ενεργών κέντρων που περιέχουν. Τα κλάσματα μικρότερου μοριακού βάρους φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη χωρητική ικανότητα μετάλλου από ότι τα μεγαλύτερου μοριακού βάρους κλάσματα. Αυτό οφείλεται φυσικά στο σχετικά υψηλότερο ποσοστό ενεργών κέντρων. Για αυτόν τον λόγο και τα φουλβικά οξέα, που έχουν μικρότερο M.B. από τα αντίστοιχα χουμικά, έχουν περισσότερα ενεργά κέντρα και συνεπώς προσροφούν περισσότερα μεταλλικά ιόντα.

Τα ιόντα ή μόρια που δένονται ή συμπλέκονται με τα μέταλλα ονομάζονται **ligands**, σύμφωνα με την επίσημη αγγλική ορολογία. Όσον αφορά τη δομή, οι **υποκαταστάτες - συμπλοκοποιητές** ή ligands συνδέονται με τα μέταλλα μέσω δύο ή περισσότερων διαφορετικών ατόμων τους (Σχήμα 3.4). Σχηματίζουν δε τμήματα ετεροκυκλικών δακτυλίων, οι οποίοι ονομάζονται χηλικοί (**chelate rings**). Ένα μεταλλικό σύμπλοκο μπορεί να περιλαμβάνει πολλούς χηλικούς δακτυλίους. Στο σχήμα που ακολουθεί, απεικονίζονται τύποι συμπλόκων μετάλλων με διάφορους υποκαταστάτες. [129]



Σχήμα 3.4: Τρόποι σύνδεσης μετάλλων με υποκαταστάτες (Vernet, 1991).

Τέλος αναφέρεται ότι το χουμικό υλικό δεν σχηματίζει μόνο σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα, αλλά μπορεί επιπλέον να μειώσει το φορτίο αυτών των κατιόντων. Αυτό έχει παρατηρηθεί και πέρα από τους εδαφικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες και τους μικροοργανισμούς που ως γνωστόν έχουν την ίδια ικανότητα. Οι Ghosh *et al.* [52] ανακάλυψαν ότι μετά την αποστείρωση του εδάφους, με σκοπό την ελαχιστοποίηση της μικροβιολογικής δραστηριότητας, τα χουμικά συστατικά / μόρια μπορούσαν ανεξάρτητα πλέον να αλλάξουν το σθένος μεταλλικών κατιόντων, όπως είναι ο Fe, Cu και Mg. Ομοίως, οι Takamatsu *et al.* [123] προσδιόρισαν την μείωση του σθένους ιόντων Hg^{+2} από τα χουμικά οξέα, κατά την διάρκεια ενός πειράματος χρωματογραφίας.

3.4 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑΣ

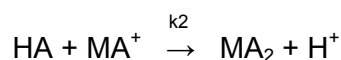
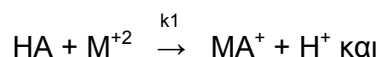
Με στόχο την εκτίμηση του κινδύνου που απειλεί τα εδάφη ως μέσα μεταφοράς συμπλόκων βαρέων μετάλλων – οργανικού υλικού, εξετάζονται παρακάτω οι κύριοι παράγοντες, οι οποίοι ελέγχουν την έκταση των αντιδράσεων μεταξύ μετάλλων και διαλυτού οργανικού κλάσματος. Σύμφωνα λοιπόν με τους Mantoura *et al.* [85], αυτοί οι παράγοντες είναι οι εξής:

- ✓ Ο **βαθμός ευστάθειας του συμπλόκου** οργανικής ύλης – μετάλλου (συντελεστής σταθερότητας).
- ✓ Το **pH**, το οποίο αποτελεί ένα μέτρο του ανταγωνισμού μεταξύ καρβοξυλικών και υδροξυλικών υποκαταστατών.
- ✓ Οι **αρχικές συγκεντρώσεις ιόντων**, οι οποίες ελέγχουν τον συναγωνισμό για την οργανική ύλη (κατάληψη περισσότερων ενεργών κέντρων).

Οι δύο τελευταίοι παράγοντες μπορούν να μετρηθούν εύκολα. Ο προσδιορισμός όμως του συντελεστή ευστάθειας του συμπλόκου μετάλλου – χουμικού υλικού δεν είναι τόσο εύκολος, εξαιτίας της περίπλοκης φύσης του δεσμού που κρατάει τα μεταλλικά ιόντα «κολλημένα» πάνω στα χουμικά μόρια. [129]

Ο σχηματισμός συμπλόκου μπορεί να θεωρηθεί ως μία αντίδραση συναγωνισμού μεταξύ του μεταλλικού ιόντος και του υδρογονοκατιόντος H^+ για την κατάληψη των

ενεργών κέντρων του υποκαταστάτη. Για μία διαδικασία δύο σταδίων, οι αντιδράσεις έχουν ως εξής:



όπου οι διαδοχικές σταθερές k_1 , k_2 καλούνται σταθερές κλιμακωτής/βαθμωτής αντίδρασης και δίνονται από τους τύπους:

$$k_1 = (\text{MA}^+) \cdot (\text{H}^+) / (\text{HA}) \cdot (\text{M}^{+2})$$

$$k_2 = (\text{MA}_2) \cdot (\text{H}^+) / (\text{HA}) \cdot (\text{MA}^+)$$

Η σταθερά της συνολικής αντίδρασης – σχηματισμού είναι:

$$K = k_1 \cdot k_2 = (\text{MA}_2) \cdot (\text{H}^+)^2 / (\text{HA})^2 \cdot (\text{M}^{+2})$$

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για τον προσδιορισμό και την μέτρηση αυτής της σταθεράς, όπως είναι: η ισορροπία της αντίδρασης ιοντοεναλλαγής και η μέθοδος της συνεχούς μεταβολής, η δυναμομετρική ογκομέτρηση /τιτλοδότηση, η μέθοδος της διήθησης gel και η χρωματογραφία χαρτιού. [129]

Γενικά, οι σταθερότητες των συμπλόκων των διαφόρων μετάλλων φαίνεται να ακολουθούν την σειρά του Irving – Williams για τους ευσταθείς χηλικούς δακτύλιους μεταλλικών ιόντων και υποκαταστατών. Σύμφωνα με αυτήν την σειρά, η σταθερότητα έχει ως εξής: $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Cd} = \text{Mn} < \text{Co} < \text{Zn} = \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Hg}$. Οι Takamatsu *et al.* [123] προσδιόρισαν με την χρωματογραφία χαρτιού, σε πειράματα μετάλλων – χουμικών οξέων, μία ελαφρώς διαφορετική σειρά: $\text{Mn} < \text{Co} = \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Pb} < \text{Hg} < \text{Cu}$. Οι συντελεστές σταθερότητας όμως για τα πέντε βαρέα μέταλλα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2 δεν ακολουθούν αυτήν την σειρά. [129]

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι παρόλο που τα χουμικά οξέα έχουν μικρότερη ικανότητα δέσμευσης μετάλλων, οι συντελεστές σταθερότητας είναι σημαντικά υψηλότεροι από εκείνους των φουλβικών οξέων.

Στην επόμενη σελίδα ακολουθεί ο Πίνακας 3.2 με τους συντελεστές σταθερότητας των συμπλόκων των βαρέων μετάλλων Cd, Cu, Ni, Pb και Zn με φουλβικά και χουμικά οξέα.

Πίνακας 3.2: Μέσοι συντελεστές σταθερότητας ($\log K$) συμπλόκων βαρέων μετάλλων με φουλβικά (FA) και χουμικά οξέα (HA), για διάφορες τιμές pH και ιοντικού δυναμικού I (Vernet, 1991).

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	βιβλ. αναφορές
Φουλβικά οξέα FA από τον ορίζοντα Bh ενός ποτζολικού προφύλ. εδάφους.	-@ -@ @	5.78 8.69	3.47 4.14	3.09 6.13	1.73 2.34	(17, 18) προέκυψαν από την μέθοδο ιοντοανταλλαγής.
Φουλβικά οξέα FA από τον ορίζοντα Bh ενός ποτζολικού προφύλ. εδάφους.	-* -** -*** -****	3.3 4.0 4.7 2.6	3.1 4.2 4.5 2.4	2.6 4.1 3.6 2.1	2.4 3.7 3.2 2.0	(14)
3 Χουμικά οξέα HA από διαφορετικές πηγές.	6.9	8.9	-	8.7	-	(14) προέκυψαν με δυναμομετρική τιτλοδότηση. (I = 0,0)
τύρφη FA	4.57	7.85	4.98	-	4.83	(13)
τύρφη HA	-	8.29	-	-	-	
λίμνες	4.64	9.23	5.21	-	5.19	προέκυψαν από συμπλοκομετρία gel. (pH = 8,0 και I = 0,02)
ποτάμια	-	9.54	-	-	5.39	
λίμνες lochs	4.91	9.55	5.25	-	-	
ιζήματα	-	10.46	-	-	5.43	
θαλασσινό νερό	4.69	9.30	5.46	-	5.29	
*pH=3.0, I = 0.1 ***pH = 3.0, I = 0.00 @pH=3.5						
pH=5.0, I = 0.1 **pH = 3.0, I = 0.15 @@pH=5.0						

α) Η επίδραση του pH στους συντελεστές σταθερότητας

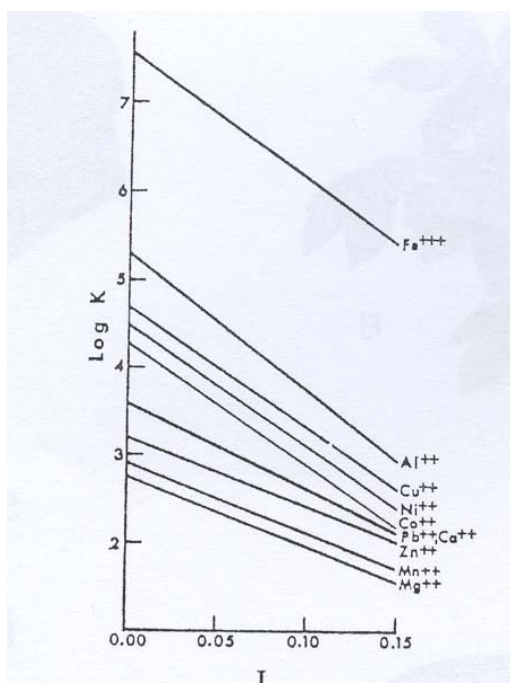
Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 3.2, το pH ενός εδαφικού διαλύματος - πολφού έχει σημαντική επίδραση στον συντελεστή, ο οποίος αυξάνει όσο αυξάνει το pH [129]. Αυτό προφανώς προκαλείται με δύο διαφορετικές διεργασίες.

Αρχικά, το pH είναι σημαντικό στην εκτίμηση της διαλυτότητας και του βαθμού υδρόλυσης των μεταλλικών κατιόντων και κατ' επέκτασιν της ικανότητάς τους να δημιουργούν σύμπλοκα με τα χουμικά και φουλβικά οξέα. Επιπλέον, το φορτίο της χουμικής ύλης επιδρά στο pH. Σε χαμηλές τιμές pH, τα μόρια του χουμικού οξέος επί παραδείγματος χάριν συνενώνονται σε κολλοειδή σωματίδια με πολύ μικρό ή μηδενικό φορτίο. Όσο αυξάνει το pH, αυξάνει και το αρνητικό φορτίο των μορίων καθώς επέρχεται διάσπαση. Την ίδια στιγμή τα συσσωματώματα διασπώνται καθώς τα μόρια ενυδατώνονται περισσότερο, μέχρι τελικά να διασπαρθούν πλήρως μέσα στο διάλυμα. Ο Kiekenes [75] απέδειξε ότι στην πραγματικότητα υπάρχουν δύο μέγιστες σταθερότητες. Η μία απαντάται σε pH = 6 και η άλλη σε pH = 9. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην διάσπαση των ενεργών καρβοξυλικών ($-\text{COOH}$) και υδροξυλικών ($-\text{OH}$) ομάδων.

Το pH επιδρά επίσης και στην σειρά σταθερότητας. Οι Schnitzer και Skinner [105] αναφέρουν μία διαφοροποίηση της σειράς από $\text{Mg} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Cu}$ σε $\text{pH} = 3,5$ σε $\text{Mg} > \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Co} = \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cu}$ σε $\text{pH} = 5,0$.

β) Η επίδραση του ιοντικού δυναμικού στον συντελεστή σταθερότητας

Οι Schnitzer και Hansen [103] παρατήρησαν την αξιοσημείωτη επίδραση του ιοντικού δυναμικού στους συντελεστές σταθερότητας των συμπλόκων μετάλλων – φουλβικών οξέων (Σχήμα 3.5). Όσο αυξάνει το ιοντικό δυναμικό I, μειώνεται ο συντελεστής σταθερότητας. Αυτό πιθανώς συμβαίνει επειδή με την αύξηση του ιοντικού δυναμικού σε ένα διάλυμα, αυξάνει και ο ανταγωνισμός μεταξύ των διαφόρων μετάλλων που θα δημιουργήσουν σύμπλοκα με την οργανική ύλη. Επειδή το ιοντικό δυναμικό σε ένα εδαφικό διάλυμα – πολφό είναι χαμηλό σε φυσιολογικές συνθήκες, οι τιμές logK που θα παρατηρηθούν σε πολύ μικρά ιοντικά δυναμικά αναπαριστούν καλύτερα τις συνήθεις συνθήκες που επικρατούν στον πολφό, σε σχέση με εκείνες που παρατηρούνται σε υψηλά ιοντικά δυναμικά. [129]



Σχήμα 3.5: Επίδραση του ιοντικού δυναμικού I στους συντελεστές σταθερότητας logK των συμπλόκων μετάλλου – φουλβικού οξέος, σε pH = 3 (Vernet, 1991).

3.5 Οι τέσσερις μηχανισμοί προσρόφησης

Οι σημαντικότερες χημικές διεργασίες που επηρεάζουν την συμπεριφορά και τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στα εδάφη, επηρεάζουν ταυτόχρονα και την δέσμευσή τους από τους διάφορους προσροφητές. Αυτές οι διεργασίες ελέγχουν τελικά τόσο τις συγκεντρώσεις των μετάλλων και των συμπλόκων τους στο εδαφικό διάλυμα όσο και την προσρόφησή τους από τις ρίζες των φυτών.

Οι διαφορετικοί μηχανισμοί δέσμευσης μεταλλοϊόντων που θα αναλυθούν σε αυτήν την παράγραφο έχουν προκύψει ως παρατηρήσεις και αποτελέσματα εργαστηριακών πειραμάτων. Επιγραμματικά λοιπόν είναι:

✚ **Ανταλλαγή κατιόντων (ή μη-ειδική προσρόφηση)**

✚ **Ειδική προσρόφηση**

✚ **Συγκатаβύθιση – Συγκатаκρήμνιση**

✚ **Οργανικά σύμπλοκα**

Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που ο βαθμός της προσρόφησης μπορεί να προσδιοριστεί και να εξαχθούν οι αντίστοιχες ισόθερμες καμπύλες, είναι ωστόσο πολύ δύσκολο να επαληθευτεί η ακριβής διαδικασία προσρόφησης που ευθύνεται για την δέσμευση και συγκράτηση των μετάλλων σε κάποια επιφάνεια υλικού ή εδάφους. [11]

α) Ανταλλαγή κατιόντων (Cation exchange)

Πολλά βαρέα μέταλλα (με εξαίρεση τα μεταλλοειδή As, Sb και Se και τα μέταλλα Mo και V) υπάρχουν στα εδαφικά διαλύματα κυρίως με τη μορφή κατιόντων. Η προσρόφησή τους εξαρτάται από την πυκνότητα που έχουν τα αρνητικά φορτία στις επιφάνειες των κολλοειδών της οργανικής ύλης. Για να επιτευχθεί η ηλεκτρο-ουδετερότητα, η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια εξουδετερώνεται με ίση ποσότητα κατιόντων. Η ιοντοανταλλαγή λοιπόν αναφέρεται στην **ανταλλαγή αντίθετα φορτισμένων ιόντων μεταξύ της επιφάνειας των κολλοειδών και του εδαφικού διαλύματος**, προκειμένου να εξισορροπηθούν τα αντίστοιχα φορτία. Η διαδικασία της ιοντοανταλλαγής έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: είναι αντιστρεπτή, στοιχειομετρική και χαρακτηρίζεται από την ελεγχόμενη διάχυση και την επιλεκτικότητα ή προτίμηση του προσροφητή για κάποιο ιόν έναντι κάποιου άλλου ιόντος. Η επιλεκτικότητα μάλιστα δείχνει ότι η σειρά αντικατάστασης μεταξύ των κατιόντων καθορίζεται από το σθένος των ιόντων και από το βαθμό ενυδάτωσης (degree of hydration). Όσο μεγαλύτερο είναι το σθένος ενός ιόντος, τόσο μεγαλύτερη είναι η δύναμη της αντικατάστασής του και τόσο δυσκολότερα προσροφάται πάνω σε μία στερεή επιφάνεια. Αντίστοιχα, όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός ενυδάτωσης, τόσο μικρότερη είναι η δύναμη της αντικατάστασής του ιόντος και τόσο ευκολότερα προσροφάται στην στερεή επιφάνεια. Η διεργασία της προσρόφησης με ανταλλαγή κατιόντων μπορεί να περιγραφεί και ως διεργασία σχηματισμού έξω-σφαιρικών

συμπλόκων (outer-sphere complexes) των κατιόντων με τα επιφανειακά ενεργά κέντρα, με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης. [11]

Για την μέτρηση της Ικανότητας Ανταλλαγής Κατιόντων (**Cation Exchange Capacity**) ενός εδάφους ή ενός εδαφικού υλικού ακολουθείται μία διαδικασία τριών σταδίων. Στο πρώτο στάδιο, το έδαφος κορρένεται από ένα κατιόν-δείκτη, όπως είναι το Ca^{+2} . Στη συνέχεια απομακρύνονται τα πλεονάζοντα άλατα του συγκεκριμένου κατιόντος-δείκτη με ένα αραιωμένο διάλυμα ηλεκτρολύτη και στο τρίτο στάδιο γίνεται αντικατάσταση των ιόντων αυτών από ένα άλλο κατιόν, π.χ. Mg^{+2} . Στο τέλος μετράται η ποσότητα των ιόντων Ca^{+2} που αντικαταστάθηκαν και προσδιορίζεται η CEC [116]. Για παράδειγμα, αν αντικατασταθούν 200mg Ca^{+2} σε 100g εδάφους, τότε η CEC υπολογίζεται από την σχέση:

$$\text{CEC} = (200\text{mg } \text{Ca}^{+2} / 100\text{g}) / (20\text{mg } \text{Ca}^{+2} / \text{meq}) = 10 \text{ meq}/100\text{g} = 10 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}.$$

Συνήθως, η κατιονική εναλλακτική ικανότητα των ρυπασμένων μεταλλοφόρων εδαφών κυμαίνεται στα 60 cmol_c/kg , ενώ η αντίστοιχη CEC των οργανικών εδαφών μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 200 cmol_c/kg . Έχει παρατηρηθεί ότι τα εδάφη ανταλλάσσουν ευκολότερα κατιόντα από ότι ανιόντα με τα αντίστοιχα εδαφικά διαλύματα που βρίσκονται σε επαφή. Υπερισχύει δηλαδή η **Cation Exchange Capacity** από την **Anion Exchange Capacity** και μόνο στα όξινα και ισχυρώς διαβρωμένα εδάφη παρατηρείται το αντίθετο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στις όξινες συνθήκες οι διάφορες ενεργές επιφάνειες φορτίζονται με περισσότερα θετικά φορτία, με αποτέλεσμα να αυξάνει η τάση του εδάφους για δέσμευση ανιόντων και συνεπώς η ανιονική εναλλακτική του ικανότητα. Αντίθετα, στις αλκαλικές συνθήκες αυξάνεται η CEC, λόγω της συσσώρευσης αρνητικών φορτίων στις ίδιες ενεργές επιφάνειες, με αποτέλεσμα να αυξάνει η τάση του εδάφους για δέσμευση θετικά φορτισμένων ιόντων. [11]

Τα **αρνητικά φορτία των κολλοειδών επιφανειών** χωρίζονται στις εξής δύο κατηγορίες: **(i)** στα μόνιμα φορτία που είναι **ανεξάρτητα του pH** λόγω ισομορφικής αντικατάστασης και **(ii)** στα φορτία στις άκρες των αργιλικών ορυκτών, στα χουμικά πολυμερή και οξείδια, τα οποία **εξαρτώνται από το pH**. Το αρνητικό πρόσημο οφείλεται αφενός στον διαχωρισμό των πρωτονίων από τις καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες των χουμικών πολυμερών και αφετέρου, στις ομάδες $-\text{O}$ και $-\text{OH}$ που υπάρχουν στις άκρες των αργιλικών ορυκτών και οξειδίων.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το φορτίο των ένυδρων οξειδίων μετάλλων που υπάρχουν στα εδάφη εξαρτάται από το pH. Συγκεκριμένα σε υψηλές τιμές pH, δηλαδή σε βασικές συνθήκες, τα ένυδρα οξείδια του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου που περιέχονται στα διάφορα εδάφη φέρουν αρνητικό φορτίο, με αποτέλεσμα να προσροφούν τα κατιόντα βαρέων μετάλλων (Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn). Αντίθετα σε χαμηλές τιμές pH, δηλαδή σε όξινες συνθήκες, τα οξείδια Fe, Mg και Al των εδαφών φέρουν θετικό φορτίο, με αποτέλεσμα να προσροφούν μόνο ανιόντα (HPO_4^{-2} , AsO_4^{-3}). Υπάρχουν ωστόσο τιμές pH, στις οποίες αντιστοιχεί μηδενικό «καθαρό φορτίο» για τα οξείδια αυτά. Αυτές οι τιμές pH ορίζονται διεθνώς ως Σημεία Μηδενικού Φορτίου (Point of Zero Charge) και ποικίλουν αναλόγως. Για παράδειγμα, το PZC των ένυδρων οξειδίων του Fe μπορεί να παρατηρηθεί σε $\text{pH} = 7\text{-}10$, ενώ το αντίστοιχο PZC των οξειδίων του Al παρατηρείται σε $\text{pH} = 8\text{-}9,4$. Το PZC των οξειδίων του Mn παρατηρείται σε πολύ μικρότερες τιμές $\text{pH} = 1,5\text{-}4,6$. [11]

Το PZC υλικών που προέρχονται από ανάμιξη δύο ή περισσότερων εδαφών συνήθως διαφέρει από αυτό των καθαρών μορφών τους. Αυτό που έχει σημασία όμως είναι το γεγονός ότι γενικά τα οξείδια δεν συμβάλλουν τόσο στην κατιονική εναλλακτική ικανότητα των εδαφών (CEC) όσο ενισχύουν την ανιονική τους εναλλακτική ικανότητα (AEC). Εξάλλου, στις συνθήκες που παρατηρούνται τα φαινόμενα προσρόφησης επικρατούν τιμές του pH μικρότερες του 7. Συνεπώς τα υπάρχοντα οξείδια φέρουν θετικό φορτίο, δεσμεύουν τα αρνητικά ιόντα ρυπαντών και ενισχύουν κυρίως την ανιονική εναλλακτική ικανότητα του προσροφητή-εδάφους.

Σύμφωνα με τα όσα έχουν αναφερθεί και σε προηγούμενες παραγράφους, τα ενεργά κέντρα των χουμικών πολυμερών εντοπίζονται στις περιεχόμενες καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες τους. Το αρνητικό φορτίο αυτών των δραστικών ομάδων και συνεπώς η έλξη τους για κατιόντα βαρέων μετάλλων οφείλεται στον διαχωρισμό και την απομάκρυνση των υδρογονοκατιόντων H^+ τους. Οι καρβοξυλικές ομάδες χαρακτηρίζονται από τιμές σταθεράς διάστασης pK (dissociation constant) της τάξης του 3 έως 5, ενώ οι αντίστοιχες φαινολικές ομάδες έχουν τιμές pK πάνω από 7. Όλες οι προσροφητικές θέσεις στα χουμικά κολλοειδή εξαρτώνται από το pH, ενώ οι τιμές κατιονικής εναλλακτικής ικανότητας που έχουν μετρηθεί κυμαίνονται από 150 μέχρι 300 cmols./kg. Η οργανική ύλη συμβάλλει ουσιαστικά στην κατιονική εναλλακτική ικανότητα ενός εδάφους λόγω της υψηλής προσροφητικής τάσης που διαθέτει σε $\text{pH} > 5$, παρόλο που η ποσότητά της σε αυτό είναι συνήθως πολύ μικρότερη από αυτήν της ανόργανης αργιλικής ύλης. [11]

β) Ειδική προσρόφηση (Specific adsorption)

Η ειδική προσρόφηση περιλαμβάνει την ανταλλαγή κατιόντων και ανιόντων βαρέων μετάλλων με επιφανειακούς υποκαταστάτες, προκειμένου να διαμορφωθούν ομοιοπολικοί δεσμοί με ιόντα κρυσταλλικής δομής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ιόντα των μετάλλων να προσροφώνται σε μεγαλύτερο βαθμό από τον αναμενόμενο σε ένα έδαφος, συγκριτικά με την μετρηθείσα κατιονική του εναλλακτική ικανότητα CEC. Για παράδειγμα, παρατηρήθηκε ότι η προσροφητική ικανότητα των άμορφων οξειδίων του σιδήρου και του αργιλίου σε Zn είναι από 7 έως 26 φορές μεγαλύτερη από την μετρηθείσα CEC τους, σε pH 7.6 [11]. Όπως διαπιστώνει κανείς, η τιμή αυτή του pH είναι μικρότερη από το PZC για τις αντίστοιχες καθαρές μορφές των οξειδίων Fe – Al και επομένως δεν ήταν αναμενόμενη αυτή η αξιολογη κατιονική εναλλακτική ικανότητα, αλλά μάλλον μία σημαντική ανιονική εναλλακτική ικανότητα.

Η ειδική προσρόφηση εξαρτάται από το pH και συνδέεται άμεσα με την υδρόλυση των ιόντων των βαρέων μετάλλων. Τα μέταλλα δε που δύνανται να δημιουργήσουν υδροξυ-σύμπλοκα δεσμεύονται κυρίως με τον μηχανισμό της ειδικής προσρόφησης. Συνεπώς οι τιμές του pK (equilibrium constant) της αντίδρασης υδρόλυσης:



καθορίζουν τη συμπεριφορά της προσρόφησης των διαφορετικών μετάλλων. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του pK, τόσο αυξάνει και η ειδική προσρόφηση. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση του Cu και του Pb, όπου παρόλο που έχουν τις ίδιες τιμές pK, προσροφάται περισσότερο ο Pb λόγω του μεγαλύτερου ιοντικού μεγέθους του. O Brummer (1986) δίνει την αύξουσα σειρά της ειδικής προσρόφησης ως εξής: **Cd** (pK=10.1) < Ni (pK=9.9) < Co (pK=9.7) < **Zn** (pK=9.0) << **Cu** (pK=7.7) < **Pb** (pK=7.7) < Hg (pK=3.4). Τα ένυδρα οξείδια του Al, του Fe και του Mn θεωρούνται οι κύριες συνιστώσες των εδαφών, οι οποίες ευθύνονται για την αντίδραση της ειδικής προσρόφησης. [11]

Παράλληλα με την προσρόφηση στις ανόργανες επιφάνειες, τα ιόντα των βαρέων μετάλλων μπορούν να υποστούν και **διάχυση σε ορυκτά**, όπως είναι ο γκαϊτίτης (ένυδρο οξείδιο του Fe), τα οξείδια του μαγγανίου, οι ιλλίτες, οι σμεκτίτες και άλλα. Ο ρυθμός της διάχυσης των ιόντων των μετάλλων στα ορυκτά αυξάνεται με την αύξηση του pH, μέχρι μία μέγιστη τιμή. Η μέγιστη αυτή τιμή pH ισούται με το pK που αντιστοιχεί στην κατάσταση ισορροπίας των υδρολυμένων και μη υδρολυμένων ιόντων μετάλλου, πάνω στην επιφάνεια των ορυκτού ($M^{+2} = MOH^+$). Πάνω από αυτήν

την τιμή pH, υπάρχουν περισσότερα υδρολυμένα ιόντα μετάλλου ($\text{MOH}^+ > \text{M}^{+2}$) και τελικά παρατηρείται μείωση του ρυθμού διάχυσης. Για παράδειγμα, οι μέγιστοι σχετικοί ρυθμοί διάχυσης για τα στοιχεία Cd, Ni και Zn ακολουθούν την φθίνουσα σειρά **Ni > Zn > Cd**, η οποία συνδέεται με τις ιοντικές τους διαμέτρους ($\text{Ni} = 0.69 \text{ \AA}$, $\text{Zn} = 0.74 \text{ \AA}$ και $\text{Cd} = 0.97 \text{ \AA}$). Αναφέρεται ότι η προσρόφηση των μετάλλων από τον γκαιίτη περιλαμβάνει τρία στάδια: α) την επιφανειακή προσρόφηση των μετάλλων, β) την διάχυση μέσα στον γκαιίτη και γ) την προσρόφηση - τοποθέτηση τους σε θέσεις ανάμεσα στα σωματίδια του ορυκτού. [11]

γ) Συγκαταβύθιση (co-precipitation)

Ο όρος συγκαταβύθιση αναφέρεται στην **ταυτόχρονη κατακρήμνιση ενός χημικού μέσου με άλλα στοιχεία**, με οποιοδήποτε μηχανισμό και σε οποιοδήποτε ρυθμό. Στα συσσωματώματα που συνήθως σχηματίζονται περιλαμβάνονται τα αργιλικά ορυκτά, τα ένυδρα οξείδια του Fe και του Mn και ο ασβεστίτης, στον οποίο εμφανίζονται ισόμορφα υποκατάστατα (Πίνακας 3.3). Παράλληλα με την συγκαταβύθιση μπορεί να παρατηρηθεί **και αντικατάσταση** των κατιόντων Ca^{+2} από ιόντα Cd^{+2} , όταν το επιφανειακό στρώμα του ασβεστίτη έλθει σε επαφή με διαλύματα που περιέχουν Cd. Όταν ολόκληρη η επιφάνεια του ασβεστίτη αντιδράσει με το στερεό διάλυμα, το εναπομένον Cd^{+2} του διαλύματος καταβυθίζεται ως CdCO_3 . [11]

Πίνακας 3.3: Ιχνοστοιχεία που συνήθως συγκαταβυθίζονται μαζί με δευτερογενή ορυκτά στα εδάφη (Vernet, 1991).

Ορυκτά	Συγκαταβυθιζόμενα ίχνη μετάλλων
Οξείδια Fe	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Οξείδια Mn	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Ανθρακικό Ca	V, Mn, Fe, Co, Cd
Αργιλικά	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe

Οι υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων και η εξασφάλιση των κατάλληλων φυσικοχημικών συνθηκών μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό αδιάλυτων καταβυθισμένων στερεών φάσεων, οι οποίες ελέγχουν την πιθανότητα διαλυτοποίησής των αντιστοίχων μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα. Σύμφωνα με τον Lindsay [80]:

Κάδμιο: Ο σταβίτης (CdCO_3) είναι ο σημαντικότερος παράγοντας ελέγχου της διαλυτότητας του Cd σε εδάφη με υψηλό pH. Σε αργιλώδη εδάφη και κάτω από αναγωγικές συνθήκες, μπορεί να σχηματιστεί το θειούχο ορυκτό γκρινοκίτης (CdS), η

παρουσία του οποίου επεξηγεί την χαμηλή διαλυτότητα του Cd στα κορεσμένα εδάφη. Η μεταφορά όμως αυτών των εδαφών σε οξειδωτικές συνθήκες δημιουργεί ιόντα Cd^{+2} και SO_4^{-2} και συγχρόνως μειώνει το pH, που επιδρά στην κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα του Cd.

Χαλκός: Οι προσροφημένες μορφές του χαλκού είναι πιο σταθερές από τα ίδια τα ορυκτά του χαλκού, στις περισσότερες φυσικοχημικές συνθήκες που επικρατούν στα εδάφη. Εξαιρέση αποτελεί ο σιδηρίτης χαλκού ($\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$) που είναι η πιο ευσταθής ένωση κάτω από ισχυρά αναγωγικές συνθήκες.

Μόλυβδος: Στα εδάφη εμφανίζονται πολλά φωσφορικά άλατα του μολύβδου, περιλαμβανομένων των ενώσεων $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ και $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. Το ορυκτό χλωροπυρομορφίτης, με το μικρότερο γινόμενο διαλυτότητας, αποτελεί την πλέον δυσδιάλυτη μορφή φωσφορικού άλατος, η οποία μπορεί να ελέγχει την διαλυτότητα των ιόντων του Pb^{+2} σε μεγάλη κλίμακα pH, ιδιαίτερα σε πολύ όξινα διαλύματα (ιλύες υπονόμων, λάσπες αποβλήτων).

Ψευδάργυρος: Οι προσροφημένες μορφές του Zn στα εδάφη είναι συνήθως πιο σταθερές από τα ορυκτά του Zn. Το ορυκτό φρανκλινίτης ZnFe_2O_4 αποτελεί εξαιρέση καθώς παίζει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της διαλυτότητας του Zn, ανάλογα με τις συγκεντρώσεις του δισθενούς σιδήρου Fe(II) που συνυπάρχουν στο διάλυμα.

Μαγγάνιο: Σε υψηλές οξειδωτικές συνθήκες, η πιο σταθερή μορφή του Mn είναι το ορυκτό πυρολουσίτης $\beta\text{-MnO}_2$. Γενικά το μαγγάνιο σχηματίζει ένυδρα οξείδια με ανάμικτα σθένη. Κάτω από ισχυρές αναγωγικές συνθήκες σχηματίζεται ο μαγγανίτης $\gamma\text{-MnOOH}$.

Υδράργυρος: Οι αλογονούχες ενώσεις του υδραργύρου Hg_2I_2 , Hg_2Cl_2 και Hg_2Br_2 αποτελούν πιθανές μορφές ορυκτών στα εδάφη εφόσον επαρκούν συγκεντρώσεις ανιόντων. Σε αναγωγικές συνθήκες εμφανίζονται τα σουλφίδια του υδραργύρου Hg_2S και HgS , ενώ μπορούν να σχηματιστούν και μορφές μεθυλίων Hg.

Μολυβδαίνιο: Καθοριστικό ρόλο έχει ο ροδοχρωσίτης $\text{Mn}(\text{CO}_3)$ σε χαμηλές οξειδοαναγωγικές συνθήκες, ο μαγνητίτης Fe_3O_4 σε οξειδωτικές συνθήκες και τα ορυκτά σιδηρο-μολυβδαινίτης $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ και μολυβδο-μολυβδαινίτης PbMoO_4 .

δ) Οργανικά σύμπλοκα

Εκτός από τις κατιονικές αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής, η στερεή φάση των χουμικών συστατικών (π.χ. τα χουμικά οξέα) μπορεί να προσροφήσει μέταλλα σχηματίζοντας σύμπλοκα με μορφή χηλικού δακτυλίου. Οι συντελεστές σταθερότητας των ιοντικών δακτυλίων ακολουθούν την εξής φθίνουσα σειρά: $\text{Cu} > \text{Fe} = \text{Al} > \text{Mn} = \text{Co} > \text{Zn}$. Οι χαμηλού μοριακού βάρους οργανικοί υποκαταστάτες, που δεν προέρχονται απαραίτητα από χουμικό υλικό, μπορούν να σχηματίσουν διαλυτά σύμπλοκα μετάλλων και να τα παρεμποδίσουν από το να προσροφηθούν ή να καταβυθιστούν. Τα χουμικά μίγματα που περιέχουν κατάλληλα ενεργά κέντρα όπως υδροξυλικές, φαινολικές και καρβοξυλικές ομάδες, σχηματίζουν στερεομετρικά σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα. Οι καρβοξυλικές ομάδες παίζουν τον σημαντικότερο ρόλο στην συγκράτηση των μετάλλων στα χουμικά και φουλβικά οξέα. Εξάλλου, η μέγιστη ποσότητα μετάλλων που μπορεί να δεσμευθεί είναι ισοδύναμη με τον αριθμό των καρβοξυλικών ομάδων. [11]

3.6 Η προσρόφηση σαν επιφανειακή επικάλυψη

Η δέσμευση των βαρέων μετάλλων στους διάφορους υποκαταστάτες μπορεί να μην έχει την έννοια της προσρόφησης, αλλά την έννοια της απλής συγκράτησης στην επιφάνειά τους. Δηλαδή, η δέσμευση μπορεί να θεωρηθεί αποτέλεσμα επιφανειακής προσκόλλησης και όχι αποτέλεσμα αντίδρασης (ανταλλαγής ιόντων, ειδικής προσρόφησης, συγκαταβύθισης ή σχηματισμού οργανικών συμπλόκων).

Η επιφανειακή συγκράτηση των ιόντων έχει παρατηρηθεί στα ίδια ενεργά κέντρα που περιγράφονται και στην περίπτωση της προσρόφησης. Στην ουσία, εξακολουθεί να γίνεται λόγος για τις υδροξυλικές ομάδες στα άκρα των ένυδρων οξειδίων και των αργιλικών ορυκτών, για τις εξαγωνικές κοιλότητες στο επίπεδο των τελευταίων και τις καρβοξυλικές, αμινικές και φαινοξυλικές ομάδες στην επιφάνεια του οργανικού υλικού. Τα μεταλλοϊόντα επομένως απλώς «κάθονται» πάνω σε αυτές τις επιφανειακές ενεργές ομάδες και σχηματίζουν με αυτές επιφανειακά σύμπλοκα.

Υπάρχουν δύο τύποι επιφανειακών συμπλόκων: (i) τα εσω-σφαιρικά σύμπλοκα (inner-sphere complexes), στα οποία δεν εισχωρεί κανένα μόριο διαλύτη (νερού) ανάμεσα στις επιφανειακές ομάδες και τα μεταλλοϊόντα που αυτές δεσμεύουν και (ii) τα εξω-σφαιρικά σύμπλοκα (outer-sphere complexes), στα οποία τουλάχιστον ένα μόριο διαλύτη παρεμβάλλεται μεταξύ του ενεργού κέντρου και του ιόντος. Συνήθως,

τα έξω-σφαιρικά σύμπλοκα συγκρατούνται με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως και αποτελούν το ισοδύναμο της ανταλλαγής κατιόντων. Τα εσω-σφαιρικά σύμπλοκα όμως είναι πιο σταθερά και ισοδυναμούν με τα ειδικά προσροφημένα ή οργανικά δεσμευμένα μεταλλοϊόντα. [11]

3.7 Η εκλεκτικότητα των υποκαταστατών για διάφορα μέταλλα

Τα μέταλλα ποικίλουν ως προς τον βαθμό με τον οποίο δεσμεύονται, καθώς όλοι οι προσροφητές επιδεικνύουν συγκεκριμένη προτίμηση – εκλεκτικότητα για αυτά. Η σειρά προτίμησης αλλάζει ανάλογα το προσροφητικό υλικό και στην περίπτωση των ένυδρων οξειδίων του Fe, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις ακόμα και μέσα στην ίδια την αλληλουχία τους. Η σχετική επιλεκτικότητα για τα κατιόντα μετάλλων μπορεί να ερμηνευτεί με βάση την αρχή του Lewis για τα ισχυρά και ασθενή οξέα – βάσεις (**Hard Soft Acids Bases Principle, HSAB**). Ο Lewis θεωρεί ότι το οξύ είναι ένα άτομο, μόριο ή θετικά φορτισμένο ιόν, το οποίο συμπεριφέρεται ως δέκτης ηλεκτρονίων, ενώ η βάση είναι ένα άτομο, μόριο ή αρνητικά φορτισμένο ιόν, το οποίο συμπεριφέρεται ως δότης ηλεκτρονίων. Η μεταξύ τους αντίδραση έχει σαν στόχο την επίτευξη της επιθυμητής ηλεκτρο-ουδετερότητας.

Με βάση τον ορισμό αυτό, όλα τα μέταλλα και τα κατιόντα τους κατατάσσονται στα οξέα, ενώ τα περισσότερα ανιόντα και οι υποκαταστάτες ή ligands κατατάσσονται στις βάσεις. Μάλιστα, τα ισχυρά οξέα κατά Lewis προτιμούν να αντιδρούν ή να συμπλέκονται με τις ισχυρές βάσεις κατά Lewis και αντίστοιχα τα ασθενή οξέα με τις ασθενείς βάσεις. Ο βαθμός της ισχυρότητας (hardness) προσδιορίζεται από τον λόγο Z^2 / r , όπου Z το φορτίο και r η ακτίνα του ιόντος. Συνεπώς, ο όρος «ισχυρός» χαρακτηρίζει τα υψηλά θετικά ή αρνητικά φορτία, την μικρή ιοντική ακτίνα και την μικρή ικανότητα πόλωσης του ιόντος, ενώ ο όρος «ασθενής» προσδιορίζει τις αντίθετες ιδιότητες. [116]

Τα **ισχυρά οξέα κατά Lewis**, όπως είναι τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες και τα κατιόντα Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{+2} , Sr^{+2} , Ti^{+4} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+3} και Co^{+3} , συμμετέχουν σε ηλεκτροστατικές-ιοντικές αντιδράσεις. Αντίθετα τα **ασθενή οξέα κατά Lewis**, στα οποία συμπεριλαμβάνονται τα ιόντα Cu^+ , Ag^+ , As^+ , Cd^{+2} , Hg^+ , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Ti^+ , Pd^{+2} και Pt^{+2} , αντιδρούν σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς. Τέλος, τα κατιόντα Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Sb^{+3} και Pb^{+4} βρίσκονται στην λεπτή διαχωριστική γραμμή

ανάμεσα στα ισχυρά και τα ασθενή οξέα και θεωρούνται **στοιχεία μετάπτωσης**. [11, 116]

Τα περισσότερα ανιόντα (OH^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^-), το νερό και οι καρβοξυλικές – φαινολικές ομάδες των χουμικών συστατικών θεωρούνται ισχυρές βάσεις, ενώ τα ασθενή ενεργά κέντρα των οργανικών υλικών εντοπίζονται στις θέσεις που περιέχουν N και S (Buffle και Stumm [25, 26]). Επιπλέον, ενώ τα οξείδια Fe χαρακτηρίζονται ως ισχυρές βάσεις, τα αργιλικά ορυκτά από την άλλη μεριά συμπεριφέρονται ως ασθενείς βάσεις. Δεδομένης αυτής της κατάταξης, εξηγείται γιατί τα αργιλικά ορυκτά προτιμούν το Cd σε σχέση με τον Zn ή το Ni, τα οποία είναι συγκριτικά με το κάδμιο ισχυρά οξέα και προσροφώνται καλύτερα από τα οξείδια Fe (ισχυρές βάσεις). Επιπλέον, το Cd δείχνει να προτιμά τα ενεργά κέντρα των κρυστάλλων του καολινίτη, που θεωρούνται ασθενέστερες βάσεις από ότι οι θέσεις προσρόφησης στους μοντμοριλλονίτες, που θεωρούνται ισχυρότερες βάσεις. Αυτό που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι ο διαχωρισμός των υποκαταστατών σε ισχυρές και ασθενείς βάσεις δεν είναι πάντα ευκρινής, όπως ακριβώς συμβαίνει και με τον διαχωρισμό των κατιόντων μετάλλων σε ισχυρά και ασθενή οξέα. Επομένως, δεν πρέπει να θεωρείται απαγορευτική η αντίδραση μεταξύ ενός θεωρητικά ασθενούς οξέος με μία ισχυρή βάση. Η αρχή HSAB απλώς ερμηνεύει κάποιες επιλεκτικές συμπεριφορές στις αντιδράσεις προσρόφησης. [11]

3.8 Ποσοτική περιγραφή της προσρόφησης

Η προσρόφηση ιόντων από τα εδάφη περιγράφεται ποσοτικά από τις κλασσικές και πολύ γνωστές ισόθερμες προσρόφησης Langmuir και Freundlich. Και οι δύο εξισώσεις έχουν σχήμα τύπου L ή H, με την κλίση της καμπύλης να μειώνεται σε υψηλότερα επίπεδα προσρόφησης [120]. Η **εξίσωση Langmuir** έχει την μορφή:

$$C / (x/m) = 1 / (K \cdot b) + C / b$$

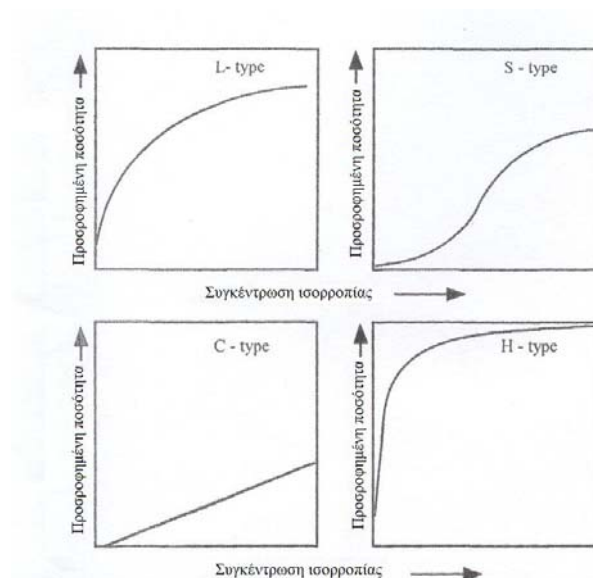
όπου **C** η συγκέντρωση του ιόντος στο διάλυμα ισορροπίας, **x/m** η ποσότητα C που προσροφάται ανά μονάδα προσροφηθέντος ιόντος, **K** μία σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια του δεσμού και **b** η μέγιστη ποσότητα ιόντων που μπορούν να προσροφηθούν από τον δεδομένο προσροφητή. Η εξίσωση αυτή είναι κατάλληλη για την περιγραφή του φαινομένου στα εδάφη, τόσο γιατί οι σταθερές K και b προσδιορίζονται πολύ εύκολα πειραματικά, όσο και γιατί μπορεί ανά πάσα στιγμή να

εκτιμηθεί η αναμενόμενη ποσότητα που θα προσροφηθεί, σε κάθε νέα προσθήκη ιόντων. Επίσης, η σταθερά του μεγίστου ορίου b συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα που δείχνουν ότι τα μέταλλα συγκρατούνται όλο και λιγότερο, όσο εξελίσσεται και αυξάνει η προσρόφηση. [11]

Η ισόθερμη προσρόφησης **Freundlich** έχει την μορφή:

$$x = k \cdot c^n \quad \text{ή} \quad \log x = \log k + n \cdot \log c$$

όπου x η ποσότητα που προσροφάται ανά μονάδα προσροφητή σε συγκέντρωση c του προσροφηθέντος ιόντος και k , n δύο θετικές παράμετροι. Στην εξίσωση αυτή δεν υπάρχει μέγιστο όριο προσρόφησης και ο συντελεστής n μπορεί να κυμαίνεται από μηδέν έως ένα. Αν $n=1$, τότε η προκύπτουσα καμπύλη προσρόφησης είναι γραμμική και τύπου C. Στη συνέχεια ακολουθεί γενική αναπαράσταση της μορφής που μπορούν να έχουν οι ισόθερμες προσρόφησης.



Σχήμα 3.6: Σχηματική ταξινόμηση των ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης από τον McBride, 1994 (Sumner, 2000).

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί για τις δύο ισόθερμες καμπύλες είναι ότι καμία από τις δύο δεν μπορεί να δώσει πληροφορίες για το ποιος μηχανισμός προσρόφησης λαβαίνει χώρα. Επίσης και οι δύο εξισώσεις θεωρούν μία ομοιόμορφη κατανομή των θέσεων προσρόφησης και συμφωνούν στην απουσία αντιδράσεων μεταξύ των προσροφημένων ιόντων. Γενικότερα λοιπόν, οι εξισώσεις αυτές θεωρούνται πολύ χρήσιμες, καθώς πολλοί μελετητές επαληθεύουν τα δεδομένα τους με αυτές. [11]

3.9 Ο σημαντικός ρόλος της ανόργανης ύλης

Στις προηγούμενες παραγράφους, έγινε μία νύξη για τις προσροφητικές ικανότητες των ορυκτών που ενδεχομένως εμπεριέχονται σε κάποιο έδαφος, ιδιαίτερα των ένυδρων οξειδίων Fe, Al και Mn, όσον αφορά την απομάκρυνση βαρέων τοξικών μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Ο αναγνώστης μπορεί να θυμηθεί τον ρόλο αυτών των οξειδίων στους μηχανισμούς της ειδικής προσρόφησης και συγκαταβύθισης και τον αντίστοιχο ρόλο της χουμικής ύλης στους μηχανισμούς της ανταλλαγής κατιόντων και σχηματισμού οργανικών συμπλόκων.

Οι επιστήμονες θεωρούσαν μέχρι πρόσφατα ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό ενός εδάφους, ή γενικότερα ενός προσροφητή, σε οργανική ύλη και επομένως όσο μικρότερο είναι το ποσοστό του σε ανόργανη ύλη, τόσο μεγαλύτερη είναι και η προσροφητική του ικανότητα σε βαρέα μέταλλα. Αυτό φυσικά οφείλεται στην μεγαλύτερη κατιονική εναλλακτική του ικανότητα CEC. Συγκρίνοντας μάλιστα οργανικά δείγματα με διαφορετικό ποσοστό χουμικής ύλης κατέληγαν στο ίδιο συμπέρασμα. Τελευταία, όμως με βαθύτερη μελέτη του προβλήματος, η επιστημονική γνώση τείνει να παραδεχτεί τον σπουδαίο ρόλο που μπορεί να επιδείξει η παρουσία της ανόργανης ύλης στην δέσμευση ρυπαντών.

Σύμφωνα με τις τελευταίες παρατηρήσεις σε πανεπιστήμιο της Ιαπωνίας [83], η παρουσία των οξειδίων Mn και Mg σε δείγμα μη ενεργοποιημένου ξυλάνθρακα ήταν η αιτία για την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα του δείγματος σε Pb (II), έναντι ενός άλλου δείγματος ενεργοποιημένου άνθρακα. Συγκεκριμένα, διεξήχθησαν πειράματα στα οποία μελετήθηκε αφενός η σχέση προσρόφηση – διάμετρος σωματιδίων δείγματος και αφετέρου ο ρόλος της ορυκτής τέφρας.

Σχετικά με το πρώτο μέρος της έρευνας, οι Machida *et al.* [83] συμπέραναν ότι η μείωση τους μεγέθους των σωματιδίων αύξησε σημαντικά την προσροφητική ικανότητα του μη ενεργού ξυλάνθρακα, ενώ δεν επηρέασε σχεδόν καθόλου τον ενεργό άνθρακα. Επομένως η λειτουργία ενδείκνυται για την αύξηση της εξωτερικής ενεργής επιφάνειας υλικών που δεν έχουν το πλεονέκτημα της ανεπτυγμένης πορώδους δομής και της υψηλής ειδικής επιφάνειας, που μπορεί να προσφέρει η διαδικασία της ενεργοποίησης.

Σχετικά με το δεύτερο μέρος της έρευνας, οι μελετητές παρατήρησαν ότι ενώ και τα δύο δείγματα προσροφούν τα ιόντα μολύβδου, δεν συμβαίνει το ίδιο και με τις τέφρες

τους. Συγκεκριμένα, η απομονωμένη τέφρα του ξυλάνθρακα εξακολούθησε να δεσμεύει ιόντα Pb(II) από το υδατικό διάλυμα, κάτι που δεν συνέβη για την απομονωμένη τέφρα του ενεργού άνθρακα. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στην παρουσία «ενεργών» ορυκτών (οξειδία Mn και Mg) στην πρώτη τέφρα και την παντελή απουσία τέτοιων «ενεργών» ορυκτών στην δεύτερη τέφρα. Μάλιστα, διαπιστώθηκε ότι τα ιόντα του δισθενούς μολύβδου προσροφούνταν με δυσκολία όταν απομακρύνθηκε η τέφρα από το δείγμα του μη ενεργού ξυλάνθρακα. Με αυτά ως βάση, οι μελετητές συμπεραίνουν ότι η προσρόφηση στο ενεργοποιημένο δείγμα λαμβάνει χώρα στα όξινα ενεργά κέντρα της εξωτερικής και εσωτερικής του επιφάνειας. Αντίθετα, η παρουσία της ορυκτής τέφρας και ιδιαίτερα των οξειδίων Mn και Mg, που εκτίθενται στην εξωτερική επιφάνεια του μη ενεργοποιημένου δείγματος, συμβάλλει στην προσρόφηση του Pb(II) στο τελευταίο.

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία θα μελετηθούν οι προσροφητικές ικανότητες των **ελληνικών λιγνιτών**, των σύνθετων αυτών μιγμάτων οργανικής και ανόργανης ύλης. Όπως αποδεικνύουν οι σύγχρονες επιστημονικές μελέτες, η απομάκρυνση επικίνδυνων βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα δεν στηρίζεται πλέον μόνο στην χρήση υλικών αμιγούς οργανικής σύστασης. Κάτι τέτοιο θα ήταν οικονομικά ασύμφορο, τόσο γιατί η χρήση «καθαρών» ανθρακούχων κοιτασμάτων δεν αποδίδει πάντα, όσο γιατί και αν ακόμα αυτή αποδίδει είναι προτιμότερη η αξιοποίησή τους για άλλους σκοπούς. Και φυσικά, δεν ενδείκνυται πάντα η λύση της ενεργοποίησης των οργανικών δειγμάτων, μιας ιδιαίτερα δαπανηρής μεθόδου. Ήδη το παγκόσμιο επιστημονικό ενδιαφέρον στρέφεται σε λύσεις εύκολες, οικονομικές και κυρίως αποτελεσματικές. Είναι λοιπόν αναμενόμενο ότι μπορούν να αξιοποιηθούν τα υλικά που ενώ εκ πρώτης όψεως δεν αξιολογούνται ως προσροφητές υψηλής αξίας, λόγω του αυξημένου ποσοστού τους σε ανόργανα ορυκτά, εντούτοις ανταποκρίνονται με επιτυχία στον καθαρισμό μολυσμένων υδάτων ή άλλων μέσων. Τέτοια υλικά είναι και οι ελληνικοί λιγνίτες, ένα προϊόν που αφθονεί στην χώρα.

3.10 Η συμπεριφορά των ιόντων Cu, Pb, Cd και Zn στα εδάφη

Προτού κλείσει το κεφάλαιο της Προσρόφησης, αξίζει να δοθούν κάποιες χρήσιμες πληροφορίες για την δέσμευση των ιόντων Cu, Pb, Cd και Zn από τα εδάφη. Στις παραγράφους που ακολουθούν, έχουν συγκεντρωθεί οι παρατηρήσεις γνωστών επιστημόνων, οι οποίοι μελέτησαν την ιδιαίτερη συμπεριφορά των συγκεκριμένων στοιχείων στα εδαφικά διαλύματα - πολφούς.

3.10.1 Προσρόφηση Cu (Alloway, 1995)

Οι αντιδράσεις του Cu με τα οργανικά και ανόργανα συστατικά των εδαφών αποτέλεσαν αντικείμενο πολλών επιστημόνων [63, 89, 117]. Παρόλο που ο Harter έχει πολλές σημαντικές δημοσιεύσεις σε φαινόμενα προσρόφησης [56] απαιτούνται συνεχώς και άλλες μελέτες πάνω στις ιδιότητες των εδαφών, για την βελτίωση των καλλιεργειών και του περιβάλλοντος γενικότερα.

Στα επιφανειακά εδάφη, η ολική συγκέντρωση του Cu στα εδαφικά διαλύματα είναι συνήθως μόλις 0,01 – 0,6 μM , γεγονός που αποδεικνύει ότι το συγκεκριμένο στοιχείο χαρακτηρίζεται από μία ισχυρή τάση για ρόφηση στα οργανικά και ανόργανα κολλοειδή [113, 15]. Μάλιστα, στα περισσότερα εδάφη ο ολικός Cu είναι της τάξης των 20 – 30 mg/kg, επομένως το πιθανότερο είναι να υπάρχει σε αυτά είτε με τη μορφή ιόντων $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ ροφημένων σε επιφάνειες ορυκτών και προσροφημένων ή κατακρημνισμένων από πυριτικά και μη πυριτικά αργιλικά ορυκτά, είτε με τη μορφή ιόντων συμπλοκοποιημένων με οργανικά συστατικά [80, 89, 97, 114]. Η παρουσία των ιόντων δισθενούς χαλκού είναι αυτή που κυριαρχεί στη διαλυτοποιημένη φάση των όξινων εδαφών και για αυτόν τον λόγο στα εδαφικά διαλύματα, πάνω από ένα εύρος τιμών pH, συνήθως περιλαμβάνονται οι μορφές: Cu^{+2} , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3 , Cu^+ , CuCl , $\text{Cu}(\text{Cl}_2)^-$ και τα πολυάριθμα οργανικά σύμπλοκα Cu [87].

Οι συντελεστές σταθερότητας και διαλυτότητας επιδρούν ανεξάρτητα στον έλεγχο των συγκεντρώσεων ιόντων Cu^+ ή Cu^{+2} στο διάλυμα. Οι Leckie και Davis προσδιόρισαν τις σταθερές υδρόλυσης του Cu^{+2} στους 25°C, ως συνάρτηση του pH και της ολικής περιεκτικότητας του διαλύματος σε Cu^{+2} [78]. Παρατήρησαν ότι σε τιμές pH < 6,9 επικρατούν τα δισθενή ιόντα Cu^{+2} , ενώ σε τιμές pH > 7 επικρατούν οι υδρολυμένες μορφές $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Παράλληλα παρουσίασαν πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας 11 ενώσεων χαλκού και ισορροπίες σχηματισμού 23 ανόργανων και 36 οργανικών συμπλόκων. Οι Mattigod και Sposito παρουσίασαν σταθερές συσχέτισης μεταλλικών κατιόντων μετάπτωσης με ανόργανα ligands [87]. Η εκτίμηση της διαθεσιμότητας του Cu στα φυτά απαιτεί τον προσδιορισμό αφενός των ασταθών ιόντων Cu (σε ισορροπία με ελεύθερες μορφές του μετάλλου στο εδαφικό διάλυμα), αφετέρου της δραστηρότητας των Cu^{+2} στο εδαφικό διάλυμα των όξινων εδαφών και των υδρολυμένων μορφών $\text{Cu}(\text{OH})_2$ στα ουδέτερα – αλκαλικά εδάφη.

Στα περισσότερα καλλιεργούμενα εδάφη με pH > 5,5, ο χαλκός εμφανίζεται με τη μορφή ιόντων και συμπλόκων ειδικά προσροφημένων. Τα μη-ειδικά προσροφημένα

ιόντα βρίσκονται ή στην στοιβάδα διάχυσης Gouy-Chapman ή στην εξωτερική στοιβάδα Helmholtz και διαχωρίζονται από την στερεή επιφάνεια τουλάχιστον με ένα μόριο νερού, ενώ τα ειδικά προσροφημένα ιόντα μπορούν να θεωρηθούν ως μία επέκταση της υπάρχουσας στερεής φάσης ή ως ένας σχηματισμός νέων στερεών φάσεων στα υδατικά διαλύματα. Ακόμα, τα ειδικά προσροφημένα ιόντα Cu^{+2} δεν μετακινούνται με κατιοντοανταλλαγή όταν προστίθενται στο έδαφος επιπλέον ποσότητες Cu^{+2} ή άλλων εναλλάξιμων ιόντων. Τελικά όμως, ο σχετικά χαμηλός ρυθμός με τον οποίο ο δισθενής χαλκός δεσμεύεται με ειδική προσρόφηση στα εδάφη δυσχεραίνει την ερμηνεία των δεδομένων και την συσχέτισή τους με τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα φυσικά περιβάλλοντα (υδρόλυση, σχηματισμός οργανικών - ανόργανων συμπλόκων).

Για την ερμηνεία της ειδικής προσρόφησης του Cu^{+2} και άλλων ιόντων από τα αργιλικά ορυκτά, έχουν προταθεί δύο μηχανισμοί [86]. Ο **πρώτος μηχανισμός** αναφέρεται στην επέκταση του οκταεδρικού επιπέδου του 2:1 πλέγματος των αργιλικών ορυκτών. Το προεξέχον τμήμα του οκταεδρικού επιπέδου περιλαμβάνει μία φάση υδροξειδίου σε ισορροπία με τα μεταλλικά ιόντα του διαλύματος. Επειδή η διαλυτότητα του τμήματος αυτού δεν θα είναι ίδια με την αντίστοιχη του μακροκρυσταλλικού υδροξειδίου, θα μπορέσει να την πλησιάσει μόνο αν υπάρξουν αρκετά υδροξείδια που θα γεφυρώσουν τα κενά μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων και θα σχηματίσουν περιοχές με τρισδιάστατη κρυσταλλικότητα. Ο **δεύτερος μηχανισμός** αναφέρεται στην ανακατασκευή του οκταεδρικού επιπέδου εντός των περιορισμών που επιβάλλουν τα τετραεδρικά στρώματα του πυριτίου των αργιλικών ορυκτών. Τα ανόργανα οξέα (mineral acids) προκαλούν διαφορική διάλυτοποίηση των πυριτικών στρωμάτων, μέσα στα οποία τα οκταεδρικά επίπεδα διαλυτοποιούνται πιο γρήγορα από ότι τα ίδια τα πυριτικά. Οι καινούριες συνθήκες ευνοούν τον σχηματισμό υδροξειδίων και τότε παρατηρείται ανασύσταση των αρχικών οκταεδρικών επιπέδων. Οι παραπάνω μηχανισμοί λειτουργούν όταν προστίθενται στο διάλυμα ιόντα Cu^{+2} σε pH υψηλότερο από αυτό της αιώρησης των αργίλων [40, 86].

Με βάση την κατά βάρος περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά, η προσρόφηση των ιόντων Cu^{+2} είναι κατά φθίνουσα σειρά η εξής: καολινίτης > πυρίμαχος άργιλος > ιλλίτης > σμεκτίτης. Η σχέση αυτή υποδεικνύει ότι η προσρόφηση των ιόντων Cu^{+2} , ή απλά η συγκράτησή τους, αυξάνει όσο ο λόγος των πυριτικών προς τα ημιόξινα συστατικά του εδάφους μειώνεται. Εφόσον η σχέση της σύστασης είναι ανάλογη με την αύξηση της οκταεδρικής δέσμευσης των μετάλλων, οι δύο μηχανισμοί που

περιγράφηκαν προηγουμένως φαίνονται τουλάχιστον επαρκείς για την ερμηνεία της ειδικής προσρόφησης των ιόντων Cu^{+2} από τα αργιλικά εδάφη. Επιπρόσθετα, οι μηχανισμοί αυτοί επεξηγούν γιατί η ειδική προσρόφηση των ιόντων Cu^{+2} από νατριούχο μοντμοριλλονίτη μειώνεται ραγδαία μετά την προσθήκη Cu^{+2} ισοδύναμου με το 30% των ιόντων Na^+ [97]. Η ειδική προσρόφηση του χαλκού μέσω οκταεδρικών δεσμών δηλώνει ότι η δέσμευσή του δεν εξαρτάται άμεσα από την κατιονική εναλλακτική ικανότητα CEC των αργίλων, αλλά από το pH [77] και επομένως από τον κορεσμό της βάσης των ανταλλασσόμενων συμπλόκων και της αφθονίας των οκταεδρικών συναρμογούντων ιόντων στις εκτειθέμενες επιφάνειες.

Μπορεί η προσρόφηση του Cu^{+2} να υπακούει γενικότερα στην ισόθερμη Freundlich [9, 109], ωστόσο οι δύο μηχανισμοί ειδικής προσρόφησης σε αργίλους και για σταθερό pH φαίνεται να συμφωνούν περισσότερο με την ισόθερμη Langmuir για χημορόφηση [29, 43, 58, 91]. Η προσρόφηση ιόντων Cu^{+2} σε διάλυμα δραστηκότητας μεγαλύτερης του 10^{-6} M δεν θεωρείται σημαντική στην διαχείριση εδαφών. Εξάλλου, ως ελάχιστη συγκέντρωση μετάλλων στην ειδική προσρόφηση έχει οριστεί εκείνη η συγκέντρωση του ιόντος στο διάλυμα, η οποία προκαλεί αντιστροφή του φορτίου (Z δυναμικού) των κolloειδών σε ισχυρότατη διάλυση. Για τα ιόντα Cu^{+2} , η συγκέντρωση αυτή είναι $2,5 \cdot 10^{-4}$ M για κolloειδές SiO_2 σε pH = 6,5 και $5 \cdot 10^{-5}$ M για καολινίτη σε pH = 5 [63]. Οι συγκεντρώσεις αυτές θεωρούνται τοξικές για τα περισσότερα είδη φυτών.

Όσο αυξάνει η δραστηκότητα ενός διαλύματος σε Cu^{+2} συναρτήσει του ποσοστού των ειδικά προσροφημένων ιόντων Cu^{+2} , άλλο τόσο αυξάνει και το ποσοστό των ασταθών ιόντων χαλκού. Η σχέση όμως μεταξύ των τριών κλασμάτων ποικίλει ανάλογα με το pH των εδαφών, την ποσότητα και σύσταση του οργανικού υλικού και την αφθονία - σύσταση των ανόργανων ορυκτών. Αυτός είναι ο λόγος που οι τύρφες και τα εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό εμφανίζουν τάσεις απομάκρυνσης του χαλκού από τα διαλύματα. Ακόμα και στα εδάφη με φυσιολογικά επίπεδα οργανικής ύλης (1 - 8%), ο Cu δημιουργεί δεσμούς σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό με τα οργανικά συστατικά από ότι με τα ορυκτά [117]. Μία μελέτη πάνω στα διάφορα κλάσματα Cu, σε αντιπροσωπευτικά δείγματα 24 διαφορετικών εδαφών από την Μ. Βρετανία, έδειξε ότι ο κύριος όγκος του μετάλλου συγκρατήθηκε στο πλέγμα διαβρώσιμων ορυκτών (> 50%), περίπου το 30% δεσμεύτηκε από την οργανική ύλη και το 15% προσροφήθηκε από ένυδρα οξείδια Fe και Mn. Η συνολική ποσότητα του υδατοδιαλυτού και εναλλάξιμου Cu, που συνδέεται άμεσα με την δραστηκότητα των Cu^{+2} στο εδαφικό διάλυμα, ήταν πολύ μικρή (1 - 2%) [91].

Η παρουσία της οργανικής ύλης μπορεί να εξηγήσει τον λόγο για τον οποίο οι άργιλοι που διαχωρίστηκαν από διάφορα εδάφη είχαν παραπλήσια ικανότητα προσρόφησης μεταλλικών ιόντων, η οποία όμως ήταν πολύ μεγαλύτερη (περίπου 35 meq/kg) από αυτήν που παρατηρείται στα καθαρά αργιλικά ορυκτά. Η σταθερά που προέκυψε από τα γραφήματα προσρόφησης Langmuir χρησιμοποιήθηκε για την σύγκριση των σχετικών δυνάμεων δεσμού κατιόντων με καολινιτικά εδάφη σε pH = 6 [131, 132]. Η σειρά που προέκυψε ήταν η εξής: $\text{Cr}^{+3} > \text{Fe}^{+3}, \text{Al}^{+3} > \text{Ga}^{+3} > \text{Cu}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Y}^{+3}, \text{La}^{+3} > \text{Mn}^{+2} > \text{Ni}^{+2}, \text{Co}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Sr}^{+2}$ και $\text{Mg}^{+2} > \text{NH}_4^+$. Η δε πραγματική χημική συγγένεια των βαρέων μετάλλων με τον γκαϊπτή (FeOOH) έχει την σειρά **Cu > Pb > Zn > Co > Cd**, ενώ η τιμή του pH για την συγκράτηση του 50% του μετάλλου από διάλυμα συκέντρωσης 10^{-5} M είναι για τον Cu ίση με 5,2, για τον Pb ίση με 5,6 και για το Cd ίση με 7,7 [97].

Υπάρχουν ισχυρές αποδείξεις που τεκμηριώνουν την άποψη ότι η χημική μορφή του Cu είναι πολύ σημαντική στον έλεγχο των γεωχημικών και βιολογικών διεργασιών. Οι προτεινόμενοι μηχανισμοί της ειδικής προσρόφησης του στοιχείου από πυριτικά ορυκτά, ένυδρα οξείδια αργίλων και εδαφικό οργανικό υλικό μοιάζουν να επαληθεύονται στα εδάφη που υποβάλλονται σε διαδοχικά στάδια ύγρανσης – ξήρανσης. Η μοντελοποίηση όμως των διεργασιών προσρόφησης από ανόργανα και οργανικά εδαφικά συστατικά μαζί απαιτεί την πλήρη γνώση των μορφών του Cu, των οργανικών κλασμάτων και των αργιλικών ορυκτών. Συνιστάται λοιπόν η αξιολόγηση επιλεγμένων και καλά προσδιορισμένων συστατικών, καθώς επίσης και εκτίμηση των σταθερών συσχέτισης ανόργανων [87] και οργανικών Cu ligands [78, 117]. Βασιζόμενοι στην παραπάνω προσέγγιση και με κατάλληλες συγκεντρώσεις και ενεργότητες ιόντων Cu^{+2} ή άλλων στοιχείων, είναι εφικτή πλέον η ακριβής πρόβλεψη της συμπεριφοράς του Cu στα διάφορα εδάφη. Μέχρι τότε, απαιτούνται και άλλες μελέτες σε απλά συστήματα. Η γνώση που θα προκύπτει θα χρησιμοποιηθεί στη λήψη αποφάσεων για την διαχείριση εδαφών. Το μόνο που χρειάζεται είναι οι μετρήσεις του ολικού προσροφημένου Cu, των ασταθών μορφών του και της ενεργότητας ή του χημικού δυναμικού των ιόντων Cu^{+2} σε εδαφικά διαλύματα, όταν το pH του εδάφους κυμαίνεται σε επιθυμητά όρια για την ανάπτυξη καλλιεργειών [15 - 17, 40, 55, 97]. Ο Dragun [41] αναφέρει ένα χρήσιμο μοντέλο για τις εφαρμογές της χημείας των εδαφών στην διαχείριση και αναβάθμιση του περιβάλλοντος.

3.10.2 Προσρόφηση Pb (Alloway, 1995)

Οι πληροφορίες σχετικά με την χημική συμπεριφορά του Pb είναι περιορισμένες, σε αντίθεση με την πληθώρα των δεδομένων που έχουν προκύψει από τον εντοπισμό των πηγών του συγκεκριμένου μετάλλου και της κατανομής του στα εδάφη. Θεωρείται λοιπόν ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό του συνολικού Pb απορροφάται από τα φυτά και ότι οι διάφορες ενώσεις του, που διεισδύουν στο έδαφος, διαχωρίζονται σε αρκετά κλάσματα. Όσον αφορά την παρουσία του Pb: **α)** στο εδαφικό διάλυμα, **β)** στις ιοντοεναλλακτικές προσροφητικές επιφάνειες των αργιλικών χουμικών συστατικών, **γ)** στις κατακρημνισμένες δομές, **δ)** στα δευτερογενή οξείδια Fe και Mn και **ε)** στα αλκαλικά ανθρακικά άλατα, τα χουμικά συστατικά του εδάφους και τα κρυσταλλικά πλέγματα των πυριτικών ορυκτών.

(α) Η παρουσία του Pb στα εδάφη

Ο Pb έχει την τάση να συγκεντρώνεται κυρίως στους επιφανειακούς ορίζοντες του εδάφους. Ο Lounamaa [82] παρατήρησε το φαινόμενο αυτό στα εδάφη της Φινλανδίας, ενώ οι Wright *et al.* [134] έδειξαν ότι ο το συγκεκριμένο στοιχείο εμφάνιζε την μέγιστη αναλογική συγκέντρωση στους επιφανειακούς ορίζοντες του Ανατολικού Καναδά. Πολλοί μελετητές αναφέρουν στη βιβλιογραφία τους την επιφανειακή συγκέντρωση του Pb σε υγιή εδάφη [14, 18, 23, 47, 92, 98, 122]. Οι Colborn και Thornton [34] χρησιμοποίησαν τον λόγο συγκέντρωσης Pb στα επιφανειακά εδάφη πάχους 0-15 cm, προς την αντίστοιχη συγκέντρωση Pb στο υπέδαφος. Στην Αγγλία ο λόγος αυτός κυμαίνεται από 1,2 έως 2,0, ενώ σε περιοχές όπου υπάρχουν μεταλλεία κυμαίνεται από 4 έως 20.

Ακόμη δεν έχει αποδειχθεί αν μπορεί να απομακρυνθεί ο Pb από το έδαφος με εκχύλιση. Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα συμπεριλαμβανομένου του Pb, παραμένουν σε αδιάλυτη ή σταθερή μορφή στα επιφανειακά στρώματα μετά την απόθεση λυμάτων ή αποβλήτων στα εδάφη [38, 50, 90]. Οι Zimdhal και Skogerboe [135] απέδειξαν ότι το έδαφος έχει υψηλή ικανότητα για την ακινητοποίηση του Pb και ότι το οργανικό κλάσμα είναι υπεύθυνο αφενός για την παρατηρούμενη δέσμευση του μετάλλου, αφετέρου για την διατήρησή του στην επιφάνεια του εδάφους. Οι Korte *et al.* [76] εκχύλισαν 11 εδαφικά δείγματα με φυσικό προϊόν διήθησης, προσθέτοντας Pb και άλλα ιχνοστοιχεία. Παρατήρησαν ότι ο Pb παρέμεινε ακινητοποιημένος σε όλα τα εδάφη εκτός από ένα, το οποίο ταξινομήθηκε ως έδαφος Ultisol με δομή αργιλώδους άμμου και πολύ χαμηλή εναλλακτική ικανότητα ($CEC = 2 \text{ cmol}_c/\text{kg}$). Οι

Hooghiemstra-Tielbeek *et al.* [61] βρήκαν έναν αποδοτικό τρόπο μείωσης της περιεκτικότητας του Pb στα επιφανειακά εδάφη, προκειμένου να μειωθεί και η διαθέσιμη ποσότητα του στοιχείου που θα μπορούσε να απορροφηθεί από παιδιά. Σύμφωνα με την έρευνά τους, η αποτελεσματική εξυγίανση του εδάφους επιτυγχάνεται με μείωση του pH στην τιμή 2,5-3 και πραγματοποιώντας εκχύλιση με HCl ή προσθέτοντας στερεό / διαλυτό FeCl_3 στην επιφάνεια του.

Οι Zimdahl και Skogerboe [135] μελέτησαν τη συμπεριφορά του προστιθέμενου PbNO_3 στα εδάφη και παρατήρησαν ότι ο Pb χρειάστηκε 24 - 48 ώρες μέχρι να καταμεληθεί στα διάφορα εδαφικά κλάσματα και σε κατάλληλο εύρος θερμοκρασιών, που δεν επηρέαζε την ισορροπία (20 - 40°C). Η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το **pH** και η **CEC** είναι οι κύριες εδαφικές ιδιότητες που ευθύνονται για την ακινητοποίηση του Pb και ότι το οργανικό υλικό κατέχει τον σημαντικότερο ρόλο στη διαδικασία αυτή, από ότι η καταβύθιση των ανθρακικών αλάτων ή η προσρόφηση στα ένυδρα οξείδια. Οι Khan και Frankland [71] πρόσθεσαν PbCl_2 ή PbO σε μολυσμένα εδάφη και σημείωσαν ότι χρειάστηκε μόνο μία ώρα, ώστε το μεγαλύτερο μέρος του υδατοδιαλυτού Pb να μετατραπεί σε μία λιγότερο διαλυτή μορφή (που εξάγεται με EDTA).

Ο Garcia-Miragaya [48] συμπέρανε ότι λιγότερο από το 0,7% του Pb στα εδάφη, που βρίσκονται κοντά σε αυτοκινητόδρομους, ήταν σε έτοιμη ανταλλάξιμη μορφή και ότι ο περισσότερος Pb ήταν συνδεδεμένος με τα οργανικά τμήματα του εδάφους και ειδικά προσροφημένος στις ανόργανες θέσεις (η δεσμευμένη ποσότητα από τα οξείδια του Fe ήταν χαμηλή). Παράλληλα, οι Berrow και Mitchell [19] παρατήρησαν ότι οι συγκεντρώσεις του Pb έχουν την τάση να αυξάνονται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων των εδαφικών δειγμάτων στην Σκωτία. Επίσης ο μόλυβδος που απελευθερώνεται εξαιτίας του φαινομένου της διάβρωσης, φαίνεται να προσροφάται εκτενέστατα τόσο από ιλύες όσο και από αργίλους.

Οι Hildebrand και Blum [59] αναφέρουν ότι το εδαφικό χουμικό υλικό και ιδιαιτέρως τα μεγάλου M.B. χουμικά οξέα συνεισφέρουν περισσότερο στην ακινητοποίηση του Pb που προστίθεται στο έδαφος σε σχέση με τη δέσμευση που επιτυγχάνεται σε γνωστές κατευθύνσεις από ζεύγη ελεύθερων ηλεκτρονίων. Αντιθέτως, ο Harter [57] κατέληξε μετά από μελέτες προσρόφησης με ισόθερμες Langmuir ότι η περιεκτικότητα του οργανικού υλικού δεν είχε σημαντική επίδραση στην προσρόφηση του Pb στους επιφανειακούς ορίζοντες εδαφών.

(β) Η παρουσία του Pb στα εδαφικά διαλύματα

Η μελέτη του Pb στο εδαφικό διάλυμα παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες εξαιτίας της συνήθως χαμηλής συγκέντρωσής του σε αυτά. Οι Kabata και Pendias [67] έδειξαν ότι σε εδαφικά διαλύματα, που έχουν διαχωριστεί με φυγοκέντριση, η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων είναι της τάξης του 10^{-7} M. Ομοίως, οι Bradford *et al.* [22] μετά από απόσταση 68 εδαφικών δειγμάτων από την Καλιφόρνια των ΗΠΑ, βρήκαν ότι η συγκέντρωση του Pb ήταν μόλις 10^{-9} M.

Ο Davies [37] προτείνει ως φυσιολογική περιεκτικότητα Pb στα υγιή εδάφη την τιμή των 40 mg Pb/kg ($0,2 \cdot 10^{-6}$ M). Θεωρεί επίσης ότι εάν η συγκέντρωση του Pb στο εδαφικό διάλυμα είναι της τάξης του 10^{-8} M, τότε αποτελεί το 0,005% του ολικού διαλύματος ενός υγιούς εδάφους.

Οι Gregson και Alloway [53] διαχώρισαν εδαφικό διάλυμα από μολυσμένα εδάφη με την τεχνική της φυγοκέντρισης και προσδιόρισαν τα συστατικά του με τη βοήθεια της χρωματογραφίας Sephadex gels. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι συνολικές συγκεντρώσεις Pb στο έδαφος ήταν περίπου 100 έως 1.000 φορές μεγαλύτερες της κανονικής συγκέντρωσης των 40 mg Pb/kg και ότι οι συγκεντρώσεις στο εδαφικό διάλυμα ήταν της τάξεως του 10^{-6} M, ή 1.000 έως 10.000 φορές μεγαλύτερες της συγκέντρωσης του κανονικού εδαφικού διαλύματος που αναφέρθηκε παραπάνω. Η αναλογία της συνολικής περιεκτικότητας μετάλλου του εδαφικού διαλύματος κυμαίνεται από 0,005% έως 0,13% και είναι υψηλότερη από αυτήν σε υγιή εδάφη. Προκύπτει λοιπόν το ερώτημα αν ο Pb στα μολυσμένα εδάφη είναι περισσότερο βιοδιαθέσιμος για τα φυτά.

Οι Tills και Alloway [125] χρησιμοποίησαν χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής για να προσδιορίσουν την ιδιαίτερη συμπεριφορά του Pb στα εδαφικά διαλύματα. Στα όξινα εδάφη ο Pb βρέθηκε σε κατιονική κυρίως μορφή, συνδεδεμένος με κάποια οργανικά συστατικά. Στα ασβεστούχα εδάφη, κυριάρχησαν τα ουδέτερα σύμπλοκα μαζί με τις κατιονικές μορφές μολύβδου. Όμοια οι Gregson και Alloway [53] χρησιμοποιώντας χρωματογραφία διάχυσης gel αναφέρουν ότι σε άκρως μολυσμένα εδάφη, μέρος του Pb βρίσκεται συνδεδεμένο με οργανικά σύμπλοκα υψηλού μοριακού βάρους. Η αναλογία που αντιστοιχεί σε αυτή τη μορφή είναι αυξάνει στα εδάφη με υψηλότερο pH.

3.10.3 Προσρόφηση Cd (Alloway, 1995)

Η δυναμική ισορροπία ανάμεσα στο προσροφημένο Cd της στερεής φάσης και αυτό του εδαφικού διαλύματος εξαρτάται από παράγοντες, όπως είναι το pH, η χημική φύση των μεταλλικών ιόντων, η σταθερότητα των συμπλόκων του στοιχείου, η ισχύς των δεσμών των ενεργών κέντρων και η ιοντική ισχύς μεταξύ διαλυμάτων και «ανταγωνιστικών» ιόντων [51, 96]. Η προσρόφηση οποιουδήποτε βαρέως μετάλλου στο έδαφος είναι τελικά μία πολύπλοκη σχέση μεταξύ του συντελεστή κατανομής (distribution coefficient) και των ιδιοτήτων του εδάφους. Εξάλλου είναι συνηθισμένη η παρουσία πολλών διαφορετικών ενώσεων μετάλλων στα εδαφικά διαλύματα, ως αποτέλεσμα της δημιουργίας ανόργανων και οργανικών συμπλόκων. Η χημική συμπεριφορά του Cd στα εδάφη μπορεί να ερμηνευτεί βάσει της αρχής οξέων-βάσεων κατά Lewis (HSAB). Το κάδμιο συμπεριφέρεται ως ασθενές οξύ, οπότε θα αντιδράσει και θα ενωθεί αμέσως με ασθενείς βάσεις, όπως είναι τα χλωρίδια και κάποιες υδροξυλικές ομάδες [99].

Το Cd χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερη κινητικότητα στα εδάφη, δηλαδή δεν συγκρατείται ισχυρά και μεταφέρεται ξανά στο εδαφικό διάλυμα, με αποτέλεσμα να προσροφάται με μεγαλύτερη ευκολία από τα φυτά συγκριτικά με τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα, όπως είναι ο μόλυβδος και ο χαλκός. Έχει αποδειχθεί μάλιστα ότι η επιλεκτικότητα των διαφόρων προσροφητών - εδαφών για το Cd είναι χαμηλότερη από αυτήν για Cu και Pb. Οι μηχανισμοί προσρόφησης Cd στα εδάφη είναι πολύ σημαντικοί και παρακάτω θα αναλυθούν οι κυριότεροι παράγοντες που τους επηρεάζουν.

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που παρατηρούνται κατά την μελέτη της προσρόφησης του Cd είναι ότι χρησιμοποιούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις στα πειράματα από ότι υπάρχουν συνήθως στα εδάφη, οπότε δεν μπορούν να εξαχθούν ακριβή συμπεράσματα [32]. Σύμφωνα με τον Christensen [32], τα προτεινόμενα όρια συγκέντρωσης του στοιχείου στα πειράματα θα πρέπει να είναι κάτω των 50μg Cd ανά λίτρο διαλύματος (<50 ppb) και των 20mg / kg συνολικού Cd [119]. Σημειώνονται όμως περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται έως και 500mg Cd / L διαλύματος. Οι επιστήμονες κατέληξαν ότι η κατανομή του Cd ανάμεσα στο διάλυμα και το μολυσμένο εδαφικό υλικό φαίνεται να ελέγχεται περισσότερο από τις διεργασίες προσρόφησης παρά από τις διεργασίες καταβύθισης. Φυσικά, σε υψηλές συγκεντρώσεις Cd αναμένονται και καταβυθίσεις φωσφορικών - ανθρακικών αλάτων [119].

(α) Ισόθερμες προσρόφησης

Σε πολλές περιπτώσεις έχει βρεθεί ότι η προσρόφηση του Cd από αδιάλυτα αιωρήματα εδαφών ή άλλους προσροφητές περιγράφεται πλήρως από τις ισόθερμες εξισώσεις των **Langmuir** και **Freundlich** [28, 79]. Η επιλογή του μοντέλου δεν παίζει κάποιο ιδιαίτερο ρόλο από την στιγμή που το Cd βρίσκεται συνήθως κάτω από το σημείο κορεσμού, όταν χρησιμοποιούνται ρεαλιστικές συγκεντρώσεις [126]. Οι Gerritse και Van Driel [51] απέδειξαν ότι οι εξισώσεις Langmuir είναι καταλληλότερες για την περιγραφή της προσρόφησης του Cd σε 33 μολυσμένα εδάφη που μελετήθηκαν από την Ολλανδία, την Μεγάλη Βρετανία και τη Γαλλία. Παρατηρήθηκε δε ότι η προσρόφηση / εκρόφηση του Cd και του Zn παρουσίασε μεγαλύτερη ευαισθησία στο pH από ότι του Pb και του Cu. Μάλιστα το 10-50% των προσροφημένων ιόντων Cd, Zn και Cu ήταν ανταλλάξιμα συγκριτικά με το 1-5% του προσροφημένου Pb.

Σε δύο διαφορετικές μελέτες πάνω στην ειδική προσρόφηση του Cd σε αρκετά δείγματα εδαφών αποδείχτηκε ότι τα δεδομένα επαλήθευσαν την ισόθερμη προσρόφησης του Freundlich σε δύο ξεχωριστά τμήματα [12, 64]. Έτσι προκύπτουν δύο τύποι θέσεων προσρόφησης: (i) χαμηλής χωρητικότητας και ισχυρής έλξης ιόντων, σε διαλύματα Cd χαμηλών συγκεντρώσεων και (ii) ασθενούς έλξης και υψηλής χωρητικότητας ιόντων, σε διαλύματα Cd υψηλών συγκεντρώσεων. Αυτός ο τύπος καμπύλης με δύο τμήματα έχει βρεθεί και από άλλους ερευνητές για τα στοιχεία Zn, Ni, Cu και Pb. Η προσρόφηση του Cd είναι συνήθως ταχύτατη και το 90% περίπου προσροφάται συνήθως στα πρώτα 10 λεπτά [32].

(β) Επίδραση του pH

Ο Christensen [32] απέδειξε ότι η προσρόφηση του Cd σε αμμώδη και αργιλώδη εδάφη αυξάνεται για κάθε μονάδα pH μεταξύ του 4 και 7.7 κατά ένα συντελεστή της τάξεως του 3. Ομοίως, οι Farrah και Pickering [45] έδειξαν ότι η προσρόφηση του Cd αυξάνεται έως pH = 8. Οι Naidu *et al.* [95] παρατήρησαν ότι σε δύο δείγματα εδαφών από την Αυστραλία υπήρξε αύξηση της προσρόφησης του Cd με αύξηση του pH. Αυτό οφειλόταν στην αύξηση του επιφανειακού αρνητικού φορτίου. Οι αυξήσεις όμως στο ιοντικό δυναμικό προκάλεσαν μείωση στην προσρόφηση Cd. Σύμφωνα με τα πειράματά τους, η εξάρτηση από το Σημείο Μηδενικού Δυναμικού (PZC) και το pH αποτελεί ένδειξη της ειδικής και της μη-ειδικής προσρόφησης του στοιχείου. Οι Garcia-Miraga και Page [49] απέδειξαν ότι για pH μεταξύ 6 και 7 τα εδάφη με υψηλές

περιεκτικότητες σε οργανικό υλικό ή ένυδρα οξείδια Fe προσροφούν περισσότερο Cd από εκείνα που έχουν μεγαλύτερες περιεκτικότητες αργίλων, παρότι οι άργιλοι έχουν υψηλότερη κατιονική εναλλακτική ικανότητα. Ο Pickering [96] κατέγραψε ότι ο γκαιίτης προσρόφησε όλα τα ιόντα Cd του διαλύματος, σε τιμή pH κατά 3 μονάδες μικρότερη από αυτήν της θεωρητικής τιμής του pK. Αυξάνοντας το pH οι συγκεντρώσεις του Cd στο διάλυμα μειώνονται λόγω αύξησης (i) της υδρόλυσης, (ii) της πυκνότητας προσρόφησης και (iii) των εξαρτώμενων από το pH αρνητικών φορτίων. Οι Alloway *et al.* [12] πειραματίστηκαν σε 22 δείγματα και απέδειξαν ότι οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν και ελέγχουν την ειδική προσρόφηση Cd είναι η μεταβολή του pH, η παρουσία οργανικού υλικού και ένυδρων οξειδίων. Έχει βρεθεί ότι το ποσοστό του Cd που προσροφάται από ένυδρα οξείδια του Mn αυξάνεται γραμμικά συναρτήσει του pH μέχρι ενός μεγίστου σημείου. Αξίζει να αναφερθεί ότι αυτή η διαδικασία προσρόφησης που εξαρτάται από το pH είναι αντιστρεπτή [96].

(γ) Παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων

Ο ανταγωνισμός από άλλα ιόντα μετάλλων όπως είναι τα: Ca, Co, Cr, **Cu**, Ni και **Pb** μπορεί να εμποδίσει την προσρόφηση του Cd. Ο Christensen [32] παρατήρησε ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του Ca στο διάλυμα κατά ένα παράγοντα της τάξης του 10 (δηλαδή το 10^{-3} να γίνει 10^{-2} M), μειώνεται η ικανότητα της προσρόφησης του Cd σε ένα αμμώδες αργιλικό έδαφος κατά 67%. Οι Cowan *et al.* [36] παρατήρησαν επίσης μία ισχυρή ανταγωνιστική σχέση μεταξύ Cd και Ca, κατά την προσρόφηση πάνω σε ένυδρα οξείδια του Fe και το απέδωσαν ως αποτέλεσμα στη δράση των μαζών σε κοινές προσιτές θέσεις. Παρομοίως οι Naidu *et al.* [95] βρήκαν ότι το Ca ανταγωνίζεται το Cd κατά την προσρόφηση σε οξειδωτικά μέσα. Ο Christensen [33] προσδιόρισε τέλος ότι ο **Zn** είναι το στοιχείο που αναστέλλει περισσότερο την προσρόφηση του Cd, γεγονός που εξηγείται βάσει του ανταγωνιστικού μοντέλου Langmuir. Παρόλο όμως που η προσρόφηση του καδμίου μειώνεται δραστικά, δεν αλλάζει η μορφή της ισόθερμης του καμπύλης.

3.10.4 Προσρόφηση Zn (Alloway, 1995)

Ο όρος προσρόφηση χρησιμοποιείται ευρέως για όλες τις διαδικασίες ρόφησης χημικών στοιχείων στα εδάφη από τα αντίστοιχα εδαφικά διαλύματα [68]. Τα σημαντικότερα εδαφικά μόρια που ελέγχουν την προσρόφηση Zn είναι: τα αργιλικά

ορυκτά, τα ένυδρα οξειδία μετάλλου και η οργανική ύλη. Αυτά αποτελούν και την κολλοειδή φάση ενός εδάφους. Σε φυσιολογικές τιμές pH, η επιφάνεια της κολλοειδούς φάσης είναι αρνητικά φορτισμένη και οι θέσεις αυτές συμπληρώνονται με ίσες ποσότητες θετικών φορτίων, δηλαδή με πρωτόνια και άλλα κατιόντα, όπως παραδείγματος χάριν ιόντα Zn. Η προσρόφηση Zn^{+2} στη στερεά φάση του εδαφικού διαλύματος συνοδεύεται γενικότερα από μία ταυτόχρονη διαδικασία εκρόφησης ισοδύναμων ποσοτήτων άλλων κατιόντων, από την στερεά φάση πίσω στο εδαφικό διάλυμα. Πρόκειται δηλαδή καθαρά για μία διαδικασία ιοντοανταλλαγής.

Από τις διάφορες μελέτες [44, 81, 130] προκύπτει ότι οι άργιλοι και η οργανική ύλη μπορούν να προσροφήσουν ισχυρώς τα ιόντα Zn, ενώ συνήθως λαμβάνουν χώρα δύο διαφορετικοί μηχανισμοί προσρόφησης: α) σε όξινες συνθήκες που σχετίζονται με θέσεις ανταλλαγής κατιόντων και β) σε αλκαλικές συνθήκες που σχετίζεται με χημορρόφηση και επηρεάζεται έντονα από τα οργανικά ligands.

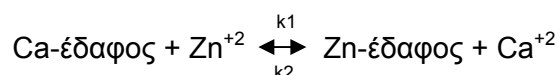
Οι Tiller και Hodgson [124] διαπίστωσαν ότι ο Zn προσροφάται αντιστρεπτά με ιοντοανταλλαγή και μη-αντιστρεπτά με διείσδυση στο πλέγμα αργιλικών ορυκτών. Το τελευταίο παρατηρήθηκε και από τον Elgabaly [42]. Οι De Mumbrum και Jackson [39] και Bingham *et al.* [20] προσδιόρισαν ότι ο μοντμοριλλονίτης, ειδικά σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH, δεσμεύει ποσότητες Zn μεγαλύτερες της CEC του. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί βάσει της προσρόφησης της υδρολυμένης μορφής του στοιχείου και επιπλέον της καταβύθισης – κατακρήμνισης του $Zn(OH)_2$. Σύμφωνα δε με τους Misra και Tiwari [93] είναι πιθανός και ο σχηματισμός ανθρακικών αλάτων Zn. Οι McBride και Blasiak [88] αναφέρουν ότι ο σχηματισμός πυρήνων υδροξειδίων Zn πάνω στις επιφάνειες αργίλων μπορεί να δημιουργήσει συνθήκες εξαρτώμενες από το pH, που θα διατηρήσουν τον Zn στα εδάφη.

Οι Reddy και Perkins [101] μελέτησαν την προσρόφηση του Zn σε μπεντονίτες, ιλλίτες και καολινίτες σε διάφορες τιμές pH, με διαδοχική εναλλαγή ύγρανσης και ξήρανσης και μετά την επίτευξη ενός βαθμού κορεσμού των δειγμάτων. Βρήκαν λοιπόν ότι ο Zn δεσμεύτηκε είτε λόγω καταβύθισης, μιας φυσικής «παγίδας» στο πλέγμα των αργίλων, είτε λόγω ισχυρής προσρόφησης στις θέσεις ανταλλαγής ιόντων. Τα πειράματα προσρόφησης έδειξαν ότι ο Zn προσροφάται καλύτερα σε αλκαλικές τιμές pH [66, 100]. Ο Shuman [108] μελέτησε την επίδραση των εδαφικών ιδιοτήτων στην προσρόφηση του συγκεκριμένου στοιχείου και κατέληξε ότι τα εδάφη με υψηλό ποσοστό αργιλικών και οργανικής ύλης επιδείκνυαν καλύτερη συμπεριφορά από τα αντίστοιχα αμμώδη εδάφη με πολύ μικρότερο ποσοστό

οργανικής ύλης. Μελέτες πάνω στην επίδραση του pH έδειξαν ότι σε όξινες συνθήκες η προσρόφηση του Zn μειώνεται ακόμα περισσότερο στα αμμώδη εδάφη, από ότι στα εδάφη που είναι πλούσια σε κολλοειδή σωματίδια. Οι Abd-Elfattah και Wada [20] απέδειξαν ότι η μέγιστη ειδική προσρόφηση Zn επιτυγχάνεται στα οξειδία του Fe και τον αλλουϊσίτη, ενώ η ελάχιστη με στον μοντμοριλλονίτη. Συμπερασματικά λοιπόν, τα αργίλικα ορυκτά, τα ένυδρα οξειδία, το οργανικό υλικό και το pH αποτελούν τις σημαντικότερες παραμέτρους προσρόφησης του ψευδαργύρου από διάφορα εδάφη.

Από το 1850 και τα πρώτα πειράματα του Thomas Way [133] πάνω στο φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής στα εδάφη μέχρι σήμερα, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την κατανόηση της σχέσης που συνδέει την ποσότητα των ροφημένων ιόντων με την συγκέντρωσή τους στο διάλυμα ισορροπίας. Μία πρώτη προσέγγιση κατέληξε στην δημιουργία εμπειρικών εξισώσεων ως αποτέλεσμα παρατηρήσεων ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου στο αρχικό διάλυμα, η ποσότητα των ροφημένων ιόντων είναι ανάλογη των αντίστοιχων συγκεντρώσεων. Οι εξισώσεις Langmuir και Freundlich ανήκουν σε αυτήν την ομάδα εμπειρικών εξισώσεων. Πολλοί επιστήμονες μάλιστα έχουν αποδείξει ότι η προσρόφηση του Zn στα εδάφη περιγράφεται ακριβώς από την εξίσωση Langmuir [21, 54, 72-74, 108, 112, 127].

Ο Kiekens [73] μελέτησε την αντιστρεπτότητα της ανταλλαγής ιόντων ασβεστίου και ψευδαργύρου σε ένα εδαφικό διάλυμα και κατέληξε ότι η παρακάτω αντίδραση είναι αντιστρεπτή μόνο στην περίπτωση που $k_1 = 1/k_2$.



Αν $k_1 \neq 1/k_2$, τότε δεν επιτυγχάνεται η ίδια ισορροπία στις δύο διευθύνσεις και εμφανίζεται υστέρηση. Στην ουσία δηλαδή, ένα σημαντικό κλάσμα του Zn δεσμεύεται με τρόπο μη-αντιστρεπτό από το έδαφος και έτσι με την εκρόφηση δεν απελευθερώνεται ολόκληρη η ποσότητα των προσροφημένων ιόντων Zn, αλλά λιγότερη. Το φαινόμενο της υστέρησης ερμηνεύει κατά κάποιο τρόπο και την ακινητοποίηση του Zn στα εδάφη, καθώς φαίνεται να συμμετέχουν συνολικά στην προσρόφηση και άλλου είδους αντιδράσεις εκτός της απλής ανταλλαγής ιόντων.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι παράμετροι που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην εκλεκτική προσρόφηση του στοιχείου και στην εμφάνιση του φαινομένου της υστέρησης κατά την προσρόφηση-εκρόφηση των ιόντων του:

- ✓ η τιμή του pH, που καθορίζει τις θέσεις προσρόφησης
- ✓ οι αλληλεπιδράσεις με άμορφα υδροξείδια
- ✓ η ικανότητα να σχηματίζονται σύμπλοκα οργανικής-ορυκτής ύλης και η σταθερότητά τους
- ✓ ο σχηματισμός υδροξυ – συμπλόκων και
- ✓ οι ιδιότητες του ιόντος (ιοντική ακτίνα, πολικότητα, πάχος της ένυδρης στοιβάδας, ισοδύναμη αγωγιμότητα, ενθαλπία και εντροπία).

Η επίδραση της υστέρησης μπορεί να έχει σημαντικά πρακτικά αποτελέσματα και εφαρμογές. Παραδείγματος χάριν, η προσθήκη εκλεκτικών κατιονικών εναλλακτών, όπως είναι οι μακροπορώδεις πολυστυρολικές ρητίνες με τα ασθενώς όξινα ενεργά κέντρα τους, μειώνει την δέσμευση του Zn από τα φυτά που καλλιεργούνται σε ρυπασμένα αμμώδη εδάφη [128]. Παρόμοια αποτελέσματα μπορεί να επιτύχει και η προσθήκη σε αυτά τα εδάφη υλικού πλούσιου σε αργιλικά [74]. Η προσρόφηση δηλαδή υπερισχύει της εκρόφησης και το «βελτιωμένο» έδαφος δεν απελευθερώνει πλέον τόσα ιόντα στο διάλυμα, όπως προκύπτει από την ισορροπία ρόφησης-εκρόφησης, αλλά πολύ λιγότερα, με αποτέλεσμα να μειώνεται και το ποσοστό των ιόντων που θα μπορούσαν να δεσμεύσουν τα ίδια τα φυτά από το διάλυμα. Κλείνοντας το κεφάλαιο, αξίζει να σημειωθεί ότι η οξύτητα του εδάφους επιδρά σημαντικά στην προσρόφηση του Zn, αφού σε κανονικές συνθήκες pH το ροφημένο κλάσμα του στοιχείου είναι πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο υδατο-διαλυτό. Η τελευταία παρατήρηση και το γεγονός ότι η εκρόφηση λαμβάνει χώρα σε όξινες συνθήκες, σε μία κρίσιμη τιμή $\text{pH} = 5$ για τον Zn, μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για πλείστες εφαρμογές απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα [35].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα ελληνικών λιγνιτών με σκοπό την απομάκρυνση βαρέων και εν δυνάμει τοξικών μετάλλων από υδατικά διαλύματα, που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν τα τέσσερα δείγματα λιγνίτη **TH2**, **TH7**, **MT2** και **MT8** διαφορετικής προέλευσης και σύστασης οργανικής – ανόργανης ύλης και προσδιορίστηκε η δέσμευση των βαρέων μετάλλων **Cu**, **Pb**, **Cd** και **Zn** από τα αντίστοιχα υδατικά τους διαλύματα. Η συνολική πειραματική διαδικασία διαχωρίστηκε σε τρία μέρη. Στο Πείραμα Α μελετήθηκε η προσρόφηση συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης, στο Πείραμα Β προσδιορίστηκε η επίδραση της διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος σε ιόντα μετάλλων, ενώ στο Πείραμα Γ εξετάστηκε η ταυτόχρονη παρουσία και των τεσσάρων στοιχείων στο ίδιο υδατικό διάλυμα.

4.2 Δείγματα

4.2.1 Προέλευση

Όπως αναφέρθηκε ήδη, τα δείγματα που μελετήθηκαν προέρχονται από διάφορες περιοχές του Ελλαδικού χώρου και έχουν διαφορετική δομή και σύσταση. Αποτελούνται από τρεις λιγνίτες και μία τύρφη και η συλλογή – κωδικοποίησή τους πραγματοποιήθηκε από τα εργαστήρια του ΙΓΜΕ. Στον Πίνακα 4.1 που ακολουθεί δίνονται πληροφορίες για την προέλευση και τον λιθότυπο τους.

Πίνακας 4.1: Προέλευση και λιθότυπος δειγμάτων.

Δείγμα	Προέλευση	Λιθότυπος
TH2	ΞΥΝΙΑΔΑ (κάτω τμήμα λιγνιτοφορίας)	Λιγνίτης, μαλακός και πλούσιος σε αργιλικό υλικό.
TH7	ΔΟΜΕΝΙΚΟ – ΕΛΑΣΣΟΝΑ (άνω τμήμα λιγνιτοφορίας)	Λιγνίτης, ξυλιτικού τύπου και καφέ χρώματος.
MT2	ΔΡΑΜΑ (μεσαίο τμήμα λιγνιτοφορίας)	Τύρφη, αργιλούχος μαύρου χρώματος και λίγη τύρφη με φυτικά υπολείμματα καφέ χρώματος.
MT8	ΚΥΠΡΙΝΟΣ – ΟΡΕΣΤΙΑΔΑ (κάτω τμήμα λιγνιτοφορίας)	Λιγνίτης, στρωσιγενής, μαύρος και συνεκτικός κατά θέσεις με μαρμαρυγίες.

Σύμφωνα με την λιγνιτογένεση στον Ελλαδικό χώρο, το κάτω τμήμα της λιγνιτοφορίας αποτελείται στη βάση της από ένα γνευσιακό κροκαλοπαγές το οποίο μεταβαίνει προς τα πάνω σε μάργες, αμμώδεις μάργες, άμμους, ιλύες, αργίλους και λιγνίτες. Το περιβάλλον απόθεσης ήταν ποτάμιο, ποταμολιμναίο και τοπικά τελματικό. Η ηλικία του σχηματισμού είναι Άνω Μειοκαινική μέχρι Κάτω Πλειοκαινική και διαπιστώθηκε μετά από κατάλληλους μακροπαλαιοβοτανικούς και παλυνολογικούς προσδιορισμούς.

Ο μεσαίος σχηματισμός χαρακτηρίζεται από μεγάλου πάχους στρώματα λιγνιτών, που εναλλάσσονται με στρώματα αργίλων, ιλύων, αμμωδών αργίλων και μαργών. Το περιβάλλον απόθεσης ήταν κύρια λιμναίο και λιμνοτελματικό. Η ηλικία του σχηματισμού είναι Πλειοκαινική, σύμφωνα πάλι με παλυνολογικές μελέτες.

Ο ανώτερος σχηματισμός αποτελείται από τις Τεταρτογενείς αποθέσεις. Το πάχος τους δεν είναι σταθερό και κυμαίνεται από λίγα μέτρα μέχρι μερικές εκατοντάδες μέτρα. Τα ιζήματα κάθονται ασύμφωνα πάνω στα Πλειοκαινικά στρώματα. Η αιτία της ασυμφωνίας είναι ο τεκτονισμός του Ανώτερου Πλειοκαίνου – Κατώτερου Πλειοκαίνου. Τα ιζήματα είναι κύρια ποτάμια (άμμοι και κροκάλες), ενώ τοπικά απαντώνται άργιλοι και μάργες, μικρού πάχους λιγνιτικά στρώματα και τύρφη.

4.2.2 Αναλύσεις δειγμάτων

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται πίνακες και διαγράμματα που δίνουν πολύτιμες πληροφορίες για την σύσταση και τα χαρακτηριστικά των λιγνιτικών δειγμάτων που μελετήθηκαν. Στον Πίνακα 4.2 έχει προσδιοριστεί το ποσοστό της τέφρας, των πτητικών και του μόνιμου άνθρακα των τεσσάρων δειγμάτων, καθώς επίσης και το περιεχόμενό τους στα χημικά στοιχεία C, H, O, N και S. Στον ίδιο πίνακα φαίνεται και η θερμογόνο δύναμη των λιγνιτών σε MJ/kg. Στον Πίνακα 4.3 δίνεται η σύσταση της Τέφρας Χαμηλής Θερμοκρασίας (Low Temperature Ash), όπως προσδιορίστηκε με την μέθοδο της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction). Η σύσταση της τέφρας χαμηλής θερμοκρασίας περιγράφει ουσιαστικά την σύσταση της ανόργανης ύλης των λιγνιτών. Στα Διαγράμματα 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 που συνοδεύουν αυτόν τον πίνακα φαίνονται τα σχετικά XRD των δειγμάτων. Στον Πίνακα 4.4 δίνονται τα ποσοστά της τέφρας και της οργανικής ουσίας κάθε λιγνίτη, ενώ έχουν προσδιοριστεί το περιεχόμενο της οργανικής ουσίας και συνολικά του λιγνίτη σε χουμίνες και χουμικά – φουλβικά οξέα. Στον τελευταίο Πίνακα 4.5 έχει μετρηθεί η ιοντοεναλλακτική

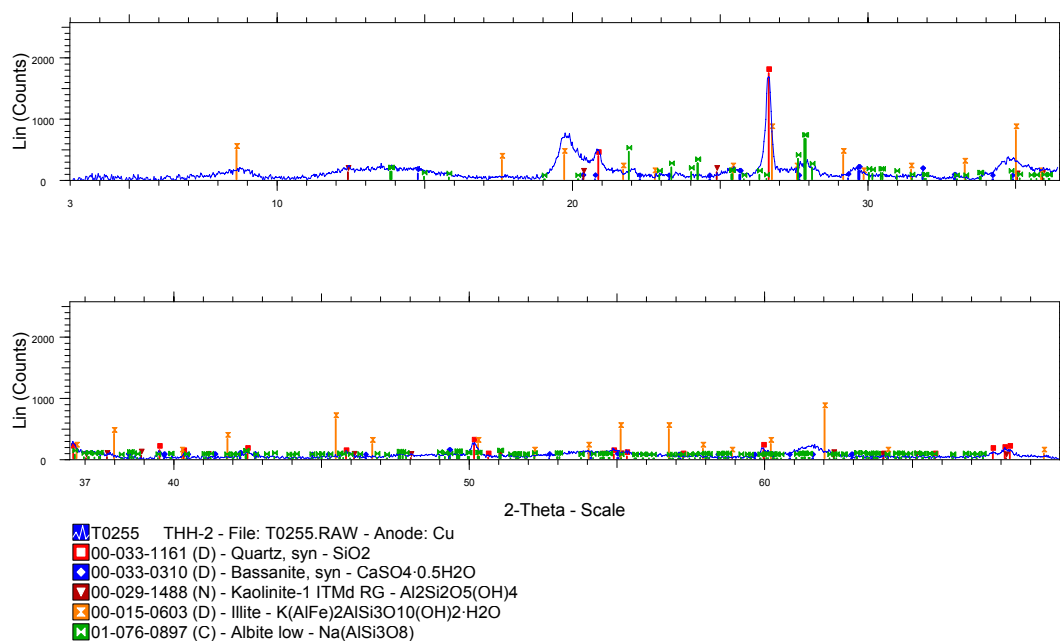
ικανότητα σε meq / 100g λιγνίτη και η ειδική επιφάνεια σε m²/g, τόσο των απλών μη ενεργοποιημένων δειγμάτων, όσο και των ενεργοποιημένων. Τα στοιχεία των πινάκων αποτελούν δεδομένα του ΙΓΜΕ, ωστόσο η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των λιγνιτών μετρήθηκε και στο εργαστήριο του Τμήματος, σύμφωνα με την μέθοδο που περιγράφεται αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο.

Πίνακας 4.2: Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων.

Δείγματα Λιγνίτη	Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση								
	Τέφρα %	Πτητικά %	%Μόνιμος C	C %	H %	O %	N %	S %	Θερμογόνος Δύναμη MJ/Kg
TH2	59,34	66,29	33,71	55,13	5,73	34,59	2,79	1,83	18820,6
TH7	17,27	56,94	43,06	65,82	5,03	25,08	1,52	2,55	25461,1
MT2	42,18	67,86	32,14	61,58	5,35	25,69	2,25	5,13	23560,2
MT8	61,41	61,91	38,09	56,52	6,41	29,31	0,69	7,07	17598,0

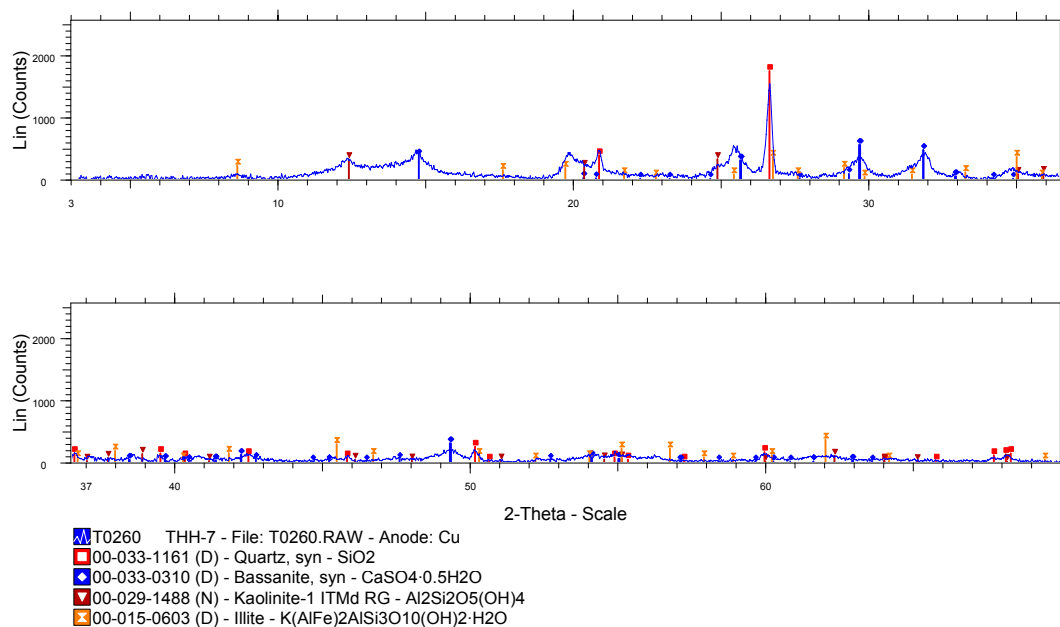
Πίνακας 4.3: Σύσταση Τέφρας Χαμηλής Θερμοκρασίας, προσδιορισμένη με την μέθοδο της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων - X .

Σύσταση Τέφρας %	ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΛΙΓΝΙΤΗ			
	TH2	TH7	MT2	MT8
Καολινίτης	26,6	19,2	24,0	53,2
Ασβεσίτης	1,5	0,5	2,1	2,3
Βασσανίτης	2,8	27,9	9,5	3,0
Ανυδρίτης	0,2	4,7	7,1	1,4
Χαλαζίας	12,4	15,0	15,7	2,8
Σιδηροπυρίτης	0,2	1,5	0,8	1,4
Πλαγιόκλαστα	7,8	1,7	7,6	2,4
Μοσχοβίτης/Ιλλίτης	48,5	29,5	33,2	33,7
Τέφρα %	59,3	17,3	42,2	61,4



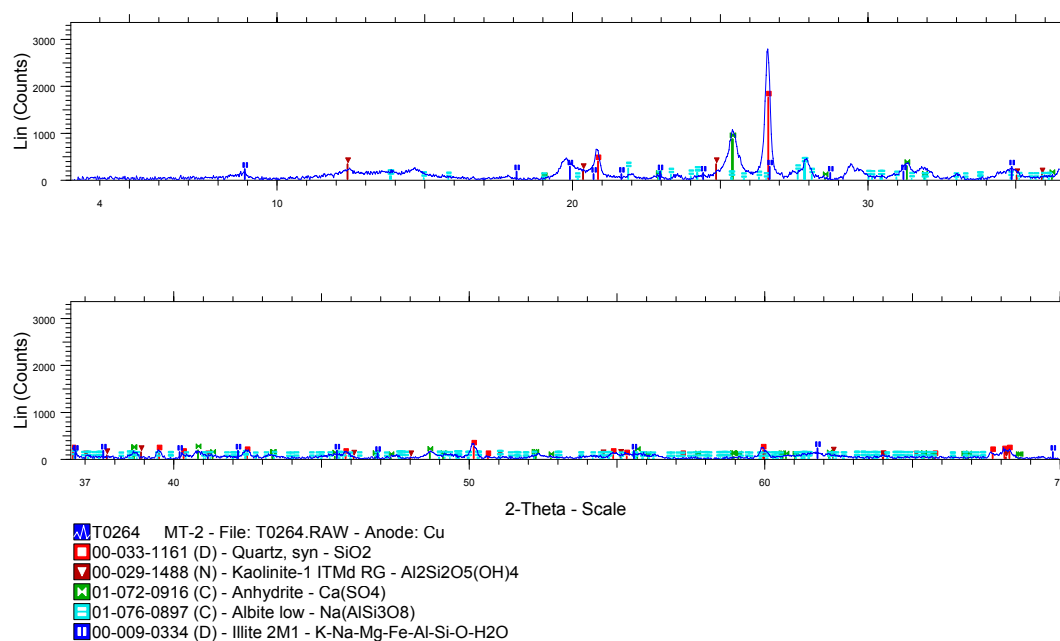
T0255 THH-2

Διάγραμμα 4.1: XRD δείγματος TH2.



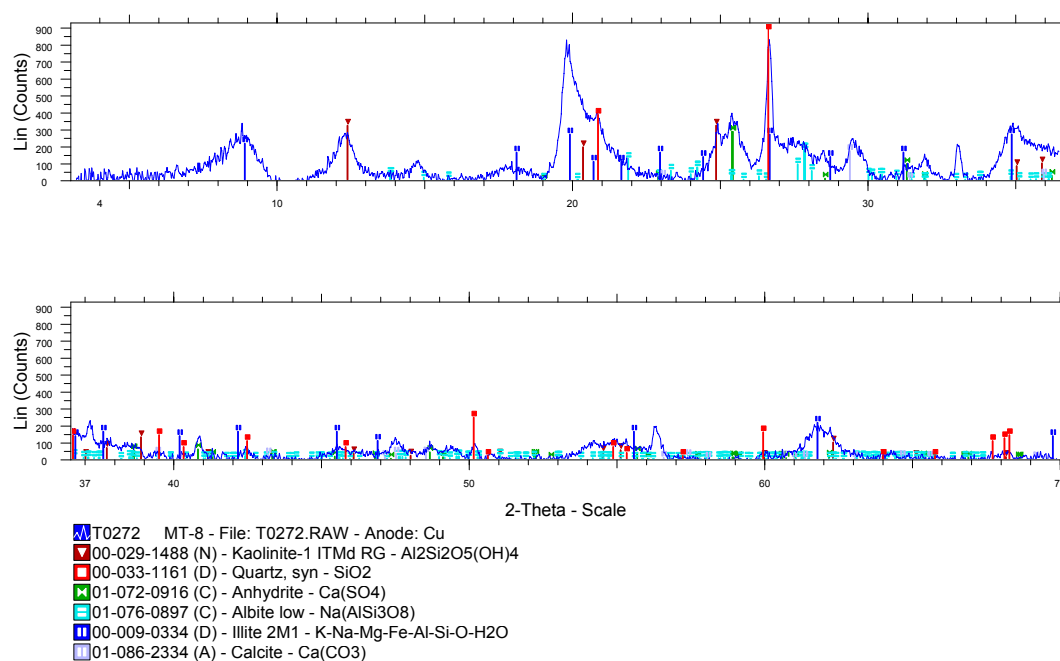
T0260 THH-7

Διάγραμμα 4.2: XRD δείγματος TH7.



T0264 MT-2

Διάγραμμα 4.3: XRD δείγματος MT2.



T0272 MT-8

Διάγραμμα 4.4: XRD δείγματος MT8.

Πίνακας 4.4: Προσδιορισμός Τέφρας, Οργανικής Ουσίας, Χουμινών, Χουμικών και Φουλβικών Οξέων στα δείγματα των λιγνιτών.

Δείγματα Λιγνίτη	Τέφρα %	Οργανική Ουσία %	Χουμίνες επί τοις % της Οργανικής Ουσίας	Χουμικά και Φουλβικά οξέα επί τοις % της Οργανικής Ουσίας	Χουμίνες επί τοις % του Λιγνίτη	Χουμικά και Φουλβικά Οξέα επί τοις % του Λιγνίτη
TH2	59,34	40,66	82,83	17,17	32,67	7,99
TH7	17,27	82,73	57,11	42,89	53,88	28,85
MT2	42,18	57,82	44,06	55,94	25,47	32,35
MT8	61,41	38,59	92,79	7,21	35,81	2,78

Πίνακας 4.5: Τέφρα, Ιοντοεναλλακτική ικανότητα και Ειδική Επιφάνεια σε Μη Ενεργοποιημένους και Ενεργοποιημένους Λιγνίτες.

Δείγματα Λιγνίτη	Τέφρα %	Οργανική Ουσία %	Ιοντοεναλλακτική ικανότητα meq/100 g	Ειδική Επιφάνεια m ² /g	
				Λιγνίτες Μη Ενεργοποιημένοι	Λιγνίτες Ενεργοποιημένοι
TH2	59,34	40,66	88,1	13,99	112,07
TH7	17,27	82,73	103,0	3,62	311,28
MT2	42,18	57,82	71,8	4,20	168,20
MT8	61,41	38,59	47,3	23,84	85,56

4.2.3 Προσδιορισμός της Ιοντοεναλλακτικής ικανότητας

❖ Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην μέτρηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) είναι τα εξής: οξικό αμμώνιο ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1N, καυστικό νάτριο (NaOH) 5N, βορικό οξύ (H_3BO_3) 1N, θειικό οξύ (H_2SO_4) 0,05N, αιθυλική αλκοόλη, δείκτης ερυθρό του μεθυλίου και δείκτης πράσινο βρωμοκρεζόλης.

❖ Μεθοδολογία

Το δείγμα λιγνίτη οδηγήθηκε για ξήρανση στους 110 °C για 2 ώρες. Ζυγίστηκε ποσότητα 0,5g δείγματος στην ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας, η οποία τοποθετήθηκε σε πλαστικό φιαλίδιο.

Στη συνέχεια προστέθηκαν 10 mL οξικού αμμωνίου ($\text{pH} = 7$) και το υλικό ανακινήθηκε στους υπέρηχους μέχρι να επιτευχθεί η πλήρης ανάμειξή του. Ακολούθησε φυγοκέντριση και απομάκρυνση της υγρής φάσης. Η φυγοκέντριση με οξικό αμμώνιο επαναλήφθηκε για δεύτερη φορά, ώστε να καθαριστεί καλύτερα ο λιγνίτης. Προστέθηκαν εκ νέου 10 mL οξικού αμμωνίου, ακολούθησε ανακίνηση για 5 λεπτά και στη συνέχεια το υλικό παρέμεινε σε ηρεμία για τουλάχιστον 8 ώρες.

Έπειτα το αιώρημα μεταφέρθηκε με προσοχή σε σωλήνες φυγοκεντρικού διαχωριστή και ξεπλύθηκε 5 φορές με 10 mL αιθυλικής αλκοόλης, για να απομακρυνθεί η περίσσεια οξικού αμμωνίου. Η κάθε έκπλυση ακολουθήθηκε από φυγοκέντριση. Το ίζημα μεταφέρθηκε σε δοκιμαστικό σωλήνα ή μικρό ποτήρι ζέσεως όπου και φυλάχθηκε.

Στη συνέχεια το υλικό θερμάνθηκε στο σφαιρικό αντιδραστήρα της συσκευής Kjeldahl. Προστέθηκαν 30-35 mL NaOH 5N και το προϊόν απόσταξης (δηλαδή η αμμωνία) μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη που περιείχε 25 mL βορικό οξύ, 5 σταγόνες δείκτη πράσινου βρωμοκρεζόλης και 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου. Το αρχικό χρώμα του διαλύματος της κωνικής φιάλης ήταν βυσσινί. Το προϊόν απόσταξης μετέβαλλε το χρώμα του διαλύματος σε κυανούν-πράσινο. Μετά την αλλαγή του χρώματος η αντίδραση συνεχίστηκε για 20 λεπτά, έτσι ώστε να μεταφερθεί όλη η αμμωνία στο διάλυμα. Τέλος το διάλυμα τιτλοδοτήθηκε με H_2SO_4 0,05N. Το τέλος της τιτλοδότησης σηματοδοτήθηκε από την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος σε πολύ ανοιχτό ροζ (τελικό σημείο) και καταγράφηκε ο όγκος του H_2SO_4 που χρησιμοποιήθηκε σε mL. Ολόκληρη η διαδικασία επαναλήφθηκε και για τους 4 λιγνίτες δύο φορές (Πίνακας 4.6).

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα δίδεται από τον τύπο:

$$\text{CEC} = [(A \times V) / W] \times 100$$

όπου **CEC** η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε meq / 100g, **A** η ισχύς του θεϊκού

οξέος, **V** ο όγκος του θειϊκού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση και **W** το βάρος του ξηρού δείγματος.

Πίνακας 4.6: Ιοντοεναλλακτική ικανότητα.

Δείγμα	CEC ₍₁₎	CEC ₍₂₎
TH2	88,1	99,9
TH7	119,0	103,0
MT2	75,0	71,8
MT8	44,7	47,3

4.3 Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων

Όλα τα υδατικά διαλύματα που μελετήθηκαν είχαν αρχική συγκέντρωση 1000ppm μετάλλου. Για την παρασκευή τους χρησιμοποιήθηκαν χημικές πρότυπες ενώσεις των μετάλλων Cu, Pb, Cd και Zn σε στερεή μορφή, οι οποίες διαλυτοποιήθηκαν με απιονισμένο νερό προκειμένου να απελευθερωθούν τα προς μέτρηση ιόντα.

Συγκεκριμένα, για την παρασκευή διαλύματος Cu συγκέντρωσης **1000 ppm** χρησιμοποιήθηκε ο ένυδρος νιτρικός χαλκός Cupric nitrate Trihydrate με χημικό τύπο $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και M.B.=241,60. Ως γνωστόν τα 1000ppm αντιστοιχούν σε 1000mg ουσίας ανά λίτρο ή 1g/L. Εφόσον στα 241,60 g $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ περιέχονται 63,55 g ιόντων Cu^{+2} , τότε το 1 g Cu^{+2} θα αντιστοιχεί σε ποσότητα 3,8017 g της προαναφερθείσας ένωσης. Ζυγίστηκε λοιπόν η ποσότητα αυτή με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων στην ηλεκτρονική ζυγαριά του εργαστηρίου. Κατόπιν διαλυτοποιήθηκε με απιονισμένο νερό σε ποτήρι ζέσεως των 100 mL και μεταφέρθηκε εξ ολοκλήρου σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου. Σε αυτήν προστέθηκε απιονισμένο νερό μέχρι τα 1000mL, δηλαδή έως τη χαραγή της φιάλης.

Για την παρασκευή του διαλύματος Pb συγκέντρωσης **1000 ppm** χρησιμοποιήθηκε νιτρικός μόλυβδος Plomo II Nitrato με χημικό τύπο $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ και M.B.=331,20. Στα 331,20 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ περιέχονται 207,19 g ιόντων Pb^{+2} . Οπότε 1 g Pb^{+2} περιέχεται σε ποσότητα 1,5985 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, η οποία ζυγίζεται και διαλυτοποιείται όπως και παραπάνω.

Για την παρασκευή του **διαλύματος Cd** συγκέντρωσης **1000 ppm** χρησιμοποιήθηκε ένυδρο νιτρικό κάδμιο Cadmium nitrate Tetrahydrate με χημικό τύπο $\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $M.B.=308,47$. Στα 308,47 g $\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ περιέχονται 112,40 g ιόντων Cd^{+2} . Οπότε 1 g Cd^{+2} περιέχεται σε ποσότητα 2,7444 g $\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, η οποία ζυγίζεται και διαλυτοποιείται ομοίως.

Για την παρασκευή του **διαλύματος Zn** συγκέντρωσης **1000 ppm** χρησιμοποιήθηκε μεταλλικός ψευδάργυρος. Ζυγίστηκε ποσότητα 1 g Zn η οποία διαλυτοποιήθηκε σε ποτήρι ζέσεως με μικρή ποσότητα οξέος, σύστασης 50mL H_2O (απιονισμένου νερού) και 50 mL αραιού υδροχλωρικού οξέος (HCl). Για την διευκόλυνση της διαλυτοποίησης του μεταλλικού Zn, το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε σε θερμαντική εστία στον απαγωγό αερίων του εργαστηρίου. Σε χαμηλή θερμοκρασία και με τακτική ανάδευση προέκυψε διαυγές διάλυμα ιόντων Zn^{+2} , το οποίο μεταφέρθηκε προσεκτικά σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL και αραιώθηκε μέχρι την χαραγή.

4.4 Πειραματική διαδικασία

Το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας αποτέλεσε ο καθαρισμός των σκευών. Όλες οι ογκομετρικές φιάλες, οι κωνικές φιάλες, οι ογκομετρικοί σωλήνες, τα ποτήρια ζέσεως, τα σιφώνια, τα χωνιά, τα μπουχνερ και οι λαβίδες/σπατουλίτσες σαπουνίζονται πολύ καλά. Για να απομακρυνθούν όλα τα ίχνη σαπουνιού, τα σκεύη ξεπλένονται με αραιό νιτρικό οξύ HNO_3 10%, το οποίο παρασκευάζεται στο εργαστήριο με αραιώση 155mL πυκνού HNO_3 στο ένα λίτρο. Το καθάρισμα ολοκληρώνεται με απιονισμένο νερό (2 φορές). Τα σκεύη στεγνώνουν και φυλάσσονται σε καθαρό πάγκο.

Λειοτριβήση - Ξήρανση

Ξεκινώντας το πείραμα χρειάστηκε να λειοτριβηθεί ο λιγνίτης. Για την λειοτριβήση χρησιμοποιήθηκε διαπλανητικός σπαστήρας, ενώ κάποιες μικρές ποσότητες λειοτριβήθηκαν συμπληρωματικά σε αχάτινο γουδί. Αποκλείστηκε εξ αρχής η χρήση σιαγονωτού σπαστήρα, γιατί ελλόχευε η πιθανότητα μόλυνσης των σωματιδίων του άνθρακα-λιγνίτη από τις μεταλλικές ράβδους. Σημειώνεται ότι ο λιγνίτης TH2 παρουσίασε μεγαλύτερη σκληρότητα κατά τη λειοτριβήση συγκριτικά με τους υπόλοιπους. Η επιθυμητή κοκκομετρία προέκυψε μετά από κοσκίνιση στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού. Το υλικό έπρεπε να διέρχεται από κόσκινο με άνοιγμα οπών -0.250 mm και να συγκρατείται σε κόσκινα με άνοιγμα οπών +0.106 mm.

Κατόπιν το υλικό οδηγήθηκε στον φούρνο, όπου σε χαμηλή θερμοκρασία 45-50 °C περίπου απομακρύνθηκε όλη η υγρασία από τους πόρους χωρίς να καταστραφούν τα αργιλικά συστατικά. Μετά από 24 ώρες παραμονής στον φούρνο και οι τέσσερις λειοτριβημένοι και ξηροί πλέον λιγνίτες φυλάχτηκαν σε αφυγραντήρα με κόκκους κολλοειδούς πυριτίας (silica gel).



Εικόνα 4.1: Οι τέσσερις λιγνίτες.

4.4.1 Πείραμα Α (προσρόφηση συναρτήσει χρόνου ανάδευσης)

Για την εκτέλεση του καθεαυτού πειράματος ζυγίζεται ποσότητα 1 g λιγνίτη στην ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας (Εικόνα 4.2). Η ποσότητα αυτή τοποθετείται μέσα σε κωνική φιάλη, στην οποία προστίθενται 100 mL υδατικού διαλύματος του προς μέτρηση μετάλλου μαζί με κατάλληλο μαγνητάκι. Η φιάλη τοποθετείται πάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες που ανακατεύουν τον πολφό σε μικρή ταχύτητα και θερμοκρασία περιβάλλοντος και για συγκεκριμένο χρόνο. Τα χρονικά διαστήματα που ορίστηκαν είναι 5 min, 10 min, 20 min, 45 min, 60 min και 120 min. Για να διασφαλιστεί η ακρίβεια και επαναληψιμότητα του πειράματος, η διαδικασία επαναλαμβάνεται έτσι ώστε για κάθε λιγνίτη που προσροφά ένα στοιχείο σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα να υπάρχουν δύο τιμές. Σημειώνεται ότι παρασκευάζεται και τυφλό διάλυμα με 1g λιγνίτη και 100 mL απιονισμένου νερού (δηλαδή απαλλαγμένου από βαρέα μέταλλα). Στην ουσία, για κάθε λιγνίτη και στοιχείο και για έξι διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης απαιτούνται 12 + 2 (τυφλά διαλύματα) = 14 μετρήσεις.

Λόγω έλλειψης κωνικών φιαλών ενός μεγέθους χρησιμοποιήθηκαν έξι μικρές και έξι μεγάλες κωνικές φιάλες (Εικόνα 4.3), οι οποίες αριθμούνται με μονούς και ζυγούς αριθμούς αντίστοιχα. Οι φιάλες υπ' αριθμόν **1** (5min), **3** (10min), **5** (20min), **7** (45min), **9** (60min), **11** (120min) και **13** (τυφλό1) είναι μικρές, ενώ οι φιάλες υπ' αριθμόν **2** (5min), **4** (10min), **6** (20min), **8** (45min), **10** (60min), **12** (120min) και **14** (τυφλό1) είναι μεγάλες. Το εργαστήριο είναι εξοπλισμένο με τέσσερις μαγνητικούς αναδευτήρες, οπότε οι φιάλες με τα εδαφικά διαλύματα τοποθετούνται ανά ζεύγη πάνω σε αυτούς (δηλαδή τα πεντάλεπτα μαζί, τα δεκάλεπτα μαζί και ούτω καθεξής). Η τήρηση του χρόνου ήταν πολύ αυστηρή, προκειμένου να διακρίνονται οι τιμές της προσρόφησης κάθε χρονικού διαστήματος.



Εικόνα 4.2: Ζύγιση δειγμάτων.



Εικόνα 4.3: Οι κωνικές φιάλες με τα εδαφικά διαλύματα.

Διήθηση

Μετά την ανάδευση του πολφού ακολούθησε ο διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση, προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση μετάλλου που απέμεινε στο διάλυμα και τελικά η προσροφητική ικανότητα του λιγνίτη συναρτήσει του χρόνου. Ο διαχωρισμός των φάσεων επιτεύχθηκε με διήθηση υπό κενό, συσκευή της οποίας είναι το μπούχνερ (Εικόνα 4.4). Τα μπούχνερ ενώνονται δια μέσου σωλήνα με την παροχή κενού αέρος του εργαστηρίου. Στην πορσελάνινη επιφάνειά τους τοποθετήθηκαν διηθητικά φίλτρα No 40 (γρήγορη διήθηση), τα οποία προσκολλήθηκαν αμέσως λόγω του κενού που δημιουργήθηκε. Έπειτα ο πολφός διηθήθηκε και το φίλτρο διαχώρισε τα σωματίδια λιγνίτη από την υγρή φάση σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η υγρή φάση που προέκυψε ήταν θολή και ελαφρώς χρωματισμένη (υποκίτρινη, γαλαζοπράσινη ή φαιώδης, ανάλογα με το στοιχείο). Ο λιγνίτης που παρέμεινε στο φίλτρο απορρίφθηκε, ενώ η υγρή φάση διηθήθηκε για δεύτερη φορά με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση των σωματιδίων και την επίτευξη ενός διαυγούς διαλύματος. Η δεύτερη διήθηση έλαβε χώρα σε κωνικά χωνιά στα

οποία τοποθετήθηκε φίλτρο Νο 1 (αργή διήθηση). Τα χωνιά αυτά στηρίζονταν σε ειδική ξύλινη διάταξη που φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 4.5). Η τελική υγρή φάση ήταν διαυγής και φυλάχτηκε σε πλαστικά μπουκαλάκια των 100 mL, τα οποία κωδικοποιήθηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως οι κωνικές φιάλες (Εικόνα 4.6).



Εικόνα 4.4: Διήθηση με μπούχνερ.



Εικόνα 4.5: Διήθηση με φίλτρα.



Εικόνα 4.6: Τα μπουκαλάκια με τα προς μέτρηση διηθήματα.

Αραίωση

Το επόμενο στάδιο του πειράματος περιλαμβάνει τις αραιώσεις που χρειάζονται τα διαλύματα που διηθήθηκαν, προκειμένου οι συγκεντρώσεις μετάλλου που αναμένονταν ότι θα μετρηθούν να είναι ανιχνεύσιμες από την συσκευή ατομικής απορρόφησης του Εργαστηρίου. Ως γνωστόν οι συσκευές αυτές έχουν πολύ συγκεκριμένα όρια ανίχνευσης για τα στοιχεία που μελετώνται και δίνονται σε πίνακες στο εγχειρίδιο που συνοδεύει το όργανο. Γνωρίζοντας λοιπόν τις ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και έπειτα από κάποιες δοκιμές καθορίστηκαν οι αραιώσεις που έπρεπε να γίνουν στα διαλύματα σύμφωνα με τον τύπο $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ (όπου C_1 , C_2 οι συγκεντρώσεις και V_1 , V_2 οι όγκοι των διαλυμάτων πριν και μετά). Στο επόμενο και τελικό στάδιο είναι απαραίτητη η δημιουργία της πρότυπης καμπύλης του στοιχείου. Στο διάγραμμα αυτό απεικονίζεται το ποσοστό

απορρόφησης της φωτεινής δέσμης συναρτήσει γνωστών συγκεντρώσεων διαλύματος του μετάλλου. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση, τόσο μεγαλύτερη είναι και η απορρόφηση της ακτινοβολίας. Με γνωστό το ποσοστό της απορρόφησης για γνωστές συγκεντρώσεις μετάλλου (πρότυπη καμπύλη), το μηχάνημα μετράει την απορρόφηση που προκαλούν τα αραιωμένα διαλύματα και προσδιορίζει την αντίστοιχη συγκέντρωση μετάλλου που περιέχουν. Για μεγαλύτερη ακρίβεια η μέτρηση επαναλαμβάνονταν τρεις φορές στο κάθε διάλυμα και προέκυπτε ο μέσος όρος, δηλαδή η τελική ένδειξη που καταγράφηκε. Για την διόρθωση των αποτελεσμάτων μετρήθηκε και η απορρόφηση των τυφλών διαλυμάτων, όπου όπως ήταν αναμενόμενο ήταν μηδενική (αφού επρόκειτο δηλαδή για καθαρό απιονισμένο νερό χωρίς μέταλλα). Μετά το πέρας των πειραματικών διαδικασιών, όλα τα αραιωμένα διηθήματα απορρίφθηκαν στα απόβλητα του Εργαστηρίου (Εικόνα 4.7).



Εικόνα 4.7: Απόβλητα.

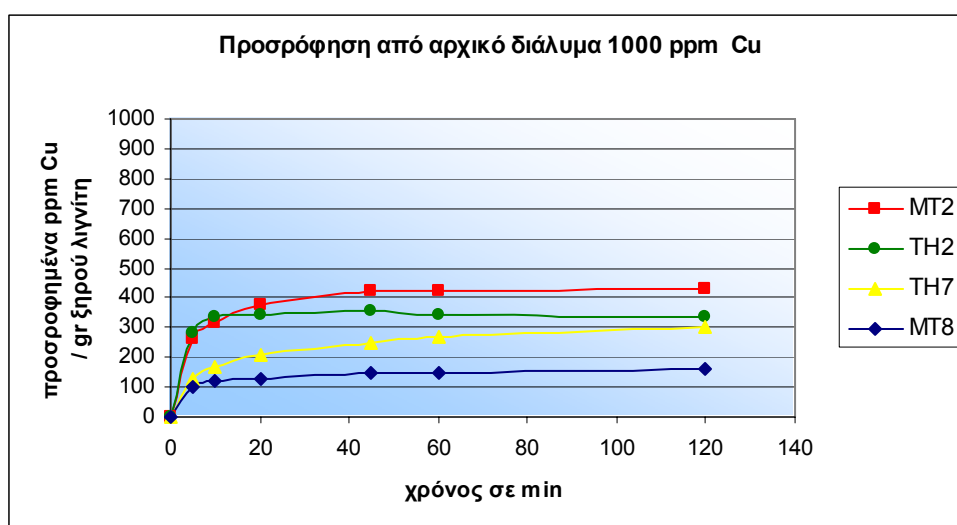
Όλες οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που προσδιορίστηκαν ήταν μικρότερες των 1000 ppm, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο λιγνίτης τελικά προσρόφησε κάποιο ποσοστό μετάλλου και αυτό που μετρήθηκε ήταν η εναπομένουσα συγκέντρωση. Παρατηρήθηκε ότι τα διαλύματα που αναδεύονταν στις μεγάλες κωνικές φιάλες (ζυγοί αριθμοί) προσροφήθηκαν στους λιγνίτες λίγο λιγότερο από εκείνα που αναδεύονταν στις μικρές κωνικές (μονοί αριθμοί). Για τον λόγο αυτό, υπολογίστηκε ο μέσος όρος των δύο τιμών για κάθε χρόνο μέτρησης. Στις επόμενες σελίδες ακολουθούν δύο πίνακες για κάθε μέταλλο. Στους **Πίνακες (α)** σημειώνονται: ο αύξοντας αριθμός των κωνικών φιαλών, οι χρόνοι μέτρησης που αντιστοιχούν σε αυτές, η ποσότητα λιγνίτη που ζυγίστηκε και η τιμή της συγκέντρωσης του εναπομείναντος διαλύματος. Στους **Πίνακες (β)** έχει υπολογιστεί ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του παραμείνοντος στοιχείου για διαλύματα με ίδιο χρόνο ανάδευσης, καθώς επίσης και η ροφηθείσα συγκέντρωση του στοιχείου από τον αντίστοιχο λιγνίτη ($=1000 \text{ ppm} - \text{μέσος όρος}$). Οι πίνακες συνοδεύονται από τα διαγράμματα που δείχνουν τα προσροφημένα ppm μετάλλου ανά g ξηρού λιγνίτη συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 4.7 (α): Χαλκός.

α/α	Χρόνος σε min	Μάζα λιγνίτη σε g				Συγκέντρωση Cu σε ppm			
		MT8	MT2	TH7	TH2	MT8	MT2	TH7	TH2
1	5'	1,0018	1,0038	1,0013	1,0020	909,1	764,5	872,9	732,8
2	5'	1,0003	1,0030	1,0009	1,0022	891,0	718,6	874,8	703,1
3	10'	1,0006	1,0050	1,0015	1,0014	897,0	692,7	826,0	659,0
4	10'	1,0038	1,0006	1,0026	1,0018	855,5	678,9	831,9	663,2
5	20'	1,0013	1,0012	1,0003	1,0024	887,5	634,5	783,1	665,3
6	20'	1,0019	1,0027	1,0036	1,0008	862,2	619,9	795,4	653,7
7	45'	1,0012	1,0020	1,0023	1,0018	872,9	579,4	756,8	648,7
8	45'	1,0013	1,0032	1,0026	1,0021	837,1	572,9	742,8	634,4
9	60'	1,0004	1,0028	1,0024	1,0043	870,0	582,2	742,2	670,8
10	60'	1,0028	1,0016	1,0021	1,0032	832,1	568,3	722,5	648,7
11	120'	1,0009	1,0015	1,0038	1,0007	843,3	575,4	713,4	661,2
12	120'	1,0011	1,0005	1,0016	1,0056	837,4	560,0	684,8	663,0
13	τυφλό	0,5019	0,5001	0,5031	0,5022	0,0	0,0	0,0	0,0
14	τυφλό	0,5020	0,5017	0,5019	0,5014	0,0	0,0	0,0	0,0

Πίνακας 4.7 (β): Χαλκός.

Χρόνος σε min	MT8		MT2		TH7		TH2	
	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν
5'	900,05	99,95	741,55	258,45	873,85	126,15	717,95	282,05
10'	876,25	123,75	685,80	314,20	828,95	171,05	661,10	338,90
20'	874,85	125,15	627,20	372,80	789,25	210,75	659,50	340,50
45'	855,00	145,00	576,15	423,85	749,80	250,20	641,55	358,45
60'	851,05	148,95	575,25	424,75	732,35	267,65	659,75	340,25
120'	840,35	159,65	567,70	432,30	699,10	300,90	662,10	337,90



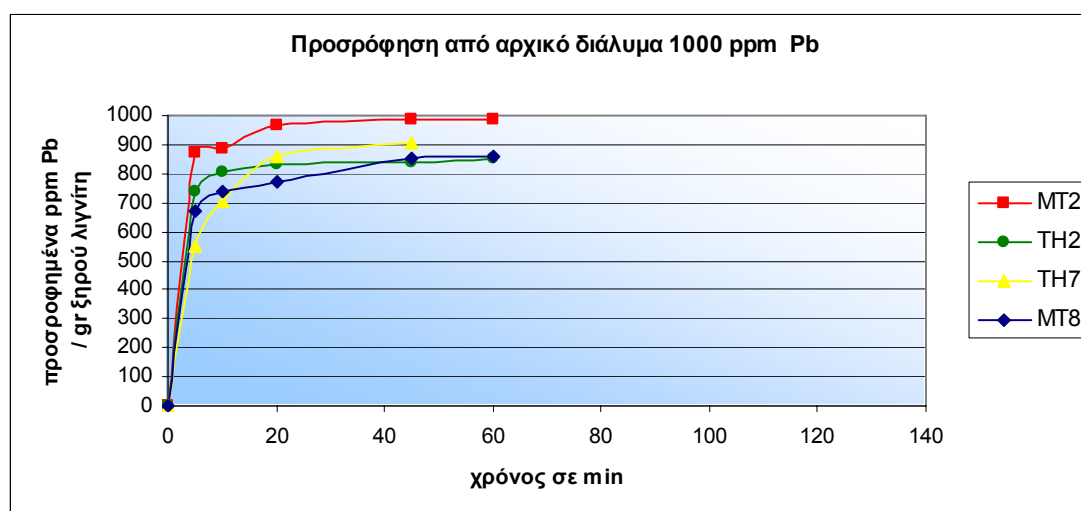
Διάγραμμα 4.5: Προσρόφηση χαλκού στους τέσσερις λιγνίτες.

Πίνακας 4.8 (α): Μόλυβδος.

α/α	Χρόνος σε min	Μάζα λιγνίτη σε g				Συγκέντρωση Pb σε ppm			
		MT8	MT2	TH7	TH2	MT8	MT2	TH7	TH2
1	5'	1,0032	1,0028	1,0028	1,0022	332,8	133,1	459,1	272,8
2	5'	1,0031	1,0048	1,0025	1,0018	323,7	124,6	441,0	251,3
3	10'	1,0017	1,0011	1,0024	1,0024	262,2	141,2	300,9	206,9
4	10'	1,0013	1,0002	1,0035	1,0002	259,1	87,0	292,2	186,1
5	20'	1,0024	1,0014	1,0031	1,0006	237,0	34,3	161,2	165,0
6	20'	1,0012	1,0018	1,0041	1,0029	221,5	26,1	127,1	164,4
7	45'	1,0014	1,0017	1,0018	1,0010	138,7	15,6	100,6	161,8
8	45'	1,0013	1,0001	1,0033	1,0004	159,9	14,6	86,8	155,2
9	60'	1,0010	1,0021	-	1,0030	152,6	10,1	-	144,0
10	60'	1,0016	1,0013	-	1,0016	130,0	10,1	-	149,8
11	120'	-	-	-	-	-	-	-	-
12	120'	-	-	-	-	-	-	-	-
13	τυφλό	0,5019	0,5001	0,5031	0,5022	0,0	0,0	0,0	0,0
14	τυφλό	0,5020	0,5017	0,5019	0,5014	0,0	0,0	0,0	0,0

Πίνακας 4.8 (β): Μόλυβδος

Χρόνος σε min	MT8		MT2		TH7		TH2	
	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν
5'	328,25	671,75	128,85	871,15	450,05	549,95	262,05	737,95
10'	260,65	739,35	114,11	885,89	296,55	703,45	196,50	803,50
20'	229,25	770,75	30,21	969,80	144,13	855,88	164,70	835,30
45'	149,30	850,70	15,09	984,92	93,70	906,31	158,50	841,50
60'	141,30	858,70	10,08	989,92	-	-	146,90	853,10
120'	-	-	-	-	-	-	-	-



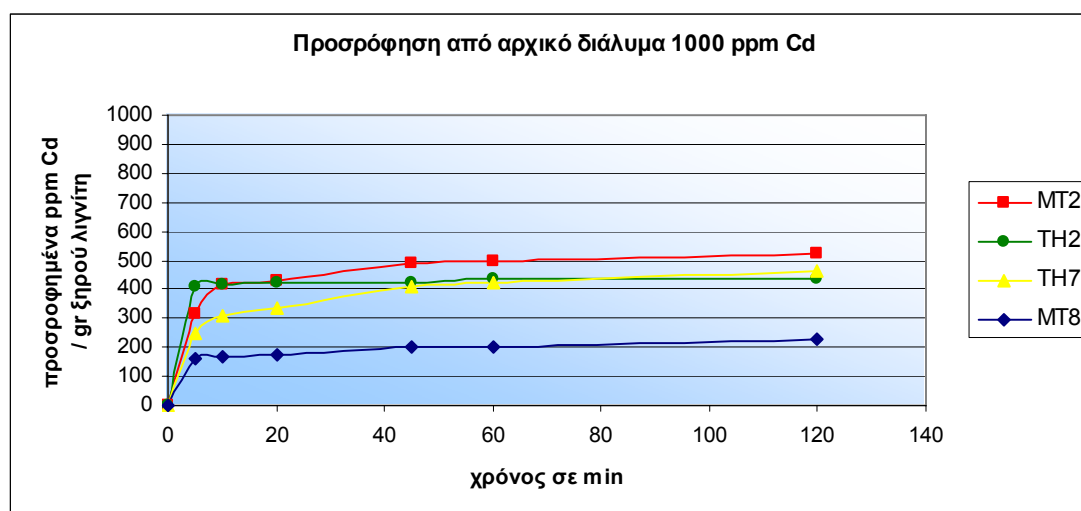
Διάγραμμα 4.6: Προσρόφηση μολύβδου στους τέσσερις λιγνίτες.

Πίνακας 4.9 (α): Κάδμιο.

α/α	Χρόνος σε min	Μάζα λιγνίτη σε g				Συγκέντρωση Cd σε ppm			
		MT8	MT2	TH7	TH2	MT8	MT2	TH7	TH2
1	5'	1,0014	1,0025	1,0007	1,0017	839,3	701,5	757,5	579,2
2	5'	1,0040	1,0030	1,0033	1,0022	835,3	662,9	746,5	605,8
3	10'	1,0031	1,0012	1,0029	1,0026	833,1	610,3	687,4	586,6
4	10'	1,0027	1,0002	1,0031	1,0055	826,8	561,1	696,2	582,7
5	20'	1,0021	1,0014	1,0034	1,0005	827,6	570,6	671,3	580,8
6	20'	1,0026	1,0013	1,0016	1,0021	816,7	564,6	651,2	566,9
7	45'	1,0029	1,0024	1,0039	1,0077	799,0	513,1	586,1	571,8
8	45'	1,0000	1,0023	1,0009	1,0035	795,8	504,1	593,2	583,3
9	60'	1,0032	1,0015	1,0033	1,0009	801,1	483,8	575,4	565,5
10	60'	1,0042	1,0017	1,0010	1,0005	790,7	516,3	576,0	561,0
11	120'	1,0034	1,0027	1,0037	1,0020	778,2	470,6	541,1	557,4
12	120'	1,0043	1,0016	1,0018	1,0034	764,4	476,5	536,9	567,5
13	τυφλό	0,5019	0,5001	0,5031	0,5022	0,0	0,0	0,0	0,0
14	τυφλό	0,5020	0,5017	0,5019	0,5014	0,0	0,0	0,0	0,0

Πίνακας 4.9 (β): Κάδμιο.

Χρόνος σε min	MT8		MT2		TH7		TH2	
	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν
5'	837,30	162,70	682,20	317,80	752,00	248,00	592,50	407,50
10'	829,95	170,05	585,70	414,30	691,80	308,20	584,65	415,35
20'	822,15	177,85	567,60	432,40	661,25	338,75	573,85	426,15
45'	797,40	202,60	508,60	491,40	589,65	410,35	577,55	422,45
60'	795,90	204,10	500,05	499,95	575,70	424,30	563,25	436,75
120'	771,30	228,70	473,55	526,45	539,00	461,00	562,45	437,55



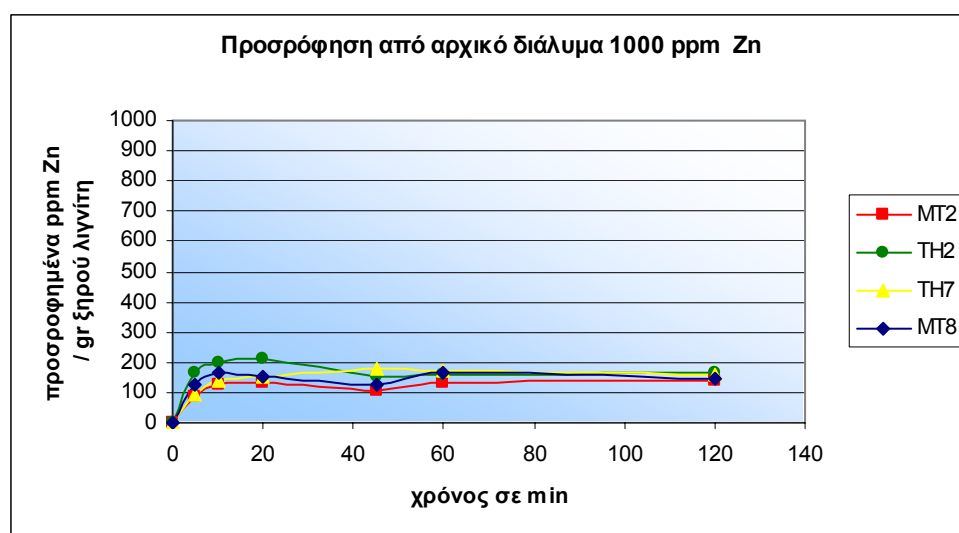
Διάγραμμα 4.7: Προσρόφηση καδμίου στους τέσσερις λιγνίτες.

Πίνακας 4.10 (α): Ψευδάργυρος.

α/α	Χρόνος σε min	Μάζα λιγνίτη σε g				Συγκέντρωση Zn σε ppm			
		MT8	MT2	TH7	TH2	MT8	MT2	TH7	TH2
1	5'	1,0010	1,0032	1,0029	1,0048	880,5	919,5	898,5	824,5
2	5'	1,0012	1,0028	1,0034	1,0033	870,0	907,5	911,0	848,0
3	10'	1,0022	1,0034	1,0017	1,0032	854,0	881,0	869,0	803,0
4	10'	1,0011	1,0049	1,002	1,0006	818,0	873,0	849,0	799,0
5	20'	1,0010	1,0036	1,0010	1,0011	842,0	876,0	848,0	788,0
6	20'	1,0013	1,0028	1,0018	1,0028	854,0	861,0	849,0	794,0
7	45'	1,0025	1,0016	1,0010	1,0028	887,0	900,0	834,0	855,0
8	45'	1,0003	1,0029	1,0002	1,0022	855,0	888,0	811,0	839,0
9	60'	1,0016	1,0040	1,0010	1,0021	843,0	875,0	833,0	822,0
10	60'	1,0012	1,0051	1,0010	1,0019	826,0	857,0	826,0	857,0
11	120'	1,0011	1,0047	1,0008	1,0011	857,0	861,0	832,0	841,0
12	120'	1,0020	1,0048	1,0033	1,0006	847,0	862,0	845,0	831,0
13	τυφλό	0,5019	0,5001	0,5031	0,5022	0,0	0,0	0,0	0,0
14	τυφλό	0,5020	0,5017	0,5019	0,5014	0,0	0,0	0,0	0,0

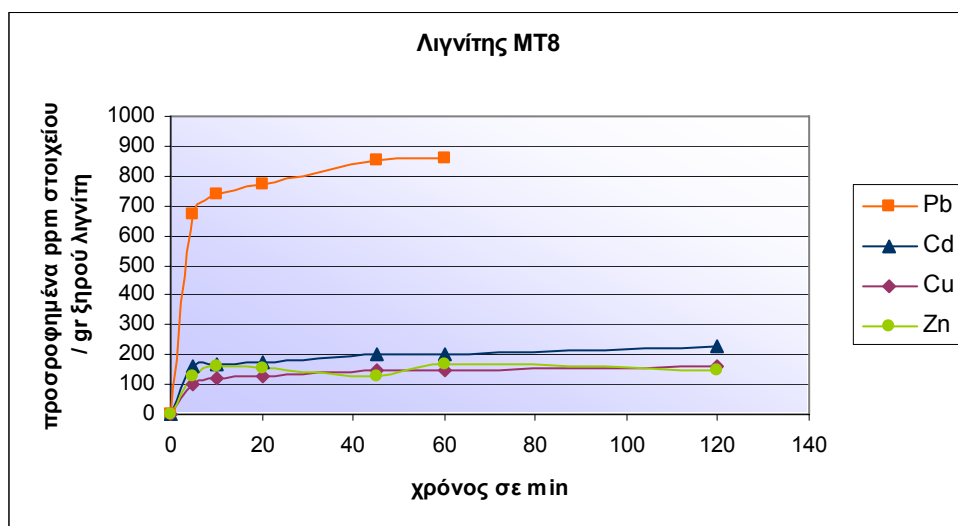
Πίνακας 4.10 (β): Ψευδάργυρος.

Χρόνος σε min	MT8		MT2		TH7		TH2	
	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν
5'	875,25	124,75	913,50	86,50	904,75	95,25	836,25	163,75
10'	836,00	164,00	877,00	123,00	859,00	141,00	801,00	199,00
20'	848,00	152,00	868,50	131,50	848,50	151,50	791,00	209,00
45'	871,00	129,00	894,00	106,00	822,50	177,50	847,00	153,00
60'	834,50	165,50	866,00	134,00	829,50	170,50	839,50	160,50
120'	852,00	148,00	861,50	138,50	838,50	161,50	836,00	164,00

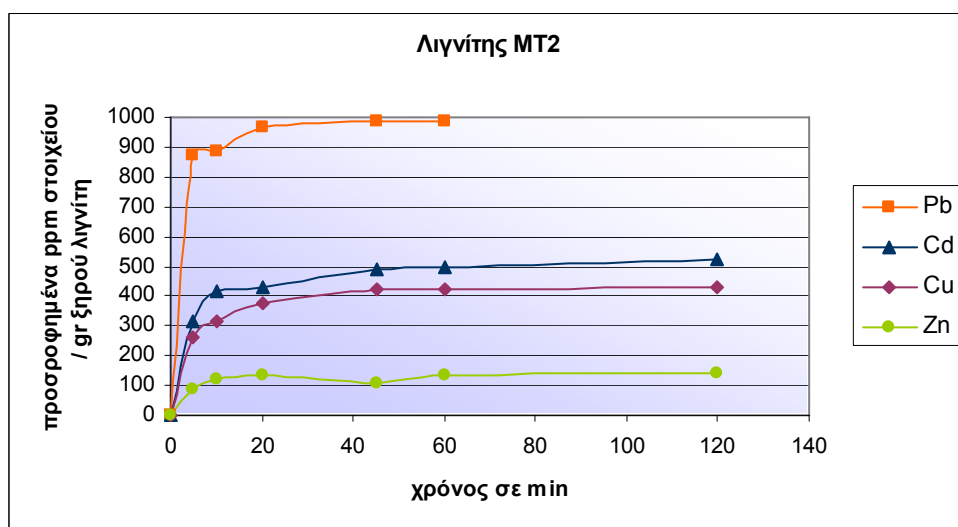


Διάγραμμα 4.8: Προσρόφηση ψευδαργύρου στους τέσσερις λιγνίτες.

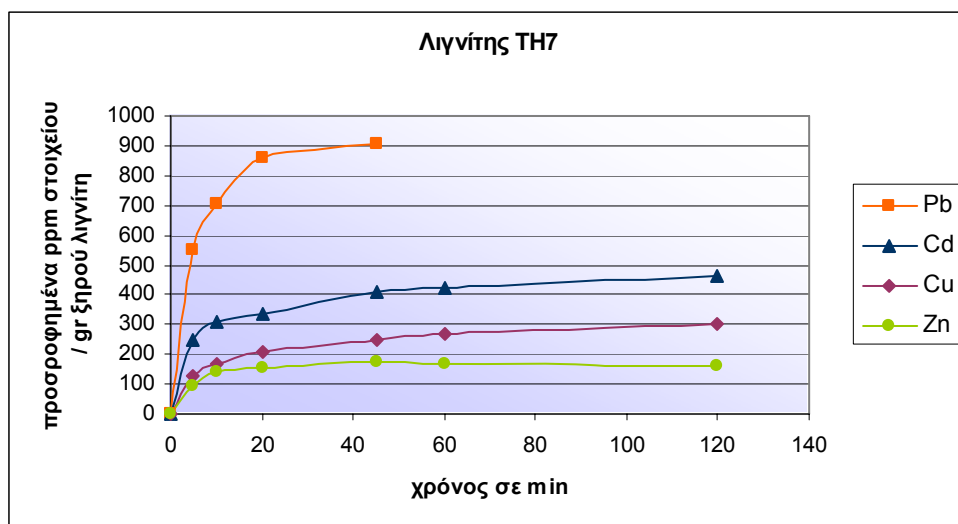
Στα διαγράμματα που προηγήθηκαν, ο αναγνώστης μπορεί να σχηματίσει μια συγκριτική άποψη για την σχετική προσροφητική ικανότητα των τεσσάρων οργανικών δειγμάτων στα αντίστοιχα στοιχεία. Μπορεί δηλαδή να δει ξεκάθαρα πώς ροφάται παραδείγματος χάριν ο Cu στον MT8, MT2, TH7, TH2 (Διάγραμμα 4.5) και να εκτιμήσει το καλύτερο ή χειρότερο δείγμα ανάλογα με το αν προσροφά περισσότερο ή λιγότερο το συγκεκριμένο στοιχείο. Για την διευκόλυνση του αναγνώστη κατασκευάστηκαν επίσης διαγράμματα που απεικονίζουν την «προτίμηση» του κάθε λιγνίτη ανάλογα το στοιχείο που δεσμεύεται. Σε αυτά τα διαγράμματα, που παρατίθενται παρακάτω, ο αναγνώστης μπορεί να αξιολογήσει συνολικά το δείγμα του λιγνίτη και να δει αν παραδείγματος χάριν το δείγμα MT8 προσροφά περισσότερο τον Cu από τον Pb ή τον Zn από το Cd.



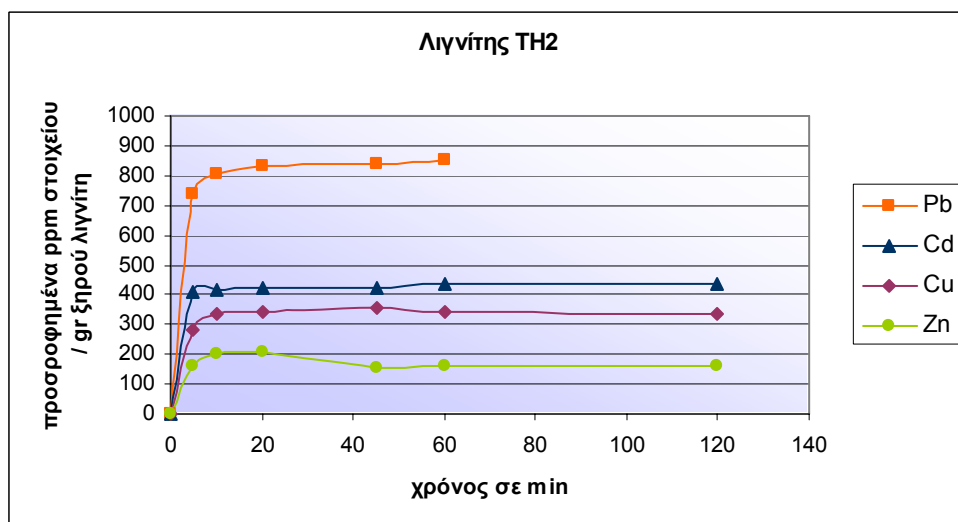
Διάγραμμα 4.9: Προσροφητική ικανότητα του MT8 στα τέσσερα στοιχεία.



Διάγραμμα 4.10: Προσροφητική ικανότητα του MT2 στα τέσσερα στοιχεία.



Διάγραμμα 4.11: Προσροφητική ικανότητα του TH7 στα τέσσερα στοιχεία.



Διάγραμμα 4.12: Προσροφητική ικανότητα του TH2 στα τέσσερα στοιχεία.

4.4.2 Πείραμα Β (μελέτη συναρτήσεως αρχικής συγκέντρωσης διαλύματος)

Παρόλο που δεν έχει γίνει ολοκληρωμένη αξιολόγηση από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα των μετρήσεων, αποφασίστηκε ότι θα ήταν σκόπιμο να πραγματοποιηθούν κάποια επιπλέον πειράματα με το δείγμα MT2. Οι πρώτες ενδείξεις κατέταξαν το MT2 στην υψηλότερη θέση ως προς την προσροφητική του ικανότητα, καθώς ήταν αυτό ακριβώς το δείγμα που προσρόφησε περισσότερο από τα άλλα όλα τα βαρέα μέταλλα. Με βάση αυτό, άνοιξε ένας καινούριος κύκλος πειραμάτων που στόχο είχε την εκτενέστερη μελέτη του MT2 και της προσρόφησης που επιτυγχάνεται για διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου σε υδατικό διάλυμα.

Συγκεκριμένα προσδιορίστηκαν τα προσροφημένα ppm μετάλλου ανά g ξηρού λιγνίτη MT2 και για αρχικές συγκεντρώσεις 10 ppm, 50 ppm και 100ppm υδατικού διαλύματος Cu, Pb, Cd και Zn. Οι παραπάνω συγκεντρώσεις παρασκευάστηκαν με αραιώσεις από τα αρχικά διαλύματα μετάλλων συγκέντρωσης 1000 ppm. Ορίστηκε μονάχα ένας χρόνος ανάδευσης στα 45 min, καθώς παρατηρήθηκε από τα πρώτα πειράματα ότι πέραν αυτού του χρονικού διαστήματος δεν σημειώνεται αύξηση στην προσρόφηση των μετάλλων (χημική ισορροπία). Επομένως ήταν προτιμότερο να προσδιοριστεί το μέγιστο (max) ποσοστό προσρόφησης που μπορεί να παρατηρηθεί.

Κατόπιν τούτου, ζυγίστηκαν στην ηλεκτρονική ζυγαριά ποσότητες του 1 g από το δείγμα MT2 οι οποίες τοποθετήθηκαν σε μικρές και μεγάλες κωνικές φιάλες μαζί με 100 mL διαλυμάτων συγκέντρωσης 10 ppm, 50 ppm και 100ppm μετάλλου. Οι φιάλες κωδικοποιήθηκαν με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και στο πείραμα Α. Οι μικρές κωνικές έφεραν μονή αρίθμηση, ενώ οι μεγάλες κωνικές έφεραν ζυγή αρίθμηση. Οι πολφοί στις φιάλες αναδεύτηκαν ανά ζεύγη στους μαγνητικούς αναδευτήρες για 45 min, διηθήθηκαν αρχικά με ταχεία διήθηση υπό κενό και κατόπιν με αργή διήθηση σε κωνικά χωνιά, αραιώθηκαν και μετρήθηκαν στην ατομική απορρόφηση.

Στον Πίνακα 4.11 που ακολουθεί καταγράφεται ο αύξοντας αριθμός της φιάλης και η αρχική συγκέντρωση μετάλλου στην οποία αυτός αντιστοιχεί, η μάζα του MT2 που ζυγίστηκε και η συγκέντρωση του εναπομείναντος μετάλλου στο διάλυμα. Στον πίνακα προστέθηκαν και τα δεδομένα της προσρόφησης του κάθε μετάλλου από τον MT2, για αρχική συγκέντρωση 1000 ppm στο υδατικό διάλυμα και ίδιο χρόνο ανάδευσης 45 min (τα στοιχεία προήλθαν από τον πρώτο κύκλο πειραμάτων).

Πίνακας 4.11: Λιγνίτης MT2.

α/α	Αρχικά ppm στοιχείου	Μάζα MT2 σε g				Εναπομείνοντα ppm στοιχείου			
		Cu	Pb	Cd	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn
1	10	1,0014	1,0007	1,0014	1,0012	0,27	0,08	0,28	0,78
2	10	1,0010	1,0012	1,0002	1,0019	0,25	0,05	0,20	0,61
3	50	1,0006	1,0007	1,0010	1,0019	1,10	0,25	1,81	1,57
4	50	1,0013	1,0005	1,0003	1,0031	1,01	0,23	1,88	1,60
5	100	1,0020	1,0007	1,0000	1,0003	2,16	0,26	1,18	1,86
6	100	1,0011	1,0004	1,0000	1,0000	2,77	0,37	1,41	1,86
7	1000	1,0020	1,0017	1,0024	1,0016	579,40	15,60	513,10	900,00
8	1000	1,0032	1,0001	1,0023	1,0029	572,90	14,57	504,10	888,00

Στον Πίνακα 4.12 έχει υπολογιστεί ο μέσος όρος της μετρηθείσας εναπομείνουσας συγκέντρωσης μετάλλου στα διαλύματα που αναδεύτηκαν ανά ζεύγη, καθώς επίσης και η προσροφηθείσα συγκέντρωση μετάλλου (10 ppm - μέσος όρος ένδειξης, 50 ppm - μέσος όρος ένδειξης, 100 ppm - μέσος όρος ένδειξης, 1000 ppm - μέσος όρος ένδειξης).

Πίνακας 4.12: Λιγνίτης MT2.

αρχικά ppm στοιχείου	Cu		Pb		Cd		Zn	
	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν	παραμένον	ροφηθέν
10	0,26	9,74	0,07	9,93	0,24	9,76	0,69	9,31
50	1,05	48,95	0,24	49,76	1,85	48,15	1,58	48,42
100	2,46	97,54	0,31	99,69	1,29	98,71	1,86	98,14
1000	576,15	423,85	15,09	984,92	508,60	491,40	894,00	106,00

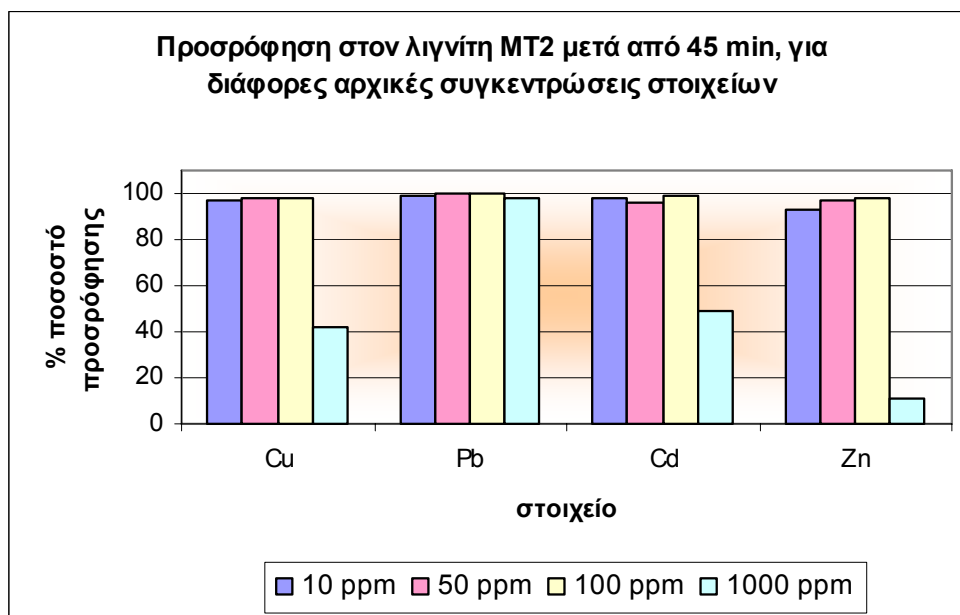
Από τα προσροφημένα ppm μετάλλου υπολογίζονται και τα ποσοστά προσρόφησης στο MT2 σύμφωνα με τον τύπο:

$$\text{ποσοστό προσρόφησης \%} = \left[\frac{(\text{προσροφημένα ppm Me})}{(\text{αρχικά ppm Me})} \right] \cdot 100$$

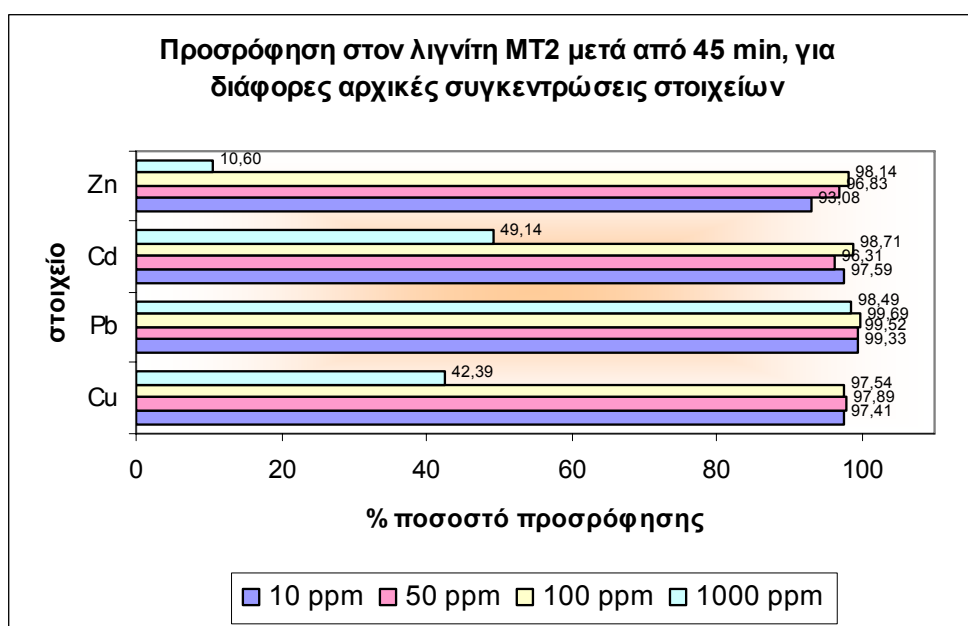
Πίνακας 4.13: Ποσοστό προσρόφησης των στοιχείων στον λιγνίτη MT2.

Αρχικά ppm στοιχείου	Ποσοστό προσρόφησης %			
	Cu	Pb	Cd	Zn
10	97,41	99,33	97,59	93,08
50	97,89	99,52	96,31	96,83
100	97,54	99,69	98,71	98,14
1000	42,39	98,49	49,14	10,60

Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζεται αυτό ακριβώς το ποσοστό προσρόφησης συναρτήσει του στοιχείου και της αρχικής του συγκέντρωσης στο υδατικό διάλυμα. Ο αναγνώστης μπορεί να διακρίνει στα Διαγράμματα 4.13 και 4.14 τον ρόλο που παίζει η αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα και να εκτιμήσει ξεχωριστά για τον Zn, παραδείγματος χάριν, εάν η προσρόφηση θεωρείται περισσότερο ικανοποιητική σε μικρές ή μεγάλες αρχικές συγκεντρώσεις βαρέως μετάλλου.

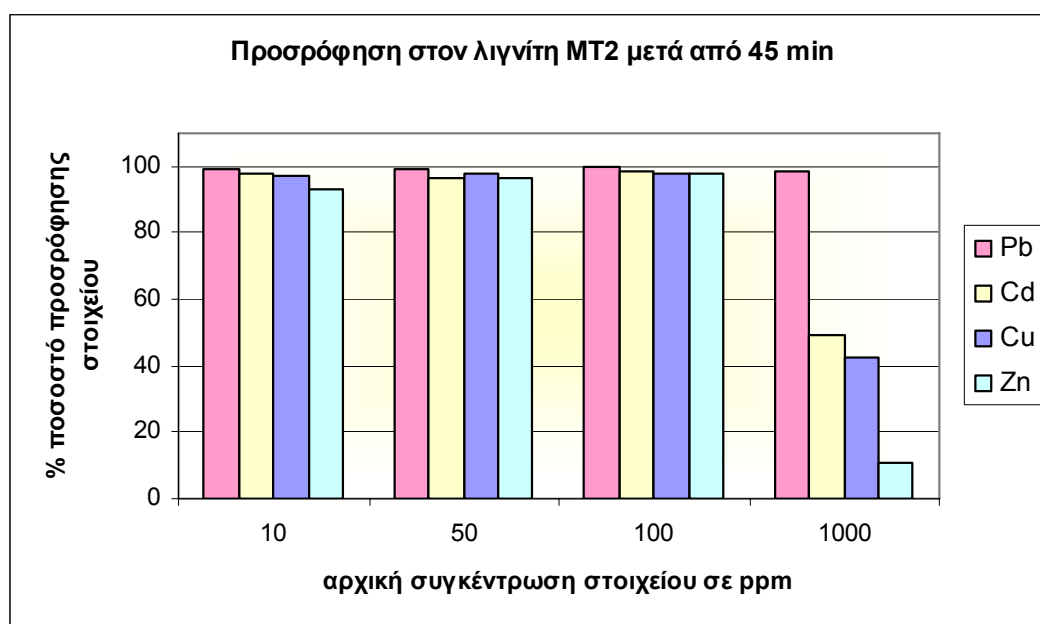


Διάγραμμα 4.13: Προσρόφηση στοιχείων στον MT2 για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

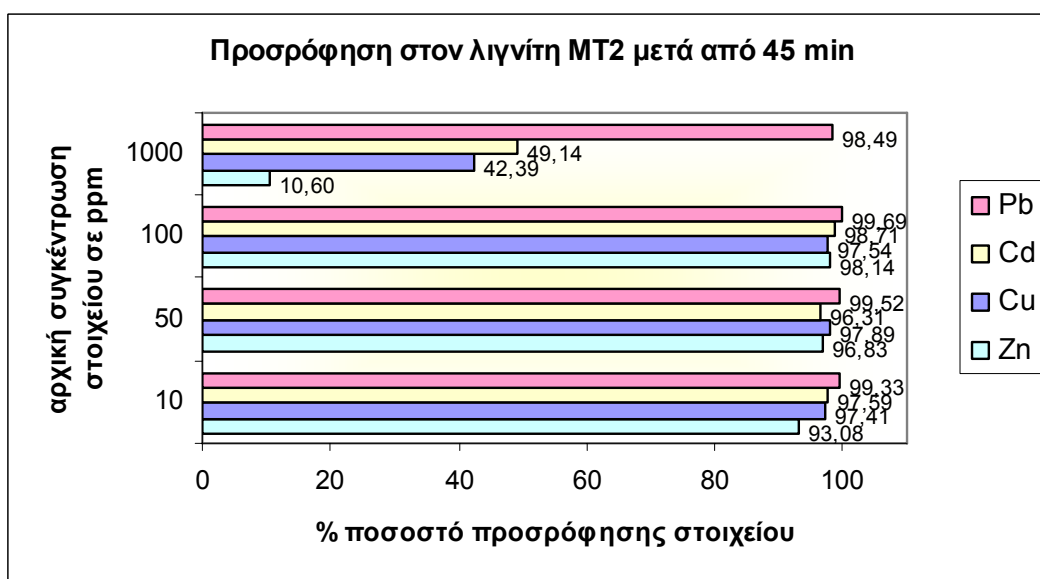


Διάγραμμα 4.14: Προσρόφηση στοιχείων στον MT2 για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

Τέλος, στα Διαγράμματα 4.15 και 4.16 που ακολουθούν, ο αναγνώστης έχει την ευκαιρία να εκτιμήσει αν η προσρόφηση στον MT2 είναι μεγαλύτερη για τον Pb ή το Cd όταν η αρχική συγκέντρωση και των δύο διαλυμάτων είναι ακριβώς η ίδια και ίση παραδείγματος χάριν με 50 ppm.



Διάγραμμα 4.15: Προσρόφηση στοιχείων στον MT2 για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.



Διάγραμμα 4.16: Προσρόφηση στοιχείων στον MT2 για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

4.4.3 Πείραμα Γ (μελέτη ανταγωνιστικότητας ιόντων)

Στον τρίτο και τελευταίο κύκλο πειραμάτων μελετήθηκε η ανταγωνιστική σχέση των στοιχείων όταν βρίσκονται ταυτόχρονα στο ίδιο υδατικό διάλυμα. Μελετήθηκε δηλαδή το κατά πόσο ο Zn εμποδίζει την προσρόφηση του Cu στο λιγνίτη ή αντίστοιχα αν η παρουσία του Pb ευνοεί και την προσρόφηση του Cd. Αντικείμενο παρατήρησης

αποτέλεσε για άλλη μια φορά το δείγμα MT2 με την «καλύτερη» συμπεριφορά όσον αφορά την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Η ποσότητα λιγνίτη που ζυγίστηκε εξακολούθησε να είναι ίση με 1 g και ο χρόνος ανάδευσης παρέμεινε στα 45 min (χημική ισορροπία - max προσρόφηση). Παρασκευάστηκαν επίσης δύο σύνθετα διαλύματα με ανάμειξη μετάλλων συγκέντρωσης 100 ppm από το κάθε στοιχείο. Για την παρασκευή τους χρειάστηκε να γίνουν αραιώσεις από τα αρχικά διαλύματα συγκέντρωσης 1000 ppm. Συγκεκριμένα ελήφθησαν 10 mL διαλύματος από τα 1000 ppm Cu, 10 mL διαλύματος από τα 1000 ppm Pb, 10 mL διαλύματος από τα 1000 ppm Cd και 10 mL διαλύματος από τα 1000 ppm Zn. Στη συνέχεια, τα 40 mL αναμίχθηκαν σε μία ογκομετρική φιάλη η οποία συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή των 100mL. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε δύο φορές και τα διαλύματα οδηγήθηκαν για ανάδευση σε μία μικρή και μία μεγάλη κωνική φιάλη. Συνεπώς το κάθε στοιχείο είχε τελική συγκέντρωση 100 ppm στη κάθε φιάλη.

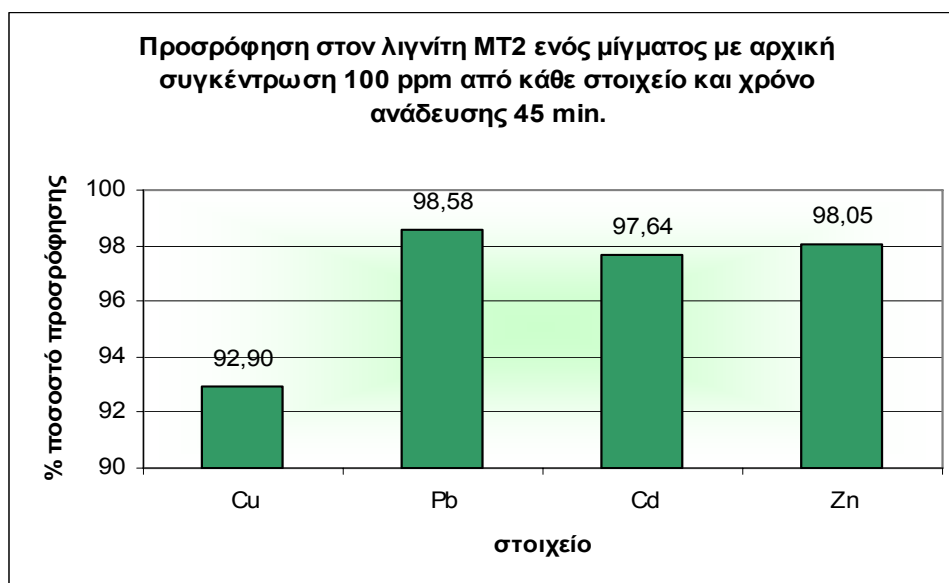
Παρακάτω ακολουθεί πίνακας στον οποίο σημειώνονται οι δύο ποσότητες λιγνίτη MT2 που ζυγίστηκαν, οι μετρηθείσες εναπομένουσες συγκεντρώσεις μετάλλου στο διάλυμα του μίγματος και ο μέσος όρος τους. Έχουν επίσης υπολογιστεί τα προσροφημένα ppm μετάλλου στο μίγμα στοιχείων (αρχικά 100ppm – μέσος όρος εναπομένουσας συγκέντρωσης) και στο καθαρό διάλυμά τους (από προηγούμενα πειράματα με τον MT2, 45 min ανάδευσης και 100 ppm μετάλλου απουσία άλλων μετάλλων). Τους πίνακες συνοδεύουν τα αντίστοιχα διαγράμματα.

Πίνακας 4.14: Προσρόφηση μίγματος συγκέντρωσης 100 ppm από κάθε στοιχείο.

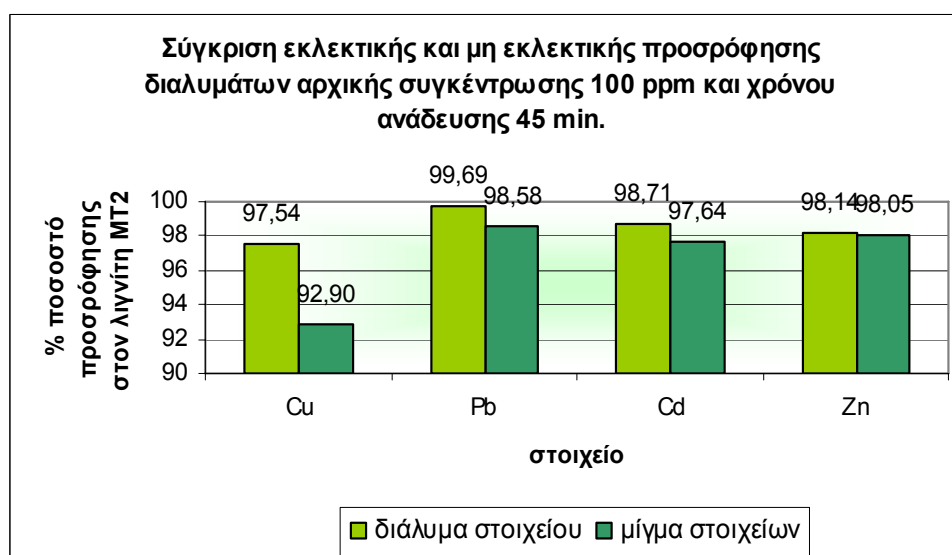
α/α	Χρόνος ανάδευσης	Μάζα MT2 σε g	Εναπομείναντα ppm στοιχείου			
			Cu	Pb	Cd	Zn
1	45'	1,0036	6,6	1,3	2,4	1,9
2	45'	1,0018	7,6	1,5	2,4	1,9
		μέσος όρος	7,1	1,4	2,4	1,9

Πίνακας 4.15: Σύγκριση εκλεκτικής και μη εκλεκτικής προσρόφησης μετάλλων στον MT2.

Στοιχεία	Προσροφημένα ppm			
	Cu	Pb	Cd	Zn
Μίγμα στοιχείων	92,90	98,58	97,64	98,05
Διάλυμα στοιχείου	97,54	99,69	98,71	98,14



Διάγραμμα 4.17: Προσρόφηση μίγματος μετάλλων στο MT2.



Διάγραμμα 4.18: Σύγκριση προσρόφησης μετάλλων από διάλυμα ενός στοιχείου και από διάλυμα μίγματος στοιχείων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο τελευταίο αυτό κεφάλαιο της Διπλωματικής Εργασίας καταγράφονται όλες οι παρατηρήσεις και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων. Για την διευκόλυνση του αναγνώστη, τα σχόλια έχουν αριθμηθεί και ομαδοποιηθεί για κάθε πείραμα ξεχωριστά.

Πείραμα Α (προσρόφηση συναρτήσεως χρόνου)

1. Η ανάδευση των εδαφικών διαλυμάτων στις μικρές κωνικές φιάλες είχε καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την δέσμευση των ιόντων στην επιφάνεια των στερεών δειγμάτων. Αυτό μεταφράζεται σαν μικρότερος χρόνος αντίδρασης, άμεση συνέπεια του μικρότερου χώρου αντίδρασης.
2. Μετά τα 10 έως 15 min επέρχεται χημική ισορροπία και πλέον οι λιγνίτες μοιάζουν να μην προσροφούν άλλα ιόντα. Αυτό ισχύει και για τους τέσσερις λιγνίτες.
3. Ο λιγνίτης **MT2** έχει την καλύτερη προσροφητική ικανότητα και από τα τέσσερα δείγματα. Ακολουθούν οι λιγνίτες **TH2** και **TH7** με παρόμοια συμπεριφορά και τελευταίος έρχεται ο **MT8**, με την μικρότερη προσροφητική ικανότητα. Η σειρά αυτή παρατηρήθηκε και στα τέσσερα στοιχεία Cu, Pb, Cd, Zn. Σύμφωνα με την παράγραφο 3.2.2, τα ενεργά κέντρα των χουμικών και φουλβικών οξέων είναι αυτά που ευθύνονται για την προσροφητική ικανότητα ενός οργανικού δείγματος. Επομένως, όσο αυξάνει το ποσοστό του δείγματος σε χουμικά και φουλβικά οξέα, τόσο μεγαλύτερη και η δέσμευση μεταλλικών ιόντων. Στον Πίνακα 4.4 του προηγούμενου κεφαλαίου, το **32,35% του MT2 είναι χουμικά και φουλβικά οξέα**, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό τους στον **MT8 είναι μόνο 2,78%**, γεγονός που επιβεβαιώνει την καλύτερη συμπεριφορά του πρώτου λιγνίτη. Επιπλέον, ενώ η οργανική ουσία του MT2 συνιστάται κατά 55,94% από χουμικά – φουλβικά οξέα, η αντίστοιχη οργανική ουσία του MT8 συνιστάται μόνο κατά 7,21%.
4. Σύμφωνα με την θεωρία των προηγούμενων κεφαλαίων, η ανόργανη ύλη που υπάρχει στην τέφρα των λιγνιτών μπορεί να παίξει τον δικό της σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα. Τα

ορυκτά που μπορούν να δεσμεύσουν τέτοιους ρυπαντές είναι τα αργιλικά και τα ένυδρα οξείδια Al, Fe, Mn. Στον Πίνακα 4.3, που δείχνει την σύσταση της τέφρας χαμηλής θερμοκρασίας, φαίνεται ότι απουσιάζουν παντελώς τα ένυδρα οξείδια από τις τέφρες και των τεσσάρων δειγμάτων λιγνίτη. Επομένως, μπορεί να αξιολογηθεί μόνο η παρουσία των αργιλικών ορυκτών και ιδιαιτέρως του **καολινίτη** και του **μοσχοβίτη / ιλλίτη**. Στον ίδιο πίνακα, το ποσοστό του **MT2** σε αυτά τα ορυκτά συγκεκριμένα είναι περίπου **57% επί της συνολικής του τέφρας**, ενώ τα αντίστοιχο ποσοστό στον **MT8** αγγίζει το **87% επί της συνολικής του τέφρας**. Αν ο καολινίτης και ο ιλλίτης-μοσχοβίτης προσροφούσαν, τότε θεωρητικά ο MT8 θα έπρεπε να έδινε πολύ καλύτερα αποτελέσματα. Τα πειράματα όμως έδειξαν ότι ο MT8 ήταν ο «χειρότερος» λιγνίτης, αφού προσρόφησε και τα τέσσερα στοιχεία στον μικρότερο βαθμό από όλα τα υπόλοιπα δείγματα. Αυτή η παρατήρηση καλύπτει τελικά και τους τέσσερις λιγνίτες και οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της ανόργανης ύλης και της προσρόφησης. Φαίνεται δηλαδή ότι η **τέφρα δεν συμμετέχει στους μηχανισμούς προσρόφησης** και τα όποια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν οφείλονταν καθαρά στην οργανική ύλη και το περιεχόμενό της σε χουμικά και φουλβικά οξέα. Ενδεχομένως λοιπόν, αυτό το σημείο να χρειαστεί κάποια επιπλέον διερεύνηση με περισσότερα πειράματα, σε περισσότερα δείγματα ελληνικών λιγνιτών.

5. Και οι τέσσερις λιγνίτες εμφανίζουν την ίδια σειρά προτίμησης στη συγκράτηση ιόντων μετάλλου. Από τις μετρήσεις προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο **Pb** προσροφάται περισσότερο, ενώ ακολουθούν το **Cd**, ο **Cu** και τέλος ο **Zn**. Η σειρά προτίμησης δεν φαίνεται να σχετίζεται με την σύσταση της οργανικής ύλης, αφού όπως επισημάνθηκε στην αρχή η σειρά αυτή ήταν ακριβώς η ίδια και για τους τέσσερις λιγνίτες. Το πιθανότερο λοιπόν είναι η εκλεκτικότητα να σχετίζεται με την τιμή του pH των εδαφικών διαλυμάτων. Η παράμετρος όμως του pH δεν αποτέλεσε αντικείμενο της συγκεκριμένης μελέτης. Ενδεικτικά μόνο, μετρήθηκε η τιμή του σε 8 τυχαία δείγματα εδαφικών διαλυμάτων των τεσσάρων στοιχείων και ήταν της τάξεως του 4,5-5. Αν η τιμή αυτή χαρακτηρίζει όντως το συνολικό φαινόμενο, τότε το μόνο που μπορεί να σχολιαστεί στην προκειμένη περίπτωση είναι η μικρή δέσμευση του Zn, η οποία δικαιολογείται από τις όξινες συνθήκες του πειράματος. Εξάλλου, στην παράγραφο 3.10.4 τονίζεται ότι ο ψευδάργυρος προσροφάται καλύτερα σε αλκαλικές τιμές pH.

Πείραμα Β (μελέτη MT2 για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις)

1. Για μικρές αρχικές συγκεντρώσεις, από 10 ppm έως 100 ppm, δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη μεταβολή στην προσρόφηση ιόντων από τον **MT2**. Λαμβάνοντας δε υπόψη το στατιστικό λάθος των μετρήσεων, τα ποσοστά προσρόφησης 97,6% (Cu), 99,5% (Pb), 97,5% (Cd) και 96% (Zn) ισοδυναμούν τελικά με ένα ποσοστό προσρόφησης της τάξεως του 100%. Για αρχικές συγκεντρώσεις ιόντων δηλαδή **κάτω των 100 ppm, η προσρόφηση είναι τέλεια**. Μόνο όταν το υδατικό διάλυμα έχει αρχική συγκέντρωση 1000 ppm, η ικανότητα προσρόφησης μειώνεται στο μισό (~45%) για τα στοιχεία Cu-Cd, πέφτει σχεδόν κατακόρυφα για τον Zn (~11%) και δεν επηρεάζεται καθόλου για τον Pb (~ 98%).
2. Για μικρές συγκεντρώσεις από 10 ppm έως 100 ppm, ο **MT2** δεν δείχνει κάποια ιδιαίτερη προτίμηση στο ιόν. Δηλαδή για την ίδια αρχική συγκέντρωση των 100 ppm, ο MT2 προσροφά εξίσου καλά και τα τέσσερα στοιχεία. Μόνο όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του ιόντος σε 1000 ppm, ο MT2 δείχνει να προσροφά περισσότερο τον Pb, μετά το Cd, μετά τον Cu και τέλος τον Zn.
3. Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η ‘ιδανική’ αρχική συγκέντρωση διαλύματος είναι της τάξεως των **100 ppm**. Σε τέτοιες συγκεντρώσεις ρυπαντών, ο **MT2** επιδεικνύει τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα.

Πείραμα Γ (ανταγωνιστικά ιόντα, μίγμα στοιχείων)

1. Σαφώς η δέσμευση των μετάλλων μειώνεται λόγω της παρουσίας των υπολοίπων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα. Τα τέσσερα στοιχεία συγκρατούνται λιγότερο στο μίγμα, από ότι στο καθαρό διάλυμά τους. Δεδομένου όμως του στατιστικού λάθους των μετρήσεων, τελικά μόνο ο Cu φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία των άλλων ιόντων. Τόσο ο Pb, όσο και το Cd με τον Zn, εξακολουθούν να προσροφώνται πλήρως σε ποσοστό της τάξεως του 100%. Σχετικά λοιπόν με τον χαλκό, θα μπορούσε να φανεί χρήσιμη η παρατήρηση της παραγράφου 3.10.1, όπου το συγκεκριμένο στοιχείο φαίνεται να δεσμεύεται μεν από την οργανική ύλη, αλλά ένα σημαντικό ποσοστό του να «προτιμάει» την ειδική προσρόφηση στο πλέγμα των αργιλικών ορυκτών. Αν τα αργιλικά ορυκτά τελικά δεν συμμετέχουν στην προσρόφηση ιόντων και συνεπώς ούτε στην δέσμευση του Cu, τότε είναι

πιθανό όταν το συγκεκριμένο στοιχείο προσπαθήσει να προσκολληθεί στα ενεργά κέντρα της οργανικής ύλης, τα περισσότερα από αυτά να έχουν ήδη καταληφθεί από τα ανταγωνιστικά ιόντα Pb, Cd και Zn. Σαν τελευταία παρατήρηση, επισημαίνεται ότι ο Cu είναι ένα στοιχείο που μπορεί να υφίσταται στο διάλυμα με μορφή είτε μονοσθενών είτε δισθενών ιόντων. Το σθένος όμως μπορεί να επηρεάζει τελικά την συμπεριφορά του απέναντι στα άλλα μεταλλοϊόντα και να δικαιολογεί επομένως την μικρότερη δεσμευσή του.

2. Στο Πείραμα Β, ο **MT2** δέσμευσε 97,54 ppm Cu από αρχικό διάλυμα 100 ppm σε χρόνο ανάδευσης 45 min. Στο Πείραμα αυτό προέκυψε ότι ο δείγμα έχει τέτοια χωρητική ικανότητα, ώστε μπορεί να συγκρατήσει ταυτόχρονα 92,90 ppm **Cu** + 98,58 ppm **Pb** + 97,64 ppm **Cd** + 98,08 ppm **Zn** = **387,2 ppm** ιόντων, στον ίδιο χρόνο ανάδευσης. Αυτό σημειώνεται μόνο και μόνο για να τονιστεί η δυνατότητα που μπορούν να έχουν οι ελληνικοί λιγνίτες στην δέσμευση ρυπαντών.

Τελικό Συμπέρασμα

Το συμπέρασμα που προκύπτει από την παρούσα Διπλωματική Εργασία είναι ότι οι συγκεκριμένοι **ελληνικοί λιγνίτες ΜΠΟΡΟΥΝ να δώσουν την απάντηση** στο πρόβλημα της απομάκρυνσης βαρέων και εν δυνάμει τοξικών μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα. Προτείνεται ωστόσο μία εκτενέστερη μελέτη τόσο των ίδιων, όσο και άλλων δειγμάτων ελληνικών λιγνιτών, προκειμένου να προσδιοριστούν όλα τα σημεία - κλειδιά στην συμπεριφορά τους (pH, ιοντοεναλλακτική ικανότητα) και να διαπιστωθεί τελικά αν διαδραματίζει κάποιο ρόλο στην προσρόφηση η ανόργανη ύλη της τέφρας τους και πόσο σημαντικός είναι αυτός.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**Ελληνική Βιβλιογραφία**

1. Αγιουτάντης, Ζ.Γ. και Σ.Π. Μερτίκας, (2003). *Ένας πρακτικός οδηγός για τη Συγγραφή Τεχνικών Κειμένων*, Εκδόσεις ΙΩΝ, Αθήνα.
2. Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρος Λαρούς Μπριτάννικα (1981).
3. Θεοδωρίκας, Στέργιος Σ. (2000). *Γεωχημεία*, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
4. Κανάκη, Α., Κατσιμίχα, Δ., Μπούμπα, Κ. και Χ. Παπαντώνη (2003). *Εξωηλεκτρικές χρήσεις γαιανθράκων με έμφαση στην προσρόφηση τοξικών αερίων, τους βιολογικούς καθαρισμούς, τους γεωτρητικούς πολφούς και τα εδαφοβελτιωτικά*, Προπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
5. Παπανικολάου, Κ. (2003). *Κοιτασματολογία Ενεργειακών Πόρων*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
6. Πατσιούρα, Α. (2004). *Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με χρήση Ελληνικών λιγνιτών*, Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
7. Πεردικάτσης, Β. (2005). *Αναλυτική περιβαλλοντική Γεωχημεία*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Διεθνής Βιβλιογραφία

8. Abd-Elfattah, A. and Wada, K. (1981). *J. Soil Sci.* 32, 271.
9. Adriano, D.C. (1986). *Trace Elements in the terrestrial environment*. Springer-Verlag, New York.
10. Allen, S., Whitten, L., Murray, M., Duggan, O. and P. Brown (Ireland, USA, 1997). *The adsorption of pollutants by peat, lignite and activated chars*, Journal of Chemical

Technology and Biotechnology Vol.68, p.442-452.

11. Alloway, B.J. (1995). *Heavy metals in soils*, Halsted Press, New York.
12. Alloway, B.J., Tills, A.R. and Morgan, H. (1985). Trace Substances in Environmental Health 18, 187-201.
13. Arpa, C., Basyilmaz, E., Bektas, S., Genc, O. and Y. Yurum (Turkey, 2000). *Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water*, Fuel Processing Technology Vol.68, p.111-120.
14. Archer, F.C. (1963). J. Soil Sci. Vol.14, 144-148.
15. Baker, D.E. (1974). Fed. Proc. Am. Soc. Exp. Biol. 33, 1188-1193.
16. Baker, D.E. (1973). Soil Sci. Soc. Am. Proc. 37, 537-541.
17. Baker, D.E. and Amacher, M.C. (1981). *The Development and Interpretation of a Diagnostic Soil Testing Program*, The Pennsylvania State Univ. Exp. Sta. Bul. 826.
18. Berrow, M.L. and Mitchell, R.L., Trans. Roy. Soc. Edin., 71 (180), 103-121.
19. Berrow, J.L., and Mitchell, R.L., Trans. Roy. Soc. Edin., 82 (991), 195-209.
20. Bingham, F.F., Page, A.L. and Sims, J.R. (1965). Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 28, 351.
21. Bolt, G.H. and Bruggenwert, M.G.M. (1976). *Soil Chemistry A. Basic Elements*, Elsevier, Amsterdam.
22. Bradford, G.R., Page, A.L., Lund, L.G. and Olmstead, W., J. (1975). Environ. Qual. Vol. 4, 123-127.
23. Bradley, R.I., Rudeforth, C.C. and Wilkins, C. (1978). J. Soil Sci., 29, 258-270.
24. Brown, P., Gill, S. and S. Allen (USA, Ireland, 2000). *Metal removal from wastewater using peat*, Water Research Vol.34, No.16, p.3907-3916.

- 25.** Buffle, J. (1984). *Natural organic matter and metal-organic interactions in aquatic systems*. In: Siegel, H., *Metal Ions in Biological Systems*. pp. 165-221, Dekker, New York.
- 26.** Buffle, J. and W. Stumm, (1994). *General chemistry of aquatic systems*. In: Buffle J. and R.R. DeVitre, eds., *Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems*. pp. 1-42. CRC Press, Boca Raton, FL.
- 27.** Bunzl, K., Schmidt, W. and B. Sansoni (1976). *Kinetics of ion exchange in soil organic matter. IV. Adsorption and desorption of Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} and Ca^{+2} by peat*, Journal of Soil Science Vol.27, p.32-41.
- 28.** Cavallaro, N. and McBride, M.B. (1978). Soil Sci. Soc. Am. J. 42, 550-556.
- 29.** Chang, F.H. and Broadbent, F.E. (1982). J. Environ. Qual. 11, 1-4.
- 30.** Choy, K. and G. McKay (China, 2005). *Sorption of metal ions from aqueous solution using bone char*, Environmental International Vol.31, p.845-854.
- 31.** Crist, R., Martin, J., Chonko, J. and D. Crist (1996). *Uptake of metals on peat moss: an ion exchange process*, Environmental Science and Technology Vol.30, p.2456-2461.
- 32.** Christensen, T.H. (1984). Water, Air & Soil Pollution 21, 105-114.
- 33.** Christensen, T.J. (1987). Water, Air & Soil Pollution 34, 305-314.
- 34.** Colbourn, P. and Thornton, I. (1978). J. Soil Sci., 29, 513-526.
- 35.** Cottenie, A. and Kiekens, L. (1972). *in Potassium in Soil*, proc. 9th IPI Colloq. Landshut, 91.
- 36.** Cowan, C.E., Zachara, J.M. and Resch, C.T. (1991). Environ. Sci. Technol. 25, 437-446.
- 37.** Davies, B.E. (1983). Geoderma 29, 67-75.

38. Davis, R.D., Carlton-Smith, C.H., Stark, J.H. and Cambell, J.A. (1988). Environ. Pollut., 49, 99-115.
39. Demumbrum, L.E. and Jackson, M.L. (1956). Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20, 334.
40. Dragun, J. Baker, D.E. (1980). Soil Sci. Soc. Am. J. 46, 921-925.
41. Dragun, J. (1988). *The Soil Chemistry of Hazardous Materials*. Hazardous Materials Control Research Institute, Silver Spring, M.D.
42. Elgabaly, M.M. (1950). Soil Sci. 85, 319.
43. Ellis, B.G. and Knezek, B.D., in *Micronutrients in Agriculture*. eds. Mortvedt, J.J., Giordano, P.M. and Lindsay, W.L. (1972). Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, 59-78.
44. Farrah, H. and Pickering, W.F. (1977). Aust. J. Chem. 30, 1417.
45. Farrar, H. and Pickering, W.F. (1977). Water, Air & Soil Pollution 8, 189-197.
46. Fergusson, Jack E. (1990). *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Pergamon Press, New Zealand.
47. Friedland, A.J., Johnson, A.H. and Siccama, T.G. (1984)., Water, Air and Soil Polut., 21, 161-170.
48. Garcia-Miragaya, J. (1984). Soil Sci., 138, 147-152.
49. Garcia-Miragaya, J. and Page, A.L. (1978). Water, Air & Soil Pollution 8, 289-299.
50. Ganze, C.W., Wahlstrom, J.S. and Turner, D.C. (1987). Water Sci. Technol., 19, 19-26.
51. Gerritse, R.G. and Van Driel, W. (1984). J. Environ. Qual. 13, 197-204.
52. Ghosh, K., Chattopadhyay A. and C. Varadachari, *Soil Sci.*, 135 (1983) 193-196.

53. Gregson, S.K. and Alloway, B.J. (1984). *J. Soil Sci.*, 35, 55-61.
54. Griffin, R.A. and Shimp, N.F. (1976). *Environ. Sci. Technol.* 10, 1256.
55. Gupta, U.C. (1979). *Copper in the Environment. Part I: Ecological Cycling*, ed. Nriagu, J.O. John Wiley, New York, 255-288.
56. Harter, R.D. (1986). *Adsorption Phenomena*. Van Nostrand Reinhold, New York.
57. Harter, R.D. (1979). *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 679-683.
58. Harter, R.D. (1979). *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 943.
59. Hildebrand, E.E. and Blum, W.E. (1975). *Zeitschrift fur Pflanzen und Bodenkunde*, 3, 279-294.
60. Ho, Y. and G. McKay (Hong Kong, 2000). *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat*, *Water Research* Vol.34, No.3, p.735-742.
61. Hooghiemstra-Tielbeek, M., Keizer, M.G. and de Haan, F.A.M. (1983). *Neth. J. Agric. Sci.*, 31, 189-199.
62. Horsfall, M., Abia, A. and A. Spiff (Nigeria, 2006). *Kinetic studies on the adsorption of Cd^{+2} , Cu^{+2} and Zn^{+2} ions from aqueous solutions by cassava tuber bark waste*, *Bioresource Technology* Vol.97, p.283-291.
63. James, R.O. and Barrow, N.J. (1981). *Copper in Soils and Plants*, eds. Loneragan, J.F., Robson, A.D. and Graham, R.D., Academic Press, New York, 47-68.
64. Jarvis, S.C., and Jones, L.H.P. (1980). *J. Soil Sci.* 31, 469-479.
65. Jochova, M., Puncochar, M., Horacek, J., Stamberg, K. and D. Vopalka (2004). *Removal of heavy metals from water by lignite-based sorbents*, *Fuel* xx, xxx-xxx.
66. Jurinak, J.J. and Bauer, N. (1956). *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 20, 446.
67. Kabata-Pendias, A. (1972). *Roczniki Gleboznawcze*, 43, 3-14.

- 68.** Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1992). *Trace Elements in Soils and Plants*. 2nd Ed. Lewis Publ. Inc. Boca Raton, Florida.
- 69.** Karabulat, S., Karabakan, A., Denizli, A. and Y.Yurum (Turkey, 2000). *Batch removal of Copper (II) and Zinc (II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals*, Separation and Purification Technology Vol.18, p.177-184.
- 70.** Karczewska, A., Chodak, T. and J. Kaszubkiewicz (Poland, 1996). *The suitability of brown coal as a sorbent for heavy metals in polluted soils*, Applied Geochemistry Vol.11, p.343-346.
- 71.** Khan, D.E. and Franfland, B. (1984). Environ. Pollut. (A), 33, 63-74.
- 72.** Kiekens, L. (1975). Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent 40, 1481.
- 73.** Kiekens, L. (1980). *Adsorptieverschijnselen van zware metalen in gronden*. Doctoral Thesis, Gent.
- 74.** Kiekens, L. (1986). Academiae Analecta 48, 45.
- 75.** Kiekens, L. (1983). In: *Utilization of sewage sludge on land: rates of application and long term effects of metals*. pp. 126-134. Proceedings of a seminar held in Uppsala June 7-9,.
- 76.** Korte, H.E., Skopp, J., Fuller, W.H., Niebla, E.E. and Alesh, B.A. (1976). Soil Sci., 122, 350-359.
- 77.** Kuo, S. and Baker, A.S. (1980). Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 969-974.
- 78.** Leckie, J.O. and Davies, J.A. III (1979). *Copper in the Environment. Part I: Ecological Cycling*, ed. Nriagu, J.O., John Wiley, New York, 89-121.
- 79.** Levi-Minzi, R., Soldatini, G.FD. and Riffaldi, R. (1976). J. Soil Sci. 27, 10-15.
- 80.** Lindsay, W.L. (1979). *Chemical Equilibria in Soils*, John Wiley & Sons, New York.
- 81.** Lindsay, W.L. (1972). Adv. Agron. 24, 147.

- 82.** Lounamaa, J. (1956). Ann. Bot. Soc. Vanama, 29, 1-196.
- 83.** Machida, M., Yamazaki, R., Aikawa, M. and H. Tatsumoto (Japan, 2005). *Role of minerals in carbonaceous adsorbents for removal of Pb(II) ions from aqueous solution*, Separation and Purification Technology xx, xxx-xxx.
- 84.** Malterer, T., McCarthy, B. and R. Adams (1996). *Use of peat in waste treatment*, Mining Engineering Vol.48, p.53-56.
- 85.** Mantoura, R.F.C., Dickson A. and J.P. Riley (1978). Estuarine and Coastal Marine Sci., 6, 387-408.
- 86.** Marshall, C.E. (1964). *The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils. Volume I: Soil Materials*, John Wiley, New York.
- 87.** Mattigod, S.C. and Sposito, G. (1977). Soil Sci. Soc. Am. J. 41, 1092-1097.
- 88.** McBride, M.B. and Blasiak, J. (1979). J. Soil Sci. Soc. Am. J. 43, 866.
- 89.** McBride, M.B. (1981). In: *Copper in Soils and Plants*, Loneragan, J.F., Robson, A.D. and Graham, R.D., eds. Academic Press, New York, 25-45.
- 90.** McGarth, S.P. (1984). J. Agric. Sci. (Camb.), 103, 25-35.
- 91.** McLaren, R.G. and Crawford, D.V. (1973). Soil Sci. 24, 443-452.
- 92.** Merry, R.J., Tiller, K.G. and Alston, A.M. (1983). Austr. J. Soil Sci., 21, 549-561.
- 93.** Misra, S.G. and Tiwari, R.C. (1966). Soil Sci. 101, 465.
- 94.** Mortensen, J.L., In: Black, C.A et al. (1965). *Methods of soil analysis, Part 2: Chemical and micro-biological properties*, American Society of agronomy, Madison, U.S.A., pp.1140-1408.
- 95.** Naidu, R., Bolan, N.S., Kookana, R.S. and Tiller, K.G. (1994). European J. Soil Sci..

- 96.** Pickering, W., In: John Wiley (1980), *Cadmium in the Environment. Part 1 Ecological Cycling*, ed. Nriagu, J.O., New York, 365-397.
- 97.** Pickering, W.F., In: John Wiley (1979), *Copper in the Environment. Part I: Ecological Cycling*, ed. Nriagu, J.O., New York, 217-253.
- 98.** Presant, E.W. and turner, W.M. (1965). Can. J. Soil Sci., 45, 305-310.
- 99.** Pulls, R.W. and Bohn, H.L. (1988). Soil Soc. Am. J. 52, 1289-1292.
- 100.** Randhawa, N.S. and Broadbent, F.E. (1965). *Soil Sci.* 99,362.
- 101.** Reddy, N.R. and Perkins, H.F. (1974). Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38, 229.
- 102.** Ruzicka, J. and E.H. Hansen (1981). *Flow Injection Analysis*, Wiley, New York.
- 103.** Schnitzer, M. and E.H. Hansen (1970). Soil Sci. 109 333-340.
- 104.** Schnitzer, M. and S.I.M. Skinner (1966). Soil Sci., 102 361-365.
- 105.** Schnitzer, M. and S.I.M. Skinner (1967). Soil Sci., 103 247-252.
- 106.** Sekar, M., Sakthi, V. and S. Rengaraj (India, China, 2004). *Kinetics and equilibrium adsorption study of Pb(II) onto activated carbon prepared from coconut shell*, Journal of Colloid and Interface Science Vol.279, p.307-313.
- 107.** Shaphiro, J. (1964). J. Am. Wat. Works Assoc. 1062-1082.
- 108.** Shuman, L.M. (1975). Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 39, 454.
- 109.** Sidle, R.C. and Kardos, L.T. (1977). J. Environ. Qual. 6, 313-317.
- 110.** Siegel, Frederic R. (2002). *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*, Springer, New York.

- 111.** Singh, B., Madhusudhanan, S., Dubey, V., Nath, R. and N. Rao (India, 1996). *Active carbon for removal of toxic chemicals from contaminated water*, Carbon Vol.34, No.3, p.327-330.
- 112.** Sinha, M.K., Dhillon, S.K., Pundeer, G.S., Randhawa, N.S. and Dhillon, K.S. (1975). *Geoderma* 13, 349.
- 113.** Shorrocks, V.M. and Alloway B.J. (1987). *Copper in Plant, Animal and Human Nutrition*, Copper Development Assn., Potters Bar.
- 114.** Shuman, L.M. (1979). *Soil Sci.* 127, 10-17.
- 115.** Skeggs, L.T. (1957). *Am J. Clin. Pathol.* 28 311.
- 116.** Sparks, Donald L. (1995). *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, San Diego.
- 117.** Stevenson, F.J. and Fitch, A. In: eds. Lonegran, J.F., Robson, A.D. and Graham, R.D. (1981). *Copper in soils and plants*, Academic Press, New York, 69-95.
- 118.** Stevenson, F.J. (1976). *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 665-672.
- 119.** Street, J., Lindsay, W.L. and Sabey, B.R. (1977). *J. Environ. Qual.* 6, 72-77.
- 120.** Sumner, Malcolm E. (2000). *Handbook of Soil Science*, CRC Press, New York.
- 121.** Swaine, D.J and F. Goodarzi (1995). *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*, Kluwer Acad. P. G., Dordrecht.
- 122.** Swaine, D.J. and Mitchell, R.L. (1960). *J. Soil Sci.*, 11, 347-368.
- 123.** Takamatsu, T., Kusakabe, R. and T. Yoshida (1983). *Soil Sci.* 136, 371-381.
- 124.** Tiller, K.G. and Hodgson, J.F. (1962). *Clays and Minerals* 9, 393.
- 125.** Tills, A.R. and Alloway, B.J. (1983). *Environ. Technol. Lett.*, 4, 529-534.

- 126.** Tjell, J.C., Christensen, T.H. and Bro-Rasmussen, B. (1983). *Ecotoxicology & Environ. Safety* 7, 122-140.
- 127.** Udo, E.J., Bohn, H.L. and Tucker, T.C. (1970). *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34, 405.
- 128.** Van Assche, C. and Jensen, G. (1978). *Landwirtsch. Forsch.* 34, 215.
- 129.** Vernet, J.P. (1991). *Heavy Metals in the Environment*, Elsevier, New York.
- 130.** Wada, K. and Abd-Elfattah, A. (1978). *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 24, 417.
- 131.** Wakatsuki, T., Furukawa, H. and Kawaguchi, K. (1974). *Soil Sci. Plant Nutr.* 20, 353-362.
- 132.** Wakatsuki, T., Furukawa, H. and Kawaguchi, K. (1975). *Soil Sci. Plant Nutr.* 21, 351-360.
- 133.** Way, J.T. (1950). *J. Roy. Agr. Soc. Eng.* 11, 313.
- 134.** Wright, J.L., Levick, R. and Atkinson, H.J. (1955). *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 19, 340-344.
- 135.** Zimdahl, R.L. and Skogerboe, R.K. (1977). *Environ. Sci. Technol.*, 11, 1202-1207.