



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ  
ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΧΑΛΚΟ ΣΕ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ**

**ΝΙΚΟΛΑΚΑΚΗΣ ΘΩΜΑΣ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**Δρ. ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)**

**Δρ. ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ**

**Δρ. ΓΚΕΚΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ**

**ΧΑΝΙΑ**

**ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2007**

### *Ευχαριστίες*

Για την διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή Νικολαΐδη Νικόλαο για την πολύτιμη βοήθειά του, αλλά και για την κατανόηση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όταν χρειάστηκε να καταταγώ στον στρατό αλλά και κατά την διάρκεια της θητείας μου.

Ευχαριστώ θερμά τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής καθηγητές Γιδαράκο Ευάγγελο και Γκέκα Βασίλειο για την αξιολόγησή της.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω επίσης στην Περουλάκη Ελπίδα για την πολύτιμη βοήθειά της καθώς και για την άψογη συνεργασία την οποία είχαμε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής. Ευχαριστώ επίσης το λοιπό προσωπικό του εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών για την στήριξη και την παρέα τους τις περιόδους που βρισκόμουν στα Χανιά.

Επίσης, ευχαριστώ τους γονείς μου για την οικονομική υποστήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου βοηθώντας με να σπουδάσω ένα αντικείμενο που πάντα με ενδιέφερε. Με αυτό τον τρόπο μου έδωσαν την δυνατότητα να μπορέσω ως Μηχανικός Περιβάλλοντος να συνεισφέρω όσο μπορώ στην προσπάθεια για ελάττωση της ρυπογόνου ανθρωπογενούς επίδρασης στο φυσικό περιβάλλον.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους καθηγητές κ. Νικολαΐδη, Συνολάκη και Καλογεράκη για την πολύτιμη βοήθειά τους όσων αφορά την συνέχιση των σπουδών μου στο εξωτερικό.

### **ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ</b>   | <b>15</b> |
| <b>2. ΧΑΛΚΟΣ</b>  | <b>21</b> |
| 2.1. ΓΕΝΙΚΑ   | 21        |
| 2.2. Ο ΧΑΛΚΟΣ ΣΤΟ ΠΕΡΑΣΜΑ ΤΩΝ ΑΙΩΝΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ  | 24        |
| 2.3. ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ  | 29        |
| 2.4. ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑ  | 33        |
| 2.5. ΟΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ   | 34        |
| 2.6. ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ   | 35        |
| <b>3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΕΔΑΦΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ</b> | <b>37</b> |
| 3.1. ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΔΑΦΩΝ (SPECIATION)   | 37        |
| 3.2. ΕΔΑΦΙΚΟΙ ΟΡΙΖΟΝΤΕΣ   | 41        |
| 3.3. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ-ΤΑ ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ  | 42        |
| 3.4. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΤΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ  | 46        |
| 3.4.1. Συμπλοκοποίηση Διαλυτών Μετάλλων   | 53        |
| 3.4.2. Προσρόφηση/Επιφανειακή συμπλοκοποίηση  | 56        |
| 3.4.3. Ανταλλαγή ιόντων   | 65        |
| 3.4.4. Καθίζηση/Διαλυτοποίηση   | 67        |
| 3.4.5. Οξειδωση/Αναγωγή   | 70        |
| 3.4.6. Διάχυση  | 74        |
| <b>4. Ο ΧΑΛΚΟΣ ΣΤΑ ΕΔΑΦΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ</b>  | <b>77</b> |
| 4.1. ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΑ ΕΔΑΦΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ (SPECIATION)   | 77        |
| 4.2. ΚΑΘΙΖΗΣΗ/ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ   | 86        |
| 4.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ-ΕΚΡΟΦΗΣΗ  | 83        |
| <b>5. ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ</b>  | <b>87</b> |
| 5.1. ΜΟΝΤΕΛΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ   | 87        |
| 5.1.1. Γενικά για τα μοντέλα χημικής ισορροπίας   | 87        |
| 5.1.2. Επιφανειακή συμπλοκοποίηση και προσρόφηση στα μοντέλα χημικής ισορροπίας                               | 88        |

|  |                              |
|--|------------------------------|
| 5.1.2.1. Μοντέλα προσρόφησης σε σταθερό pH (Εμπειρικά μοντέλα)                                     | 88                           |
| 5.1.2.1.1. Γραμμική ισόθερμη   | 90                           |
| 5.1.2.1.2. Ισόθερμη Langmuir   | 90                           |
| 5.1.2.1.3. Ισόθερμη Freunlich  | 91                           |
| 5.1.2.1.4. Μοντέλο ανταλλαγής ιόντων   | 92                           |
| 5.1.2.2. Μοντέλα προσρόφησης σε μεταβλητό pH (Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης)                | 94                           |
| 5.1.2.2.1. Μοντέλο σταθερής κωρητικότητας (CCM)  | 96                           |
| 5.1.2.2.2. Μοντέλο διάχυτης στοιβάδας (DLM)  | 99                           |
| 5.1.2.2.3. Μοντέλο τριπλής στοιβάδας (TLM)   | 101                          |
| 5.1.2.2.4. Περιορισμοί στην εφαρμογή μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης                         | 104                          |
| 5.1.3. Καθίζηση και διαλύτοποίηση στα μοντέλα χημικής ισορροπίας                                   | 105                          |
| 5.1.4. Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στα μοντέλα χημικής ισορροπίας                                   | 105                          |
| 5.2. ΤΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ MINEQL+.   | 106                          |
| 5.2.1. Γενικά για το MINEQL+.  | 106                          |
| 5.2.2. Μια γενική επισκόπηση του τρόπου λειτουργίας των υπολογιστικών μοντέλων χημικής ισορροπίας. | 107                          |
| 5.2.3. Μοντελοποίηση στο MINEQL+.  | 111                          |
| 5.2.3.1. Επιλογή χημικών συστατικών  | 112                          |
| 5.2.3.2. Δημιουργία χημικών ειδών.   | 115                          |
| 5.2.3.3. Δήλωση ολικών συγκεντρώσεων των συστατικών  | 119                          |
| 5.2.3.3.1. Το pH στο MINEQL+.  | 119                          |
| 5.2.3.4. Υπολογιστική διαδικασία   | 119                          |
| 5.2.3.4.1. Διορθώσεις ιοντικής ισχύος.   | 120                          |
| 5.2.3.4.2. Διορθώσεις θερμοκρασίας.  | 122                          |
| 5.2.3.4.3. Επιλογή μοντέλου επιφ. συμπλοκοποίησης  | 123                          |
| 5.2.3.4.4. Η υπολογιστική μηχανή του MINEQL+.  | 124                          |
| 5.2.3.4.4.1. Εξισώσεις χημικής ισορροπίας-Αριθμητική σύγκλιση                                      | 124                          |
| 5.2.3.4.4.2. Η μέθοδος Newton-Raphson  | 126                          |
| 5.2.3.4.5. Καθορισμός κριτηρίων σύγκλισης στο MINEQL+.   | 127                          |
| 5.2.3.4.6. Επιλογή πολλαπλών λειτουργιών.  | 128                          |
| 5.2.3.5. Εξαγωγή δεδομένων εξόδου  | 129                          |
| 5.2.3.5.1. Το αντικείμενο βάσης δεδομένων του MINEQL+.<br>(MINEQL Data Object)                     | 129                          |
| 5.2.3.5.2. Εξαγωγή υπολογισμένων συγκεντρώσεων.  | 130                          |
| 5.2.3.5.3. Δημιουργία γραφημάτων.  | 131                          |
| 5.3. ΜΟΝΤΕΛΑ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ.   | 131                          |
| 5.3.1. Συμμεταφορά πολλών συστατικών.  | 132                          |
| 5.4. ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ HM-1D.  | 133                          |
| 5.4.1. Γενικά.   | Error! Bookmark not defined. |
| 5.4.2. Το κύριο πρόγραμμα και οι υπορουτίνες του.  | 134                          |

|   |            |
|---|------------|
| 5.4.3. Η αριθμητική μέθοδος που χρησιμοποιεί το HM-1D για την προσομοίωση της μονοδιάστατης ροής. | 136        |
| 5.4.3.1. Γενικά για την μέθοδο  | 136        |
| 5.4.3.2. Μαθηματική περιγραφή της συμμεταφοράς πολλών συστατικών                                  | 137        |
| 5.4.3.3. Διακριτοποίηση της εξίσωσης συμμεταφοράς   | 141        |
| 5.4.3.4. Επίλυση του συστήματος συμμεταφοράς πολλών συστατικών                                    | 143        |
| 5.4.3.5. Συνοριακές συνθήκες  | 144        |
| 5.4.4. Η διάχυση στο HM-1D.   | 146        |
| 5.4.5. Τα αρχεία εισόδου του HM-1D.   | 147        |
| 5.4.5.1. Το αρχείο THERM.DAT.   | 147        |
| 5.4.5.2. Το αρχείο MTR1D.CONTR.   | 148        |
| 5.4.5.3. Το αρχείο UPBC.IN.   | 150        |
| 5.4.5.4. Το αρχείο MTR1D.INIT   | 150        |
| <b>6. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ</b>  | <b>152</b> |
| <b>7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ-ΛΗΨΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΤΟΥ CONNECTICUT</b>              | <b>156</b> |
| 7.1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ   | 156        |
| 7.2. ΦΥΣΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ  | 156        |
| 7.2.1. Κοκκομετρική διαβάθμιση (Grain Size Analysis)  | 157        |
| 7.2.2. Εδαφική υγρασία(Soil Moisture)   | 158        |
| 7.2.3. Ιδιότητες εδαφικού όγκου (Bulk Soil Properties)  | 158        |
| 7.2.4. Εδαφικό pH   | 160        |
| 7.2.5. Φυσικός προσδιορισμός-Αποτελέσματα   | 160        |
| 7.3. ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ  | 161        |
| 7.3.1. Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon)   | 161        |
| 7.3.2. Μέτρηση συνολικού μετάλλου (Total Metal Analysis)  | 162        |
| 7.3.2.1. Μέθοδος χώνευσης EPA 3050A (EPA Method 3050A)  | 16         |
| 7.3.2.2. Μέθοδος Hydrofluoric Acid Digestion (HF Digestion Method)                                | 163        |
| 7.3.3. Μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων (Sequential Extraction Method)                           | 163        |
| 7.3.4. Τίτλοδοτηση εδάφους (Soil Titration)   | 164        |
| 7.3.5. Χημικός χαρακτηρισμός-Αποτελέσματα   | 166        |
| 7.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΤΥΠΟΥ BATCH  | 170        |
| 7.5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΜΕ ΣΤΗΛΕΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΟΗΣ   | 171        |
| <b>8. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ</b>                              | <b>185</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>8.1. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ BATCH ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΕΚΡΦΗΣΗΣ ΜΕ ΤΟ</b>     |            |
| <b>ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ MINEQL+</b>  | <b>185</b> |
| 8.1.1. Εισαγωγικά   | 185        |
| 8.1.2. Επιλογή χημικών συστατικών                                 | 185        |
| 8.1.3. Δημιουργία χημικών ειδών                                   | 186        |
| 8.1.4. Δήλωση ολικών συγκεντρώσεων των συστατικών                 | 190        |
| 8.1.4.1. Περίπτωση αναλογίας εδάφους-διαλύματος 10%(wV)           | 190        |
| 8.1.4.2. Περίπτωση αναλογίας εδάφουςδιαλύματος 2%(w/V)            | 194        |
| 8.1.5. Υπολογισμός συγκεντρώσεων-Διαχείριση του Run Time Manager. | 195        |
| 8.1.5.1. Διορθώσεις στην θερμοκρασία.                             | 195        |
| 8.1.5.2. Διορθώσεις ιοντικής ισχύος.                              | 196        |
| 8.1.5.3. Επιλογή μοντέλου επιφανειακής μοντελοποίησης             | 196        |
| 8.1.6. Επιλογή πολλαπλών λειτουργιών                              | 198        |
| 8.1.7. Αποτελέσματα   | 199        |
| 8.1.8. Στατιστική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων                    | 202        |
| <b>8.2. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΚΟΡΕΣΤΗΣ ΖΩΝΗΣ ΜΕ ΤΟ HM-1D</b>         | <b>204</b> |
| 8.2.1. Γενικά   | 204        |
| 8.2.2. Τα αρχεία εισόδου  | 205        |
| 8.2.2.1. Το αρχείο THERM.DAT.                                     | 205        |
| 8.2.2.2. Το αρχείο MTR1D.CONTR.                                   | 207        |
| 8.2.2.3. Το αρχείο UPBC.IN.                                       | 207        |
| 8.2.2.4. Το αρχείο MTR1D.INIT.                                    | 208        |
| 8.2.3. Αποτελέσματα   | 209        |
| 8.2.4. Στατιστική αξιολόγηση αποτελεσμάτων                        | 210        |
| <b>9.ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</b>             | <b>212</b> |
| <b>9.1. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b>                                | <b>212</b> |
| 9.1.1. Συζήτηση αποτελεσμάτων μοντελοποίησης με το Minql+         | 212        |
| 9.1.2. Συζήτηση αποτελεσμάτων μοντελοποίησης με το HM-1D          | 218        |
| <b>9.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>  | <b>221</b> |
| <b>9.3. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</b>   | <b>222</b> |
| <b>10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>   | <b>224</b> |

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

|   |     |
|---|-----|
| ΕΙΚΟΝΑ 1: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟΝ ΣΥΓΧΡΟΝΟ ΚΟΣΜΟ .....  | 21  |
| ΕΙΚΟΝΑ 2: ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ. ΑΡΙΣΤΕΡΑ-ΑΖΟΥΡΙΤΗΣ, ΜΕΣΗ<br>ΜΑΛΑΧΙΤΗΣ, ΔΕΞΙΑ ΚΥΠΡΙΤΗΣ.....  | 24  |
| ΕΙΚΟΝΑ 3: ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ ΒΟΡΝΙΤΗ.....   | 24  |
| ΕΙΚΟΝΑ 4: Η ΟΜΟΡΦΙΑ ΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ .....   | 29  |
| ΕΙΚΟΝΑ 5: ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ.....   | 40  |
| ΕΙΚΟΝΑ 6: ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΤΩΝ ΣΤΟΙΒΑΔΩΝ (ΟΡΙΖΟΝΤΕΣ) ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΑΙ ΤΗΣ<br>ΚΥΡΙΑΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΠΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΖΕΙ ΤΟΥΣ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΕΔΑΦΙΚΟΥΣ<br>ΟΡΙΖΟΝΤΕΣ.....                         | 42  |
| ΕΙΚΟΝΑ 7: ΤΕΤΡΑΕΔΡΑ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ.....   | 43  |
| ΕΙΚΟΝΑ 8: ΟΚΤΑΕΔΡΑ ΤΟΥ ΑΡΓΙΛΙΟΥ.....  | 43  |
| ΕΙΚΟΝΑ 9: ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΙΠΛΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ ΓΥΡΩ ΑΠΟ ΑΡΓΙΛΙΚΟ<br>ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ.....  | 45  |
| ΕΙΚΟΝΑ 10: ΣΤΟΙΒΑΔΕΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΤΟΥ ΙΟΝΤΟΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ.....  | 54  |
| ΕΙΚΟΝΑ 11: ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ $\text{EDTA}^{4-}$ ΚΑΙ $[\text{CuEDTA}]^{2-}$ .....  | 55  |
| ΕΙΚΟΝΑ 12: ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΔΟΜΗ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΚΟΚΚΩΝ.....  | 58  |
| ΕΙΚΟΝΑ 13: ΣΤΑΔΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....   | 59  |
| ΕΙΚΟΝΑ 14: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ<br>ΚΑΙ ΝΕΡΟΥ- ΟΙ ΓΚΡΙΖΟΙ ΜΕΓΑΛΟΙ ΚΥΚΛΟΙ ΕΙΝΑΙ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΟΙ ΜΑΥΡΟΙ<br>ΚΥΚΛΟΙ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ..... | 62  |
| ΕΙΚΟΝΑ 15: : ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΠΟΥ ΜΠΟΡΟΥΝ ΝΑ ΕΜΦΑΝΙΣΤΟΥΝ<br>ΣΕ ΣΤΕΡΕΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ.....  | 64  |
| ΕΙΚΟΝΑ 16: ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΟ CCM...97   |     |
| ΕΙΚΟΝΑ 17: ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΟ DLM.100  |     |
| ΕΙΚΟΝΑ 18: ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ / ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΟ TLM..102   |     |
| ΕΙΚΟΝΑ 19: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΥ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ<br>ΑΠΟ ΤΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ MINEQL+.....   | 109 |
| ΕΙΚΟΝΑ 20: ΒΗΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΟ MINEQL+.....   | 112 |
| ΕΙΚΟΝΑ 21: ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ<br>ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΟΥ MINEQL+ (SELECT COMPONENT TOOL).....  | 114 |

|  |     |
|--|-----|
| ΕΙΚΟΝΑ 22: ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΝΕΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ<br>ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΟΥ MINEQL+ .....  | 115 |
| ΕΙΚΟΝΑ 23: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΥ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ<br>ΑΠΟ ΤΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ MINEQL+ .....   | 116 |
| ΕΙΚΟΝΑ 24: ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ<br>ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΟΥ MINEQL+ (RUN TIME<br>MANAGER).....                                 | 123 |
| ΕΙΚΟΝΑ 25: ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΠΟΥ ΑΠΑΙΤΕΙΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ<br>ΜΕΘΟΔΟΥ NEWTON-RAPHSON.....   | 125 |
| ΕΙΚΟΝΑ 26: ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΝΟΣ ΑΡΧΕΙΟΥ THERM.DAT.....  | 147 |
| ΕΙΚΟΝΑ 27: ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΝΟΣ ΑΡΧΕΙΟΥ MTR1D.CONTR.....  | 148 |
| ΕΙΚΟΝΑ 28: ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΝΟΣ ΑΡΧΕΙΟΥ UPBC.IN.....  | 150 |
| ΕΙΚΟΝΑ 29: ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΝΟΣ ΑΡΧΕΙΟΥ MTR1D.INIT.....   | 150 |
| ΕΙΚΟΝΑ 30: ΤΙΛΙΤΗΣ.....  | 153 |
| ΕΙΚΟΝΑ 31: ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΝΕΑΣ ΑΓΓΛΙΑΣ.....   | 154 |
| ΕΙΚΟΝΑ 32: ΤΥΠΙΚΟΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΤΗΝ ΝΕΑ ΑΓΓΛΙΑ.....   | 155 |
| ΕΙΚΟΝΑ 33: ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΠΟΥ ΣΤΗΘΗΚΕ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ<br>ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΟΗΣ.....                                       | 174 |
| ΕΙΚΟΝΑ 34: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΣΤΗΛΩΝ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΟΗΣ.....   | 175 |
| ΕΙΚΟΝΑ 35: ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΟΥ<br>MINEQL+ (SELECT COMPONENT TOOL).....   | 186 |
| ΕΙΚΟΝΑ 36: Ο ΠΙΝΑΚΑΣ TABLEAU ΠΟΥ ΔΗΜΙΟΥΡΓΗΘΗΚΕ ΑΠΟ ΤΟ MINEQL+<br>ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΣΑΡΩΣΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.....   | 189 |
| <u>ΕΙΚΟΝΑ 37:</u> ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΣΤΗΛΩΝ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΟΗΣ.....  | 190 |
| <u>ΕΙΚΟΝΑ 38:</u> ΟΛΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΠΟΥ ΔΗΛΩΘΗΚΑΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ<br>ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΟ MINEQL+ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ<br>ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 10%(w/V) ..... | 193 |
| <u>ΕΙΚΟΝΑ 39:</u> ΟΛΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΠΟΥ ΔΗΛΩΘΗΚΑΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ<br>ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΟ MINEQL+ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ<br>ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 2%(w/V) .....  | 195 |
| <u>ΕΙΚΟΝΑ 40:</u> ΔΙΟΡΘΩΣΕΙΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ,ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΛΟΓΗ<br>ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΟΝ RUN TIME MANGER<br>ΤΟΥ MINEQL+.....               | 197 |



|                                   |  |     |
|-----------------------------------|--|-----|
| <a href="#"><u>ΕΙΚΟΝΑ 41:</u></a> | ΔΗΛΩΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΟΥ TRIPLE LAYER MODEL ΣΤΟ<br>MINEQL+[ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 10% (w/V)]. | 198 |
| <a href="#"><u>ΕΙΚΟΝΑ 42:</u></a> | ΔΗΛΩΣΗ ΤΟΥ pH ΩΣ ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗ ΣΤΟΝ MULTIRUN<br>MANAGER.....  | 199 |
| <a href="#"><u>Εικόνα 43:</u></a> | Διαχείριση των πληροφοριών στον Output Manager.....  | 200 |
| <a href="#"><u>ΕΙΚΟΝΑ 44:</u></a> | ΤΟ ΑΡΧΕΙΟ THERM.DAT ΠΟΥ ΔΗΜΙΟΥΡΓΗΘΗΚΕ ΓΙΑ ΤΗΝ<br>ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΤΟ HM-1D.....                                | 206 |
| <a href="#"><u>ΕΙΚΟΝΑ 45:</u></a> | ΤΟ ΑΡΧΕΙΟ MTR1D.CONTR ΠΟΥ ΔΗΜΙΟΥΡΓΗΘΗΚΕ ΓΙΑ ΤΗΝ<br>ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΤΟ HM-1D.....                              | 207 |
| <a href="#"><u>ΕΙΚΟΝΑ 46:</u></a> | ΤΟ ΑΡΧΕΙΟ UPBC.IN ΠΟΥ ΔΗΜΙΟΥΡΓΗΘΗΚΕ ΓΙΑ ΤΗΝ<br>ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΤΟ HM-1D.....                                  | 208 |
| <a href="#"><u>ΕΙΚΟΝΑ 47:</u></a> | ΤΟ ΑΡΧΕΙΟ MTR1D.INIT ΠΟΥ ΔΗΜΙΟΥΡΓΗΘΗΚΕ ΓΙΑ ΤΗΝ<br>ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΤΟ HM-1D.....                               | 208 |

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

|  |     |
|--|-----|
| ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΒΑΣΙΚΕΣ ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ.....   | 22  |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΘΕΠΚΟΥ ΧΑΛΚΟΥ.....  | 27  |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΌΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗΝ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ .....  | 37  |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 4: ΟΡΙΣΜΕΝΕΣ ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΧΑΛΚΟΥ .....  | 37  |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 5: ΌΡΙΑ ΜΕΓΕΘΩΝ ΚΟΚΚΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....   | 38  |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 6: ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΣΑΘΡΩΣΗΣ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ.....  | 40  |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 7: ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΤΩΝ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΗΜΙ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ<br>25°C. ....  | 73  |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 8: ΤΥΠΟΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΙΔΩΝ ΣΤΟ MINEQL+. ....   | 118 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 9: ΟΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΙΟΝΙΚΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΙΟΝΤΑ.....   | 148 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 10: ΦΥΣΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ SITE-3 .....   | 161 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 11: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ<br>ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ .....  | 166 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 12: ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΓΙΑ<br>ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΜΕ<br>ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ STUDENT'S T-TEST ΚΑΙ ΔΙΑΣΤΗΜΑ ΕΜΠΙΣΤΟΣΥΝΗΣ<br>95% ..... | 167 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 13: ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΕ<br>ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ STUDENT'S T-TEST ΚΑΙ ΔΙΑΣΤΗΜΑ ΕΜΠΙΣΤΟΣΥΝΗΣ<br>95% .....  | 168 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 14: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΡΗ ΣΤΗΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΓΙΑ 2<br>ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΕΔΑΦΟΥΣ/ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ .....  | 171 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 15: ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ ΡΗ ΕΚΡΟΗΣ ΓΙΑ ΡΗ ΕΙΣΡΟΗΣ 4 (SITE-3). ..   | 178 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 16: ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΙΣΟΔΟΥ 7 ΚΑΙ<br>ΟΝΟΜΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΟΧΗ 1.0ML/MIN.....   | 182 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 17: ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΡΗ ..... ΕΙΣΟΔΟΥ 4 ΚΑΙ<br>ΟΝΟΜΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΟΧΗ 1.0ML/MIN.....  | 183 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 18: ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ ΕΤΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ ΣΕ ΡΗ 4 ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ<br>ΤΟΥ 100% ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΙΣ ΣΤΗΛΕΣ .....  | 184 |

|  |     |
|--|-----|
| ΠΙΝΑΚΑΣ 19: ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΕΙΣΟΔΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΟ MINEQL+                        |     |
| .....  | 202 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 20: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ<br>ΤΟ MINEQL+ ..... | 203 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 21: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ<br>ΤΟ HM-1D .....   | 210 |

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

|  |     |
|--|-----|
| ΓΡΑΦΗΜΑ 1:ΠΟΣΟΣΤΑ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΧΑΛΚΟΥ ΑΝΑ ΗΠΕΙΡΟ.....  | 26  |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 2: ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ ΧΡΗΣΕΩΝ ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΠΙΠΕΔΟ  | 29  |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 3: ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ 4 ΟΜΑΔΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΥ ΙΟΝΙΚΟΥ<br>ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΑΣ.....   | 49  |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 4: ΡΕ-ΡΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΓΙΑ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ $Fe-H_2O$ .....  | 73  |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 5: ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΕΙΔΩΝ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΗΝ<br>ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΜΕ ΤΟ $CuFe_2O_4$ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ( $PE+PH=7$ )<br>ΟΤΑΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΕΣ ΙΣΧΥΕΙ $SO_4^{2-}=CL=10^{-3}$ , $F=10^{-4}$ , $CO_2 (GAS)=$<br>$10^{-3.52}$ ATM .....  | 79  |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 6: ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΕΙΔΩΝ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΗΝ<br>ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΜΕ ΤΟ $CuFe_2O_4$ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ<br>( $PE+PH=16$ ) ΟΤΑΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΕΣ .ΙΣΧΥΕΙ $SO_4^{2-}=CL=10^{-3}$ , $F=10^{-4}$ ,<br>$CO_2 (GAS)= 10^{-3.52}$ ATM ..... | 80  |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 7: : ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ<br>ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΡΗ ΣΕ ΕΝΑ ΕΔΑΦΟΣ ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ<br>ΣΕ ΧΑΛΚΟ 320PPM.....   | 81  |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 8: ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΣΕ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ<br>ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ ΡΗ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΤΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΩΝ DZOMBAK ΚΑΙ<br>MOREL.....  | 84  |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 9: :ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΔΥΟ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ .... ΑΝΑΛΟΓΑ<br>ΜΕ ΤΗΝ ΤΙΜΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ $K_D$ .....   | 90  |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 10: ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ FREUNDLICH ΜΕ ΒΑΣΗ<br>ΤΗΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟ $1/N$ .....   | 92  |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 11: ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΔΙΑΒΑΘΜΙΣΗΣ ΤΩΝ ΤΕΣΣΑΡΩΝ ΕΔΑΦΩΝ<br>ΜΕΛΕΤΗΣ .....  | 158 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 12: ΓΡΑΦΗΜΑ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗΣ ΕΔΑΦΟΥΣ(2GR ΕΔΑΦΟΥΣ .. ΣΕ 20ML HCL<br>0.1N ΤΙΤΛΟΔΟΤΟΥΝΤΑΙ ΜΕ 0.1N NaOH) .....   | 169 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 13: ΓΡΑΦΗΜΑ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗΣ ΤΥΦΛΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ HCL 0.1N ΜΕ<br>0.1N NaOH).....  | 170 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 14: ΤΥΠΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΠΑΡΟΧΗΣ ΣΤΙΣ ΣΤΗΛΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΟΥ<br>ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ .....  | 177 |

|   |     |
|---|-----|
| ΓΡΑΦΗΜΑ 15: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΟ ΡΗ ΤΗΣ ΕΚΡΟΗΣ (SITE-3) .....  | 179 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 16: ΤΥΠΙΚΑ ΠΡΟΦΙΛ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΣΤΗΝ ΕΞΟΔΟ ΩΣ<br>ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΟΓΚΟΥ ΕΚΠΛΥΜΑΤΟΣ .....  | 180 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 17: ΟΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΑΡΧΩΝ ΕΙΔΩΝ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΣΕ<br>ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΟ ΡΗ.....  | 192 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 18: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΟ MINEQL+. ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ<br>ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 10% (w/V). ....  | 201 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 19: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΟ MINEQL+. . ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ<br>ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 2% (w/V). ....   | 201 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 20: ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ<br>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ. ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ<br>2% (w/V). ....                                   | 203 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 21: ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ<br>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ. ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ<br>2% (w/V). ....                                   | 204 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 22: ΤΕΛΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΤΟ HM-1D.<br>(ΟΝΟΜΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΟΧΗ 1ML/LT ΚΑΙ ΡΗ=7). ....  | 210 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 23: ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ<br>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ (ΟΝΟΜΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΟΧΗ 1ML/LT ΚΑΙ ΡΗ=7). ....   | 211 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 24: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΕΙΔΩΝ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ<br>ΤΟ ΡΗ. ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 10% (w/V).....   | 214 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 25: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΕΙΔΩΝ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ<br>ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ ΡΗ. ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 10%<br>(w/V).....                                       | 214 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 26: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΑΡΧΩΝ ΕΙΔΩΝ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟ. ΕΔΑΦΙΚΟ<br>ΔΙΑΛΥΜΑ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ ΡΗ. ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ<br>ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 10% (w/V). ....                     | 215 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 27: % ΕΠΙ ΤΗΣ ΣΥΝΟΛΙΚΗΣ, ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΑΡΧΩΝ ΕΙΔΩΝ<br>ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ ΡΗ. ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ<br>ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 10% (w/V). .... | 216 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 28: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (MG/LT) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ ΡΗ.<br>ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 10 % (w/V). ....   | 217 |

|  |     |
|--|-----|
| ΓΡΑΦΗΜΑ 29: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (MG/LT) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ ΡΗ.<br>ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 2% (W/V)..... | 218 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 30: ΡΗ ΕΚΡΟΗΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ ΟΤΑΝ ΤΟ ΡΗ ΕΙΣΡΟΗΣ ΕΙΝΑΙ<br>ΙΣΟ ΜΕ 7 .....                                    | 220 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 31: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (MG/LT) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟΝ<br>ΧΡΟΝΟ( ΡΗ=7 ,Q=1ML/LT). ....                            | 220 |
| ΓΡΑΦΗΜΑ 32: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (MG/LT) ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΑ ΣΕ ΣΧΕΣΗ<br>ΜΕ ΤΟΝ ΧΡΟΝΟ( ΡΗ=7 ,Q=1ML/LT). ....                 | 221 |

## 1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Η ρύπανση των υπογείων υδάτων από βαρέα μέταλλα, αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό κίνδυνο ο οποίος απειλεί άμεσα την ανθρώπινη υγεία. Το πρόβλημα σχετίζεται με την υπέρμετρη πληθυσμιακή αύξηση καθώς και την έντονη βιομηχανική δραστηριότητα του 20<sup>ου</sup> αιώνα. Η ρύπανση του εδάφους από τα διαλυτά άλατα των βαρέων μετάλλων και μεταλλοϊδών (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, και Zn μεταξύ άλλων) προέρχεται κυρίως από διαρροές σε δεξαμενές βιομηχανικών εγκαταστάσεων (επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψεία, παραγωγή χημικών χρωμάτων, παραγωγή φυτοφαρμάκων κ.α) καθώς και από τη μη-υγειονομική ταφή στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Η ικανότητα έκπλυσης των βαρέων μετάλλων από την ακόρεστη ζώνη, η κινητικότητα τους στην κορεσμένη ζώνη καθώς και η επίτευξη αποτελεσματικής περιβαλλοντικής αποκατάστασης, εξαρτώνται από διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους. Αυτές οι παράμετροι συμπεριλαμβάνουν την υδρογεωλογία της περιοχής, την διαλυτότητα και κατανομή των χημικών ειδών των μετάλλων στο υπέδαφος, καθώς και τις διαδικασίες εξασθένισης της ρύπανσης και ακινητοποίησης των μετάλλων στα εδάφη και ιζήματα (Νικολαΐδης et al., 1999).

Τα όλο και αυξανόμενα επίπεδα ρύπανσης του περιβάλλοντος ευαισθητοποίησαν την κοινή γνώμη και κρίθηκε αναγκαίο να παρθούν μέτρα προστασίας από τις κυβερνήσεις διάφορων κρατών. Η περιβαλλοντική ρύπανση που προκαλούν τα βαρέα μέταλλα έγινε αντικείμενο μελέτης και θεσπίστηκαν περιβαλλοντικά όρια που στοχεύουν στην προστασία της ανθρώπινης υγείας και των φυσικών οικοσυστημάτων. Η κυβέρνηση των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής (U.S.A) λαμβάνοντας υπόψη την κοινωνική και επιστημονική διάσταση του περιβαλλοντικού προβλήματος, δημιούργησε κρατικούς φορείς γνωστούς ως Environmental Protection Agencies, αναθέτοντας τους τον ρόλο της αντιμετώπισης του. Πιο συγκεκριμένα, το 1973 δημιουργήθηκε στην πολιτεία του Connecticut το τμήμα Περιβαλλοντικής προστασίας (Department of Environmental Protection-D.E.P). Η πρώτη δουλειά του τμήματος ήταν

η καταγραφή των ρυπασμένων επιφανειακών και υπόγειων νερών από βιομηχανικά, αστικά και γεωργικά απόβλητα. Με αυτήν την καταγραφή διαπιστώθηκε ότι όλες οι βιομηχανίες επιμεταλλώσεως είχαν ρυπάνει το έδαφος και τα υπόγεια νερά (Νικολαΐδης, 2005).

Αρχικά, ζητήθηκε από αυτές τις βιομηχανίες να ξεκινήσουν μελέτες αποτίμησης της ρύπανσης και αποκατάστασης των ρυπασμένων εδαφών και του υπόγειου νερού. Σε πρώτο στάδιο έπρεπε να σταματήσουν την ρύπανση και να δημιουργηθεί μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Όμως η καινούργια περιβαλλοντική πολιτική, όχι μόνο ήταν για πολλές βιομηχανίες οικονομικά ασύμφορη αλλά και απαιτούσε την χρησιμοποίηση τεχνολογιών οι οποίες ήταν ανύπαρκτες εκείνη την περίοδο. Κάτω από αυτές τις συνθήκες το D.E.P αποφάσισε να ακολουθήσει μία σύνθετη πολιτική που θα στηριζόταν σε 3 άξονες.

- Άμεση ανάληψη μέτρων για τον περιορισμό της ρύπανσης.
- Επιστημονική και οικονομική υποστήριξη στην προσπάθεια των μικρομεσαίων εταιριών να αποκαταστήσουν την ρυπασμένη περιοχή. Το D.E.P. χρηματοδότησε ερευνητικά προγράμματα που είχαν σαν στόχο την ανάπτυξη μεθοδολογιών ρύπανσης βαρέων μετάλλων και τεχνολογιών αποκατάστασης.
- Δημιουργία ρεαλιστικών κριτηρίων αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων για βαρέα μέταλλα (clean up standards). Το D.E.P. ανέπτυξε δύο είδη κριτηρίων.
  1. Κριτήρια καθαρισμού άμεσης έκθεσης (Direct Exposure Clean Up standards), τα οποία προστατεύουν την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον από κινδύνους που σχετίζονται με άμεση έκθεση στο ρυπασμένο έδαφος.
  2. Κριτήρια καθαρισμού με βάση την κινητικότητα του ρυπαντή στο έδαφος (Pollutant Mobility Soil Clean up criteria), τα οποία προστατεύουν τα υπόγεια νερά από την ρύπανση με ευκίνητους ρυπαντές που διηθούνται από την ρυπασμένη ακόρεστη ζώνη. Σύμφωνα με το D.E.P, τα κριτήρια καθαρισμού για την κινητικότητα του ρυπαντή στο έδαφος θα πρέπει να οριστούν σε τέτοιο επίπεδο, ώστε



το εδαφικό νερό, όπως εισέρχεται στην κορεσμένη ζώνη να μην ξεπερνά τα κριτήρια προστασίας πόσιμου νερού (Drinking Water Standards-DWS) για τα υπόγεια νερά (Νικολαΐδης, 2005).

Ο καθορισμός των επιπέδων καθαρότητας μίας ρυπασμένης περιοχής (cleanup standards) απαιτεί τον συσχετισμό της εκχυλιζόμενης συγκέντρωσής ενός ρύπου με την συνολική συγκέντρωση του στο έδαφος διότι η εκχυλιζόμενη ποσότητα ενός ρύπου είναι αυτή που ευθύνεται για την τοξικότητά του. Επομένως, η επικινδυνότητα ενός ρύπου προσδιορίζεται με βάση τις διαχωριζόμενες συγκεντρώσεις (στερεά και υγρή φάση) και όχι εκτιμώντας την συνολική συγκέντρωση του ρύπου στο έδαφος.

Η εκτίμηση της ποσότητας ενός ρύπου που μπορεί και απελευθερώνεται μπορεί να γίνει με την βοήθεια της μαθηματικής μοντελοποίησης. Παρόλα αυτά η μοντελοποίηση απαιτεί λεπτομερή γνώση των διαδικασιών που επηρεάζουν την κινητικότητα και απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Το μέγεθος της απελευθέρωσης των μεταλλικών κατιόντων στην υγρή φάση (και επομένως η κινητικότητά τους), εξαρτάται από τα υδατικές ενώσεις του ρύπου και από την χημική έλξη που δημιουργείται μεταξύ των ενώσεων αυτών και των ενεργών επιφανειών του εδαφικού υλικού. Όταν υπάρχει χημική συγγένεια ρύπου-στερεάς επιφάνειας ο ρύπος προσροφάται στα ενεργά κέντρα της επιφάνειας και δεσμεύεται. Τέτοιου είδους ενεργές επιφάνειες προσρόφησης μπορούν να είναι: μοριακή και διαλυμένη οργανική ύλη, αργιλικά σωματίδια και επιστρώσεις οξειδίων. Σε γενικές γραμμές η προσρόφηση, η κατακρήμνιση και η διαλυτοποίηση είναι οι κύριοι μηχανισμοί επιβράδυνσης των βαρέων μετάλλων στα ακόρεστα εδάφη. Ο βαθμός επιβράδυνσης λόγω αυτών των μηχανισμών είναι μια συνάρτηση του pH και των οξειδοαναγωγικών συνθηκών στην ακόρεστη ζώνη (Dijkstra et al., 2004).

Με βάση την ευαισθησία των βαρέων μετάλλων στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες, αυτά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε

οξειδοαναγωγικά ευαίσθητα μέταλλα (As, Se, V, Sb, Cr, Cu, Tl, Hg) και μη οξειδοαναγωγικά ευαίσθητα μέταλλα (Ni, Zn, Pb, Cd, Ba, Ag, Co, Be, Sn). Επιπλέον με βάση τον ιονικό τύπο των πρωταρχικών ειδών, τα οξειδοαναγωγικά ευαίσθητα μέταλλα μπορούν κατηγοριοποιηθούν σε τρεις ομάδες: αυτά που σχηματίζουν ανιονικές ενώσεις (As, Se, V, Sb), αυτά που σχηματίζουν κατιονικές ενώσεις (Cu, Tl, Hg), και σε αυτά που σχηματίζουν ενώσεις και των 2 παραπάνω κατηγοριών (Cr). Τα μη οξειδοαναγωγικά ευαίσθητα μέταλλα βρίσκονται ως δισθενή κατιόντα, εκτός από τον υδράργυρο (μονοσθενής).

Για να είναι σε θέση να μπορεί να θέτει ρεαλιστικά κριτήρια καθαρισμού για ρυπασμένες περιοχές, το D.E.P. θέλησε να κατηγοριοποιήσει τα εξής 17 βαρέα μέταλλα: Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V και Zn με βάση την ικανότητα εκχύλισής τους στο έδαφος. Το D.E.P χρηματοδότησε την έρευνα σε 4 περιοχές, 3 στο Connecticut και μία στο Maine, όπου η ρύπανση του εδάφους από βαρέα μέταλλα ήταν εκτεταμένη λόγω της ύπαρξης και λειτουργίας εργοστασίων επιμεταλλώσεως. Αρχικά έγινε ένας εκτενής φυσικός και χημικός χαρακτηρισμός της εδαφικής σύστασης και των περιεχόμενων συγκεντρώσεων σε βαρέα μέταλλα για κάθε περιοχή ξεχωριστά. Στη συνέχεια διενεργήθηκαν πειράματα εκχύλισης βαρέων μετάλλων τύπου batch (batch leaching experiments), προκειμένου να αξιολογηθεί ο βαθμός ρύπανσης της κορεσμένης ζώνης και η πιθανότητα τα εδάφη αυτά να αποτελέσουν δευτερογενή πηγή ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα. Τα batch πειράματα διενεργήθηκαν σε 4 διαφορετικά pH (3, 4.5, 5 και 7) και σε 2 διαφορετικούς λόγους εδάφους /περιεχόμενου νερού [soil to solution ratio (v/w%) 2% και 10%]. Τέλος, για την μοντελοποίηση της ακόρεστης ζώνης διενεργήθηκαν πειράματα στήλης στο εργαστήριο (continuous column leaching experiment). Ίζημα από την ακόρεστη ζώνη τοποθετήθηκε σε στήλες (30 cm μήκος και 2,5 cm διάμετρος) και εκχυλίστηκε με διάλυμα pH 4 (για την προσομοίωση της όξινης βροχής) και pH 7 (για την προσομοίωση ανόδου της στάθμης υπογείου νερού στην ακόρεστη ζώνη). Επίσης τα πειράματα

διενεργήθηκαν σε 2 διαφορετικές συνθήκες ροής (0.1ml/min και 1.0 ml/min).

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εκτίμηση της κινητικότητας του χαλκού, με την βοήθεια γεωχημικών μοντέλων και για την εκπόνηση της θα χρησιμοποιηθούν πειραματικά δεδομένα της 3<sup>ης</sup> από τις τέσσερις περιοχές μελέτης (site 3) του D.E.P. στην οποία προϋπήρχε βιομηχανία επιμεταλλώσεως (electroplating facility). Η μοντελοποίηση θα γίνει σε 2 φάσεις. Πρώτα θα μοντελοποιηθεί η κορεσμένη ζώνη και μετά η διήθηση του υπόγειου νερού στην ακόρεστη ζώνη. Για την μοντελοποίηση της ακόρεστης ζώνης θα χρησιμοποιηθεί το μονοδιάστατο μοντέλο HM-1D ενώ η μοντελοποίηση της κορεσμένης ζώνης θα γίνει με την βοήθεια του προγράμματος MINEQL+. Η μοντελοποίηση θα γίνει με την χρησιμοποίηση των δεδομένων που αποκομίστηκαν από την μελέτη που διεξήγαγε το CT D.E.P. Πιο συγκεκριμένα στα κεφάλαια που ακολουθούν επιδιώκουμε τα εξής:

1. Να παρέχουμε γενικές πληροφορίες για την φύση του χαλκού, τις υδατικές του ενώσεις και τους μηχανισμούς που επηρεάζουν την κινητικότητά του στο έδαφος.
2. Να υπολογίσουμε την συγκέντρωση των διαλυτών μορφών του χαλκού καθώς και την ολική διαλυτή συγκέντρωσή του σε σχέση με το pH για την κορεσμένη ζώνη χρησιμοποιώντας το γεωχημικό μοντέλο MINEQL+.
3. Να υπολογίσουμε την συγκέντρωση των διαλυτών μορφών του χαλκού καθώς και την ολική διαλυτή συγκέντρωσή του σε σχέση με τον χρόνο για την ακόρεστη ζώνη χρησιμοποιώντας το γεωχημικό μοντέλο HM1D.
4. Να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με τα πειραματικά δεδομένα.
5. Να υπολογίσουμε το RMSE (Root Mean Square Error) και το  $R^2$  της μοντελοποίησης για κάθε μέταλλο και να εκτιμήσουμε την εγκυρότητα των υπολογιστικών μοντέλων που χρησιμοποιήσαμε.

6. Να εκτιμήσουμε το μέγεθος της ρύπανσης στην περιοχή αλλά και τον βαθμό επικινδυνότητας όσων αφορά την ανθρώπινη υγεία.

## 2. ΧΑΛΚΟΣ

### 2.1 ΓΕΝΙΚΑ



**Εικόνα 1: Εφαρμογές του χαλκού στον σύγχρονο κόσμο.**

Από όλα τα μέταλλα που έχουν χρησιμοποιηθεί από τον άνθρωπο ο χαλκός είχε την θετικότερη επίδραση στην εξέλιξη του ανθρώπινου πολιτισμού. Ο χαλκός είναι γνωστός από την προϊστορική εποχή και χρησιμοποιείται ευρέως εδώ και 5000 χρόνια περίπου. Από την ανακάλυψη του και έως σήμερα έχει παίξει ζωτικό ρόλο συνεισφέροντας στην βελτίωση της ποιότητας και βιωσιμότητας των ανθρώπινων κοινωνιών.

Όντας ένα μέταλλο υψηλής αισθητικής αξίας ο χαλκός έχει ένα ιδιαίτερο αντανάκλαστικό χρώμα όμοιο με το κόκκινο του τούβλου. Ταυτόχρονα, είναι ανθεκτικός στην διάβρωση, ελαστικός, εύπλαστος, ανακυκλώσιμος ,κατάλληλος για την δημιουργία μεγάλου αριθμού μεταλλικών κραμάτων καθώς και εξαιρετικός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι είναι το δεύτερο πιο αγώγιμο μέταλλο μετά από το ασήμι.

Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του χαλκού είναι αυτά που τον κάνουν τόσο ιδιαίτερο και πολύτιμο για τον άνθρωπο καθώς χρησιμοποιείται σε ένα μεγάλο εύρος βιομηχανικών ,εσωτερικών ,τεχνολογικών και άλλων εφαρμογών.

Οι βασικότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του χαλκού περιγράφονται στον πίνακα 1.

|                              |                             |
|------------------------------|-----------------------------|
| <b>Ατομικός αριθμός</b>      | 29                          |
| <b>Ομάδα</b>                 | IB                          |
| <b>Περίοδος</b>              | 4                           |
| <b>Σειρά</b>                 | Στοιχεία μετάπτωσης         |
| <b>Ατομική ακτίνα</b>        | 1,57Å                       |
| <b>Ατομικός όγκος</b>        | 7.1cm <sup>3</sup> /mol     |
| <b>Κρυσταλλική δομή</b>      | Κυβική ισομετρική           |
| <b>Αριθμός νετρονίων</b>     | 35                          |
| <b>Αριθμός πρωτονίων</b>     | 29                          |
| <b>Ατομικό βάρος</b>         | 63.546                      |
| <b>Σημείο βρασμού</b>        | 2567 C                      |
| <b>Σημείο τήξης</b>          | 1084,6 C                    |
| <b>Ενέργεια τήξης</b>        | 13,05kJ/mol                 |
| <b>Ενέργεια εξάτμισης</b>    | 300,3kJ/mol                 |
| <b>Ηλεκτρική αγωγιμότητα</b> | 0.596 10 <sup>6</sup> /cm Ω |
| <b>Θερμική αγωγιμότητα</b>   | 4.01 W/cm K                 |
| <b>Ειδική βαρύτητα</b>       | 8,96(20C)                   |

**Πίνακας 1: Βασικές Φυσικές και χημικές ιδιότητες του χαλκού [Πηγή: [www.environmentalchemistry.com](http://www.environmentalchemistry.com)].**

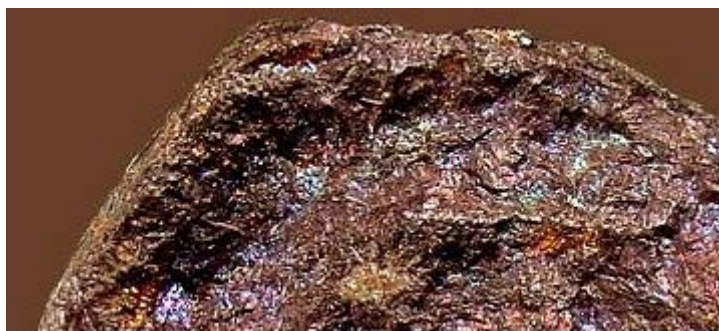
Ο χαλκός (Cu) είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας IB του περιοδικού πίνακα και ανήκει στα βαρέα μέταλλα αλλά και στα μέταλλα μετάπτωσης, και επομένως χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια από τις εσωτερικές στοιβάδες στις χημικές του αντιδράσεις. Στην φύση υπάρχουν δύο ισότοπα του χαλκού, ο χαλκός 63 ο οποίος έχει 29 ηλεκτρόνια και πρωτόνια και 34 νετρόνια και χαλκός 65 ο οποίος διαφέρει από τον 63 έχοντας 2 νετρόνια επιπλέον. Στην ηλεκτρεγερτική σειρά των στοιχείων ο χαλκός βρίσκεται μετά το υδρογόνο επομένως δεν αναμένεται να διαλυθεί σε όξινο διάλυμα παρά μόνο υπό την παρουσία οξειδωτικού παράγοντα. Επομένως, ενώ εύκολα διαλύεται σε νιτρικό οξύ και πυκνό θειικό οξύ, δύσκολα διαλύεται σε υδροχλωρικό οξύ και αραιό θειικό οξύ (Hawley 1981). Επίσης ο χαλκός διαλύεται σε οξικό οξύ ,σε άλλα οργανικά οξέα, αλλά και στην αμμωνία υπό την παρουσία αέρα σχηματίζοντας το αμμωνιακό ιόν του δισθενούς χαλκού  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$  (Cotton and Wilkinson). Όταν ο χαλκός εκτεθεί σε υγρό αέρα, στην επιφάνεια του μετάλλου αναπτύσσεται ένα στενά προσκολλημένο επίστρωμα αποτελούμενο από το βασικό ανθρακικό άλας του. Το στρώμα αυτό προστατεύει το υποκείμενο μέταλλο από διάβρωση και του προσδίδει ένα χαρακτηριστικό, πράσινο χρώμα. Το διασημότερο ιστορικό μνημείο της Αμερικής ,το άγαλμα της ελευθερίας, αναδεικνύει την παραπάνω ιδιότητα του χαλκού (Agency for Toxic substances and Decease Registry 'Chemical and Physical Formation of Copper, 2004).

Η μέση περιεκτικότητά του χαλκού στον φλοιό της γης είναι 50ppm (50gr χαλκού ανά 1.000.000 gr εδάφους). Μικροποσότητες ενώσεων χαλκού υπάρχουν και στον αέρα. Μαζί με τον χρυσό και το ασήμι κατατάσσεται στα πολύτιμα μέταλλα και όπως και αυτά εμφανίζεται στα μεταλλεύματα σε στοιχειακή μορφή αλλά και υπό μορφή ενώσεων. Οι κυριότερες ενώσεις του χαλκού είναι ο Μαλαχίτης (Malachite- $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ),ο Κυπρίτης (Cuprite- $\text{Cu}_2\text{O}$ ),ο Βορνίτης

(Bornite- $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), ο Αζουρίτης (Azurite- $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) και ο χαλκοπυρίτης (Chalcopyrite- $\text{CuFeS}_2$ ) (US Department of Health and Human Services 'Toxicological profile of copper', 2004)



**Εικόνα 2:** αριστερά-Αζουρίτης, μέση-Μαλαχίτης ,δεξιά-Κυπρίτης [Πηγή: R.Weller (Cochise college), [www.Theimage.com](http://www.Theimage.com)].



**Εικόνα 3:** Βορνίτης[Πηγή: R.Weller (Cochise college)].

## **2.2 Ο ΧΑΛΚΟΣ ΣΤΟ ΠΕΡΑΣΜΑ ΤΩΝ ΑΙΩΝΩΝ-ΠΑΡΑΓΩΓΗ-ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

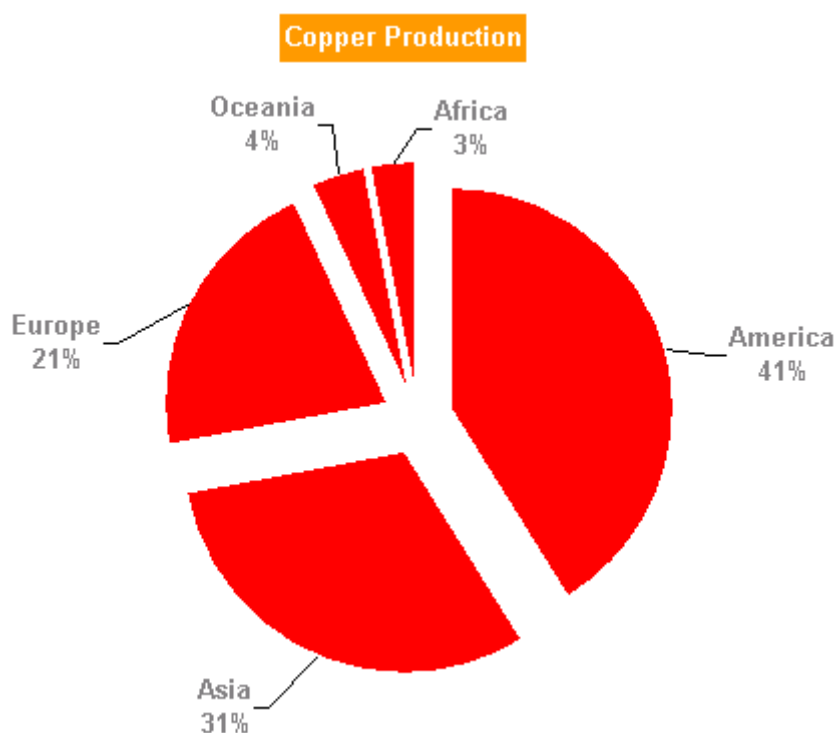
Διάφορα αρχαιολογικά ευρήματα αποδεικνύουν ότι ο χαλκός χρησιμοποιείτο από τον άνθρωπο 10.000 χρόνια πριν κατά την διάρκεια της προϊστορικής χαλκολιθικής εποχής για την κατασκευή κοσμημάτων και άλλων χρήσιμων εργαλείων. Οι πρώτοι τεχνίτες που κατεργάζονταν τον χαλκό παρατήρησαν ότι μπορούσαν εύκολα να σφυρηλατήσουν το



ακατέργαστο μέταλλο και να δημιουργήσουν λεπτά μεταλλικά φύλλα στα οποία έπειτα έδιδαν με περαιτέρω επεξεργασία το επιθυμητό σχήμα. Αργότερα, η ανακάλυψη ότι ο χαλκός όταν αναμειχθεί με τον κασσίτερο παράγει το κράμα του μπρούντζου, οδήγησε στην απαρχή της εποχής του μπρούντζου το 2500 π.Χ . Ο κύριος τροφοδότης χαλκού της Αιγύπτου ήταν η κοιλάδα της Τίμνα. Έχουν βρεθεί Αιγυπτιακοί πάπυροι οι οποίοι καταγράφουν την χρησιμοποίηση του χαλκού για την αποστείρωση του νερού και την θεραπεία ασθενειών. Η κύρια παραγωγός χώρα του χαλκού και βασικός τροφοδότης του χρήσιμου αυτού μετάλλου προς τους Φοίνικες Έλληνες και Ρωμαίους ήταν η Κύπρος. Ενδεικτικό είναι το γεγονός ότι η Αγγλική ονομασία του χαλκού (copper) προέρχεται από την Λατινική λέξη *Cyprium* που σημαίνει Κυπριακό μέταλλο. Παρόλο που ο σίδηρος ήταν το κυρίως χρησιμοποιούμενο μέταλλο κάθε Δυτικού πολιτισμού από της Ρωμαϊκή εποχή και μετά, ο χαλκός χρησιμοποιούταν κάθε φορά που ήταν απαραίτητος ένας συνδυασμός δύναμης και διάρκειας. Στην νότια Αμερική οι Μάγιας οι Αζτέκοι και οι Ίνκας εκμεταλλεύονταν τον χαλκό μαζί με τον χρυσό και το ασήμι ως πολύτιμα μέταλλα. Κατά τον μεσαίωνα ο χαλκός και ο μπρούντζος γνώρισε περίοδο ακμής στην Κίνα, Ινδία και Ιαπωνία. Οι σύγχρονες επιστημονικές ανακαλύψεις του 18<sup>ου</sup> και 19<sup>ου</sup> αιώνα που σχετίζονται με τον ηλεκτρισμό και τον μαγνητισμό ανέδειξαν την χρησιμότητα του χαλκού ως υλικό κατασκευής διάφορων προϊόντων και ώθησαν τον ανθρώπινο πολιτισμό σε μία νέα “εποχή του χαλκού”.

Οι ατμομηχανές του Watt που εγκαινίασαν την νέα εποχή αποτελούταν κυρίως από σίδηρο και λειτουργούσαν με κάρβουνο, ενώ ο χαλκός και τα κράματά του συνεισέφεραν λιγότερο μεν, αλλά έπαιξαν ουσιαστικό ρόλο. Η έναρξη της εποχής του ηλεκτρισμού στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα καθιέρωσε τον χαλκό ως “εξαιρετικό” μέταλλο και ενίστε η ζήτηση του χαλκού και η εκμετάλλευσή του αυξήθηκε ραγδαία. Η βιομηχανική επανάσταση δημιούργησε νέες ανάγκες στον άνθρωπο που οδήγησαν στην ανακάλυψη νέων χρήσιμων κραμάτων του χαλκού([www.copper.org](http://www.copper.org)).

Σήμερα περισσότεροι από 5 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι χαλκού παράγονται ετησίως και τα προϊόντα που παράγονται παίζουν ένα ζωτικό ρόλο σε αρκετούς τομείς της σύγχρονης τεχνολογίας. Ο χαλκός δεν θεωρείται ιδιαίτερα σπάνιο μέταλλο και η παραγωγή του γίνεται σε πολλές χώρες. Το 88% της παραγωγής του χαλκού προέρχεται από πρωτογενείς πηγές ενώ το 12% από δευτερογενείς (ανακυκλωμένο μέταλλο) ([www.copper.org](http://www.copper.org)).



**Γράφημα 1: Ποσοστά παγκόσμιας παραγωγής χαλκού ανά ήπειρο [Πηγή: [www.basemetals.com](http://www.basemetals.com)].**

Ο χαλκός σήμερα είναι εμπορικά διαθέσιμος έχοντας καθαρότητα 99,99%. Οι κυριότερες μέθοδοι επεξεργασίας του είναι η τήξη, διύληση και ηλεκτρόλυση των οξειδίων, θεικών και ανθρακικών αλάτων του. Τα πρωτογενή αποθέματα ανακτώνται με εξώρηση, σκάψιμο ή ανατίναξη με χρήση πυρίτιδας και περιλαμβάνουν δύο είδη μεταλλευμάτων, τα θειικά άλατα χαλκού και τα οξείδια του χαλκού. Τα πρωτογενή μεταλλεύματα

αρχικά συντρίβονται έως ότου γίνουν σκόνη και στην συνέχεια, αναλόγως το είδος του μεταλλεύματος ακολουθείται η περαιτέρω επεξεργασία:

Η σκόνη των θεικών αλάτων του χαλκού αρχικά συγκεντρώνεται και προστίθεται υγρασία. Έτσι δημιουργείται πηλός που περιέχει 15% περίπου χαλκό. Από τον πυλό αφαιρείται η σκουριά, ενώ το νερό ανακυκλώνεται. Τα θειικά άλατα του χαλκού στη συνέχεια αρχικά τήκονται και μετά καθαρίζονται με ηλεκτρολυτικές μεθόδους.

Αντίστοιχα τα μεταλλεύματα που περιέχουν οξειδία χαλκού μεταφέρονται σε δεξαμενές δυίλησης όπου τοποθετούνται σε όξινο διάλυμα. Ο χαλκός ανακτάται από το διάλυμα με ηλεκτρόλυση. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται SXEW (Solvent Extraction Electrowinning) και αποτελεί το 15% της πρωτογενούς παραγωγής.

**Table 4-2. Chemical Identity of Copper Sulfate**

| Characteristic            | Information   | Reference                             |
|---------------------------|---|---------------------------------------|
| Chemical name             | Copper sulfate  |                                       |
| Synonym(s)                | Cupric sulfate; blue stone; blue vitriol; cupric sulphate; Roman vitriol; Salzburg vitriol; blue copperas; copper(II) sulfate | Budavari 2001; Hawley 1997; HSDB 2004 |
| Registered trade names(s) | Not reported  |                                       |
| Chemical formula          | $\text{CuO}_4\text{S}$  | Budavari 2001                         |
| Chemical structure        | $\text{CuSO}_4$   | Budavari 2001                         |
| Identification numbers:   |   |                                       |
| CAS registry              | 7758-98-7   | HSDB 2004                             |
| NIOSH RTECS               | GL8800000   | HSDB 2004                             |
| EPA hazardous waste       | Not reported  |                                       |
| OHM/TADS                  | Not reported  |                                       |
| DOT/UN/NA/IMCO shipping   | Not reported  |                                       |
| HSDB                      | 916   | HSDB 2004                             |
| NCI                       | Not reported  |                                       |

CAS = Chemical Abstracts Services; DOT/UN/NA/IMCO = Department of Transportation/United Nations/North America/International Maritime Dangerous Goods Code; EPA = Environmental Protection Agency; HSDB = Hazardous Substances Data Bank; NCI = National Cancer Institute; NIOSH = National Institute for Occupational Safety and Health; OHM/TADS = Oil and Hazardous Materials/Technical Assistance Data System; RTECS = Registry of Toxic Effects of Chemical Substances

## **Πίνακας 2: Χημικά χαρακτηριστικά του θεικού χαλκού.**

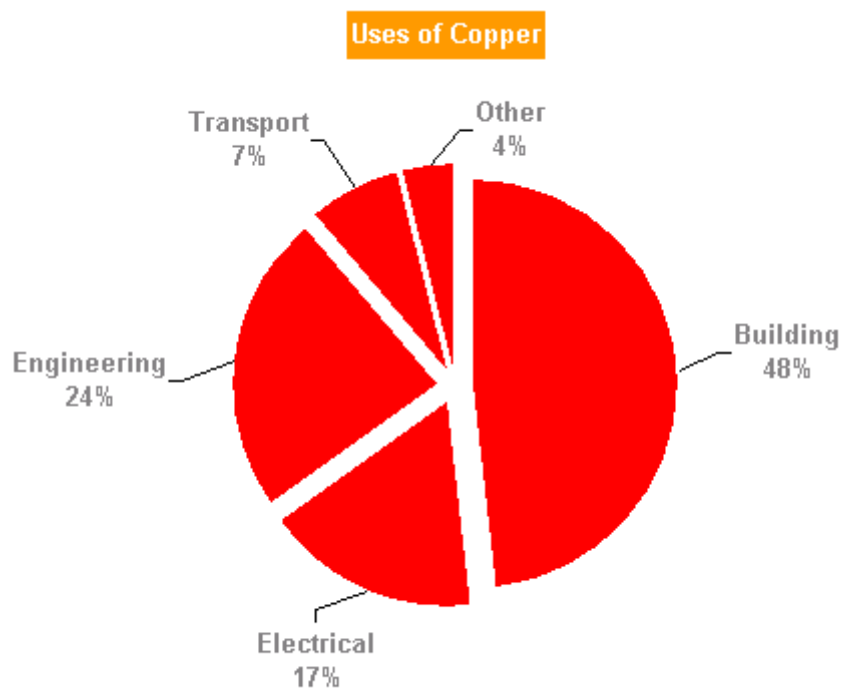
**[Πηγή: Agency for Toxic substances and Decease Registry ‘Chemical and Physical Formation of Copper, 2004].**

Οι εφαρμογές και οι τομείς χρησιμοποίησης του χαλκού είναι δεκάδες. Η ολκιμότητα του χαλκού ,ως χρήσιμη ιδιότητα ,οδήγησε στην

χρησιμοποίηση του για δημιουργία αγωγών ύδρευσης στην αρχαία Αίγυπτο. Σήμερα χιλιάδες μίλια χάλκινων σωλήνων διοχετεύουν νερό στα δίκτυα ύδρευσης των σύγχρονων κοινωνιών. Η αντοχή στην διάβρωση του χαλκού είναι μία άλλη ιδιότητά του που τον ανέδειξε ως κατάλληλο υλικό για την κατασκευή χάλκινων οροφών. Οι Ρωμαίοι τον χρησιμοποίησαν για την οροφή του πάνθεου και κατά τον ίδιο τρόπο διακοσμεί τις οροφές χιλιάδων σύγχρονων κτιρίων. Η ηλεκτρική αγωγιμότητά του η οποία παρατηρήθηκε και χρησιμοποιήθηκε από τον Faraday είναι η χρησιμότερη ιδιότητά του καθώς ο χαλκός παραμένει ο κύριος μεταφορέας της ηλεκτρικής ενέργειας ([www.copper.org](http://www.copper.org)).

Ορισμένοι μόνο από τους τομείς εφαρμογής του χαλκού αναφέρονται ενδεικτικά:

- Βιομηχανία
- Μηχανολογία
- Ναυπηγική
- Τηλεπικοινωνίες
- Αγωγοί μεταφοράς φυσικού αερίου
- Αρχιτεκτονική
- Τοποθέτηση ραδιενεργών υλικών
- Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας
- Ιατρική



**Γράφημα 2:** Παγκόσμια χρησιμοποίηση χαλκού [Πηγή: [www.basemetals.com](http://www.basemetals.com)].

### 2.3 ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ



**Εικόνα 4:** Η ομορφιά του φυσικού περιβάλλοντος.

Ο χαλκός υπάρχει με φυσικό τρόπο στο περιβάλλον σε μία μεγάλη ποικιλία μορφών. Επίσης μεγάλες ποσότητες χαλκού απελευθερώνονται στο περιβάλλον μέσω της ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Η

παραπάνω δραστηριότητα προκύπτει από την ανάγκη για κατεργασία και μετατροπή των μεταλλευμάτων ,καθώς επίσης και από την βιομηχανική, εμπορική και οικιακή χρήση, την φθορά και εναπόθεση του χαλκού .

Η φυσική παρουσία του χαλκού στο περιβάλλον βοήθησε την δημιουργία εξελικτικών μηχανισμών για την χρησιμοποίηση του χαλκού από τον άνθρωπο τα φυτά και τα ζώα, και επομένως ο χαλκός είναι αναγκαίο στοιχείο για μία φυσιολογική και υγιή ανάπτυξη των οργανισμών. Σύμφωνα με τους Prohanska και Failla (1993) "...είναι δυσκολότερο να σκεφτούμε ένα σύστημα το οποίο δεν εξαρτάται από τον χαλκό από το να συντάξουμε κατάλογο όλων αυτών που εξαρτώνται". Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτό συμβαίνει διότι ο χαλκός είναι ενσωματωμένος σε μία ποικιλία οργανικών μακρομορίων τα οποία εξυπηρετούν συγκεκριμένες λειτουργίες.

Παρόλο που ο χαλκός υπάρχει με φυσικό τρόπο στα εδάφη, πολλές φορές δεν είναι βιοδιαθέσιμος για λήψη από τα φυτά. Η μειωμένη λήψη του χαλκού κάτω από τα βιολογικά αναγκαία όρια, μπορεί να προκαλέσει έλλειψη χαλκού, καθώς και ένα πλήθος βιοχημικών και φυσιολογικών ανωμαλιών στα φυτά (e.g. Qin et al., 1992; Rao and Ownby, 1993; Smith and Vanden Berg, 1992; Wilder and Strik, 1991). Επιπλέον, καθώς τα φυτά βρίσκονται στην βάση της τροφικής πυραμίδας η έλλειψη χαλκού στους ιστούς των φυτών, αυτόματα μεταφέρεται και στα ανώτερα τροφικά επίπεδα. Ανωμαλίες στην φυσιολογία των φυτών προκαλούνται όχι μόνο από την έλλειψη αλλά και από την περίσσια χαλκού όταν αυτά εκτίθενται σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

Όταν ο χαλκός εισέρχεται στο περιβάλλον εκτίθεται σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Το γεγονός αυτό συχνά οδηγεί σε αλλαγές στην χημική κατάσταση του χαλκού και επομένως και στην βιοδιαθεσιμότητά του. Το ποσό του χαλκού που εισέρχεται στο περιβάλλον και οι χημικές αλλαγές που του συμβαίνουν είναι πολύ σημαντικές για τον καθορισμό της τύχης και της βιολογικής επίδρασης του. Ο Requegnat (1990) αναφέρει ότι..." Γίνεται όλο και πιο δύσκολο το να

πείσουμε ορισμένους περιβαλλοντολόγους ότι μια απλή παρουσία ενός τοξικού συστατικού σε θαλάσσια ιζήματα δεν σημαίνει αναγκαία ότι θα επηρεάσει με επιζήμιο τρόπο την πανίδα και χλωρίδα του οικοσυστήματος”. Παρόλο που τα στοιχεία που ενισχύουν την παραπάνω άποψη αυξάνονται συνεχώς, η περιγραφή του ενδεχόμενου κινδύνου από τον χαλκό γίνεται με την χρησιμοποίηση όρων όπως ‘συνολικός χαλκός’ ή ακόμα και ‘ύπαρξη χαλκού’. Σε ένα άρθρο με τίτλο “Copper residues in the environment--what are we looking for? ” ο Koldenhoven (1992) αναφέρει ότι.... “Η τύχη του χαλκού στο περιβάλλον χρειάζεται να καθοριστεί λαμβάνοντας υπόψην ποιες μορφές του χαλκού είναι παρούσες και από αυτές ποιες είναι βιοδιαθέσιμες (ICA project ‘The biological importance of copper, 1995).

Ο χαλκός συνήθως σχεδόν αμέσως μόλις εισέλθει στο περιβάλλον σχηματίζει σταθερές και ακίνδυνες ενώσεις με οργανικά και ανόργανα συστατικά του περιβάλλοντος και παρόλο που οι αλληλεπιδράσεις του χαλκού με το περιβάλλον είναι πολύπλοκες, οι έρευνες δείχνουν ότι σχεδόν όλες οι ποσότητες χαλκού που εισέρχονται στο περιβάλλον σταθεροποιούνται σχεδόν αμέσως. Συγκεκριμένα, τέσσερις καταστάσεις οξείδωσης του χαλκού συναντώνται στην φύση. Αυτές είναι:

- 1.Στοιχειακός χαλκός-Cu(O)
- 2.Μονοσθενές ιόν χαλκού-Cu(I)
- 3.Δισθενές ιόν χαλκού-Cu(II)
- 4.Τρισθενές ιόν χαλκού-Cu(III)

Το ιόν μονοσθενούς χαλκού ( Cu(I)-cuprous) μετατρέπεται ταχύτατα σε Cu(II) και Cu(O) όταν βρεθεί σε υδατικό διάλυμα. Παρόλα αυτά υπάρχουν ορισμένες ενώσεις του Cu(I) όπως ο χλωριούχος χαλκός (CuCl) οι οποίες είναι σταθερές και σχεδόν αδιάλυτες στο νερό. Έχει αποδειχτεί ότι τα σύμπλοκα του Cu(I) μπορούν να σχηματιστούν στο θαλασσινό νερό μέσω φωτοχημικών διεργασιών και είναι δυνατόν να παραμείνουν αδιάλυτα για πολλές ώρες (Moffett and Zika 1987). Το ιόν δισθενούς χαλκού (Cu(II)-cupric ion) είναι η κυριότερη κατάσταση οξείδωσης του χαλκού και αυτή η οποία συναντάμε συχνότερα στο νερό. Τα ιόντα Cu(II) συνδέονται με 6 μόρια νερού, εκ των οποίων τα τέσσερα

βρίσκονται σε επίπεδη διάταξη και τα δύο στους πόλους (Cotton and Wilkinson). Οι περισσότερες ενώσεις και σύμπλοκα του Cu(II) έχουν μπλε ή πράσινο χρώμα και είναι διαλυτές στο νερό. Όταν ο Cu(II) εισέλθει στο περιβάλλον ενώνεται με οργανικά και ανόργανα υλικά τα οποία περιέχονται στο νερό, το έδαφος και τα ιζήματα. Στο νερό ο Cu(II) δεσμεύεται από διαλυμένα οργανικά( π.χ. χουμικά ή φουλβικά οξέα). Επίσης ο Cu(II) σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με ομάδες οργανικών οξέων όπως  $-NH_2$ ,  $-SH_2$  καθώς και σε μικρότερο βαθμό με  $-OH$ . Η ικανότητα δέσμευσης του Cu(II) διαφέρει από ένωση σε ένωση. Για παράδειγμα ο Cu(II) δεσμεύεται ταχύτατα από ένυδρο μαγγάνιο, από οξειδία σιδήρου, από άργιλο και από χουμικά οξέα σε οργανικό υλικό, αλλά παρόλα αυτά δεσμεύεται σε πολύ μικρότερο βαθμό από πυριτικό άλας αργιλίου σε άμμους. Όπως και στο νερό, η ικανότητα δέσμευσης του Cu(II) από οργανικά και ανόργανα υλικά στα εδάφη και τα ιζήματα, εξαρτάται από το pH, την μείωση της ικανότητας οξειδωσης στο συγκεκριμένο περιβάλλον, αλλά και την παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών κατιόντων και ανόργανων ανιόντων. Το τρισθενές ιόν του χαλκού Cu(III) οξειδώνει έντονα και εμφανίζεται μόνο σε μικρό αριθμό ενώσεων (Kust 1978). Αυτήν την στιγμή καμία από αυτές τις ενώσεις δεν παρουσιάζει βιομηχανικό ή περιβαλλοντικό ενδιαφέρον(Agency for Toxic substances and Decease Registry 'Chemical and Physical Formation of Copper, 2004).

Τελειώνοντας αξίζει να αναφερθεί ότι, επιστημονικές έρευνες έχουν δείξει πως το σενάριο της περιβαλλοντικής έλλειψης χαλκού είναι πιθανότερο από αυτό του περιβαλλοντικού κινδύνου λόγω περίσσιας χαλκού. Η μείωση των αποθηκών του χαλκού στο έδαφος είναι ένα μέγιστης σημασίας θέμα, αφού δύναται να υπάρξουν προβλήματα μείωσης της παραγωγικότητας καλλιεργειών και επομένως μείωση της παγκόσμιας παραγωγής τροφικών ειδών. Σε πολλές περιοχές οι καλλιέργειες θα πρέπει να εμπλουτιστούν με επιπλέον χαλκό ώστε να μειωθεί ο περιβαλλοντικός κίνδυνος ο οποίος σχετίζεται με έλλειψη χαλκού.



## 2.4 ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑ

Σε αντίθεση με ορισμένα ανθρωπογενή υλικά, ο χαλκός δεν βιοσυσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα. Όμως, όπως συμβαίνει και με κάθε φυσικό ή ανθρωπογενές υλικό, ο χαλκός μπορεί σε συγκεκριμένες μορφές, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, και σε υψηλές δόσεις, να γίνει τοξικός ή βλαβερός για το περιβάλλον. Η διαδικασία η οποία χρησιμοποιείται από τους επιστήμονες για να εξακριβώσουν το μέγεθος του περιβαλλοντικού κινδύνου που προκύπτει από την παρουσία ενός στοιχείου ή χημικής ένωσης στο περιβάλλον, ονομάζεται ανάλυση επικινδυνότητας. Ο προσδιορισμός των επιπέδων της βιοδιαθεσιμότητας, δηλαδή του ποσού ενός στοιχείου ή μίας χημικής ένωσης το οποίο μπορεί να απορροφηθεί και να χρησιμοποιηθεί από τον οργανισμό, είναι ένας δείκτης αξιολόγησης του κινδύνου. Όπως έχει προαναφερθεί, οι περισσότερες μορφές του χαλκού δεν είναι βιοδιαθέσιμες και επομένως δεν δημιουργείται περιβαλλοντικός κίνδυνος. Στις περιπτώσεις όπου ο χαλκός είναι βιοδιαθέσιμος, οι οργανισμοί μπορούν και προσλαμβάνουν από το περιβάλλον τις απαιτούμενες ποσότητες ενώ ταυτόχρονα πολλοί από αυτούς έχουν την δυνατότητα να αποβάλλουν ενδεχόμενες υπερβάσεις των ορίων πρόσληψης. Σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, όπου ο διαθέσιμος χαλκός είναι σε περίσσια και το περιβάλλον τίθεται σε κίνδυνο, η κοινωνία θα πρέπει να προβεί σε αξιολόγηση του κινδύνου, και να είναι έτοιμη να αναλάβει συγκεκριμένη δράση για την διαχείρισή του.

Παρόλο που ιχνοποσότητες χαλκού είναι αναγκαίες για την διατήρηση της ζωής, ο χαλκός αποτελεί πηγή κινδύνου για τα υδάτινα οικοσυστήματα. Ακόμα και μικρές συγκεντρώσεις χαλκού στο νερό μπορούν να γίνουν τοξικές σε πολλά θαλάσσια είδη όπως καρκινοειδή, κυπρίνους, σολωμούς αλλά και σε κατώτερους θαλάσσιους οργανισμούς όπως βράκιους, μύκητες και άλγη. Η τοξικότητα του χαλκού στα υδάτινα οικοσυστήματα επηρεάζεται από παράγοντες όπως μεταβολές του pH,

την σκληρότητα, την αλκαλικότητα, τα διαλυμένα οργανικά ανθρακικά, και την άνοδο της θερμοκρασίας.

Η απορρόφηση του χαλκού από ανώτερα ζωικά είδη ρυθμίζεται από συγκεκριμένες πρωτεΐνες τις μεταλλοθειονίνες. Όταν αυξάνεται η περιβαλλοντική έκθεση σε χαλκό αυξάνεται και η παραγωγή των συγκεκριμένων πρωτεϊνών για να επιτευχθεί η αναγκαία αποβολή του από τους ιστούς. Προβλήματα δηλητηρίασης από τον άνθρωπο λόγω αυξημένων επιπέδων απορρόφησης χαλκού είναι ιδιαίτερα σπάνια.

## **2.5 ΌΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΕΔΑΦΗ**

Σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας (WHO) το ανώτατο όριο ποιότητας του πόσιμου νερού για τον χαλκό είναι τα 2 ppm για τον άνθρωπο. Παρόλα αυτά, επισημαίνεται ότι συγκεντρώσεις άνω των 1 ppm μπορεί να αλλοιώσουν την αισθητική του νερού (WHO, 1993). Αναφέρεται επίσης ότι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτές, μπορεί να προκληθεί εκτός από κίνδυνος για την υγεία, και χρωματισμός των ρούχων που πλένονται με το νερό αυτό (Κοκκινάκη, 2005). Η Ε.Ρ.Α λαμβάνοντας υπόψη την μεγάλη ευαισθησία των υδάτινων οικοσυστημάτων, ορίζει σαν όριο άμεσης τοξικότητας του χαλκού στα γλυκά νερά τα 13 ppb και ως όριο της χρόνιας τοξικότητας τα 9 ppb. Τα αντίστοιχα όρια στα θαλασσινά νερά είναι 4,8 και 3,1 ppb. Το όριο ποιότητας του πόσιμου νερού για τα οικόσιτα ζώα είναι 0,5 ppm ενώ το όριο για το νερό άρδευσης είναι τα 5ppm (Κοκκινάκη, 2005). Η Αμερικάνικη υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος (EPA) θέτει ως ανώτατο όριο περιεκτικότητας χαλκού στο πόσιμο νερό τα 1,3 mg/l (EPA, 1986).

Όσον αφορά την ελληνική νομοθεσία, σύμφωνα με προεδρικό διάταγμα, το οποίο εκδόθηκε προς συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης η ανώτατη συγκέντρωση του χαλκού στο πόσιμο νερό είναι τα 2mg/l.

## 2.5 ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Ο χαλκός ανήκει σε μία μικρή ομάδα μεταλλικών στοιχείων τα οποία είναι απαραίτητα για την υγιή ανάπτυξη του ανθρώπου. Αυτά τα ιχνοστοιχεία μαζί με τα αμινοξέα, τα λιπαρά οξέα και τις πρωτεΐνες απαιτούνται για τις απαραίτητες μεταβολικές διεργασίες. Επομένως αφού το σώμα δεν μπορεί να συνθέσει χαλκό, η ανθρώπινη διαίτα πρέπει να παρέχει τα απαιτούμενα ποσά ([www.copper.com](http://www.copper.com)).

Ένας ενήλικος άνθρωπος περιέχει από 1,4 mg έως 2,1mg χαλκού ανά κιλό σωματικού βάρους. Άρα ένας υγιής άνθρωπος που ζυγίζει 60 kg θα περιέχει στο σώμα του περίπου 100mg χαλκού το περισσότερο αποθηκευμένο στο συκώτι, ποσό το οποίο αν και μικρό είναι απαραίτητο για την υγεία του ([www.copper.com](http://www.copper.com)).

Πρόσφατες επιστημονικές έρευνες στην Αμερική και το Ηνωμένο Βασίλειο αποδεικνύουν ότι ο μοντέρνος άνθρωπος λαμβάνει ημερησίως μέσο της διαίτας του, μικρότερες ποσότητες χαλκού από της απαιτούμενες. Οι Η.Π.Α και ο Καναδάς καθιέρωσαν μία προτεινόμενη ημερήσια ποσότητα (Recommended Dietary Allowance) χαλκού ίση με 900  $\mu\text{gr}/\text{day}$  για τους ενήλικες. Το RDA για τα παιδιά κυμαίνεται σε τιμές 340  $\mu\text{g}/\text{day}$  για ηλικίες 1-3 χρόνων, 440  $\mu\text{g}/\text{day}$  για ηλικίες 4-8 χρόνων, 700  $\mu\text{g}/\text{day}$  για ηλικίες 9-13 χρόνων και 890  $\mu\text{g}/\text{day}$  για ηλικίες 14-18 χρόνων (IOM, 2001). Κατά την διάρκεια της εγκυμοσύνης και της περιόδου θηλασμού το RDA είναι 1000 $\mu\text{gr}/\text{day}$  και 1300  $\mu\text{gr}/\text{day}$  αντίστοιχα ενώ δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα για να καθορίσουν το RDA για τα βρέφη. Ο WHO (1996) εκτιμάει ότι οι μέσες τιμές απαιτούμενης πρόσληψης χαλκού από τον άνθρωπο είναι 12.5  $\mu\text{gr}/\text{kgr-σωματικού βάρους}$  για τους ενήλικες και 50  $\mu\text{gr}/\text{kgr-σωματικού βάρους}$  για τα βρέφη. Ο IOM(2001) προτείνει το ανώτατο όριο πρόσληψης χαλκού από το φαγητό και τα συμπληρώματα διατροφής ως 10mg/day(WHO,2004). Ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας (WHO) προτεί-

νει σαν ανώτατο όριο πρόσληψης χαλκού τα 12 mg/μέρα για ενήλικους άντρες και 10 mg/μέρα για ενήλικες γυναίκες. Υπέρβαση του παραπάνω ορίου προκαλεί, μη επιθυμητές παρενέργειες στην ανθρώπινη υγεία.

Αυξημένα επίπεδα χαλκού στο σώμα συσχετίζονται με φυσική και πνευματική κούραση καθώς και άλλου τύπου πνευματικές διαταραχές όπως σχιζοφρένεια ,μαθησιακές δυσκολίες ,διακυμάνσεις στην διάθεση ,δυσκολίες στην συγκέντρωση, αρθρίτιδα, εκφυλισμό των αγγείων, διαταραχές στον ύπνο και νευρικές διαταραχές. Έλλειψη χαλκού συνδέεται με άλλου τύπου ασθένειες όπως αύξηση επιπέδων χοληστερίνης, έμφραγμα, καρδιακή αρρυθμία, αυξημένα επίπεδα μελανίνης στο δέρμα, ανεύρισμα, αλλεργίες, άσπρισμα τριχωτού της κεφαλής, αναιμία, ανορεξία και νευρικές διαταραχές ([www.acu-cell.com](http://www.acu-cell.com)).

|   |   |   |  |   |
|---|---|---|--|---|
|   |   |   |   |   |
| <b>Συκώτι</b>   | <b>Όστρακα</b>  | <b>Σαρδέλες</b>   | <b>Ηλιόσποροι</b>  | <b>Καβούρι</b>  |
|  |  |  |  |  |
| <b>Αστακός</b>  | <b>Φιστίκια</b>   | <b>Μανιτάρια</b>  | <b>Ξερά δαμάσκηνα</b>  | <b>Αμύγδαλα</b>   |

**Πίνακας 4: Ορισμένες φυσικές πηγές χαλκού**

[Πηγή:[www.food-info.com](http://www.food-info.com)]

**3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΕΔΑΦΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.**

### **3.1 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΔΑΦΩΝ.**

Το έδαφος είναι ένα μη-συμπαγές πολυφασικό υλικό , το οποίο προέρχεται από την μηχανική ή/και χημική αποσάθρωση των πετρωμάτων. Το έδαφος αποτελείται από :

1. Στερεά ανόργανα και οργανικά συστατικά.
2. Αέρια που προέρχονται από τον ατμοσφαιρικό αέρα και αποτελούν την εδαφική ατμόσφαιρα
3. Υδατικό διάλυμα ανόργανων αλάτων, το οργανικό διάλυμα (Λυκούδη ,2005).

Η μηχανική αποσάθρωση οφείλεται σε παράγοντες όπως ο παγετός, οι συνεχείς θερμοκρασιακές μεταβολές, η διάβρωση από το νερό και τον αέρα, οι λειτουργίες φυτών, ζώων και του ανθρώπου, και οδηγεί σε κατατεμαχισμό και θρυμματισμό βράχων. Αντίθετα η χημική αποσάθρωση προκαλεί την αποσύνθεση των πετρωμάτων λόγω οξείδωσης, ενανθράκωσης, αναγωγής και άλλων χημικών διαδικασιών. Τα προϊόντα της απόθεσης μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το μέγεθός τους ως χαλίκι (gavel), χονδρόκοκκος άμμος (coarse sand), μεσαίου μεγέθους άμμος (medium sand), λεπτόκοκκη άμμος (fine sand), ιλύς (silt), τιλίτης (till) και άργιλος (clay) (πίνακας 5). Γενικά η χημική αποσάθρωση είναι ο κυριότερος παράγων γένεσης λεπτόκοκκων εδαφικών σχηματισμών (ιλύων και αργίλων), ενώ η μηχανική αποσάθρωση συντελεί κυρίως στην δημιουργία των χονδρόκοκκων εδαφών (χαλίκων και άμμων)(Καββαδάς, 2004).

| Άργιλοι | Ιλείς  |       |         | Άμμοι  |       |         | Χάλικες |       |         | Κροκάλες |
|---------|--------|-------|---------|--------|-------|---------|---------|-------|---------|----------|
|         | Λεπτές | Μέσες | Χονδρές | Λεπτές | Μέσες | Χονδρές | Λεπτές  | Μέσες | Χονδρές |          |
|         | 0.002  | 0.006 | 0.02    | 0.06   | 0.2   | 0.6     | 2       | 6     | 20      | 60       |
|         | 0.001  | 0.01  |         | 0.1    |       | 1       |         | 10    |         | 100      |

Διαστάσεις κόκκων (mm)

**Πίνακας 5: Όρια μεγεθών κόκκων εδαφικών υλικών (πηγή: Καββαδάς, 2004).**

Ένας άλλος διαχωρισμός των εδαφών γίνεται με βάση τον τρόπο μεταφοράς και τελικής απόθεσης των προϊόντων της αποσάθρωσης. Έτσι τα εδάφη διακρίνονται σε αυτόχθονα και ιζηματογενή. Τα αυτόχθονα εδάφη προέρχονται από την επιτόπου απόθεση των προϊόντων αποσάθρωσης, χωρίς να μεσολαβήσει μεταφορά τους μακριά από την περιοχή της αποσάθρωσης. Τα ιζηματογενή εδάφη προέρχονται από την μεταφορά των προϊόντων αποσάθρωσης με τα νερά των ποταμών μακριά από την αρχική τους θέση και την επακόλουθη απόθεσή τους στην περιοχή των εκβολών. Σε ορισμένες περιπτώσεις η μεταφορά των προϊόντων γίνεται και από τον αέρα (αιολικές αποθέσεις)(Καββαδάς, 2004).

Οι υποκείμενες του εδάφους στρώσεις του ανώτερου φλοιού αποτελούν το υπέδαφος. Το υπέδαφος διακρίνεται σε βραχώδεις και μαλακούς σχηματισμούς. Οι βραχώδεις σχηματισμοί λέγονται και πετρώματα και διακρίνονται σε πυριγενή, ιζηματογενή και μεταμορφωσιγενή. Τα πυριγενή πετρώματα δημιουργούνται μετά από στερεοποίηση του μάγματος (λάβα). Τα ιζηματογενή πετρώματα είναι εκείνα τα οποία σχηματίζονται από απόθεση ή καταβύθιση υλικών που βρίσκονται σε αιώρηση ή διάλυση μέσα στο νερό θαλασσών λιμνών και ποταμών και μετέπειτα συγκόλληση των υλικών που αποτέθηκαν (διαγένεση) (εικόνα 5). Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που τα ιζηματογενή πετρώματα αποτελούν μόνο το ένα εικοστό του συνολικού όγκου των πετρωμάτων του ανώτερου φλοιού της γης, εντούτης καλύπτουν τα τρία τέταρτα του εδάφους. Τα μεταμορφωσιγενή πετρώματα είναι εκείνα τα οποία έχουν επανακρυσταλλωθεί κάτω από υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμο-

κρασίας σε βαθμό τέτοιο που να εμφανίζουν μορφή πολύ διαφορετική από τα αρχικά πετρώματα. Οι μαλακοί σχηματισμοί προέρχονται από την αποσάθρωση βραχωδών σχηματισμών και διακρίνονται σε αλλουβιακούς (προϊόντα αποσάθρωσης μεταφερόμενα από το νερό, αποθεμένα στον πυθμένα θαλασσών και λιμνών) και υπολλειματικούς (επιτόπου αποθεμένα προϊόντα αποσάθρωσης βράχων).



**Εικόνα 5: Διεργασίες σχηματισμού ιζηματογενών πετρωμάτων(πηγη:[www.geo.auth.gr](http://www.geo.auth.gr))**

Οι σχηματισμοί που αποτελούν το έδαφος και το υπέδαφος συνίστανται από ορυκτά (minerals). Τα ορυκτά είναι ομογενή σώματα ορισμένης χημικής σύστασης που σχηματίστηκαν με ανόργανες διαδικασίες και έχουν σταθερή χημική σύσταση και συγκεκριμένες χημικές ιδιότητες. Τα ορυκτά χωρίζονται σε αργιλικά και μη-αργιλικά. Τα κυριότερα μη-αργιλικά ορυκτά είναι:

- Χαλαζίας
- Άστριοι
- Μαρμαρυγίες
- Πυροξενίτης
- Δολομίτης

Τα κυριότερα αργιλικά ορυκτά είναι:

- Καολινίτης
- Μαντμαριλλονίτης

- Ιλλίτης
- Χλωρίτης
- Βερμικουλίτης(Νικολαΐδης, 2005)

Ο ακόλουθος πίνακας περιλαμβάνει τα κυριότερα ορυκτά και τα συνήθη προϊόντα της χημικής τους αποσάθρωσης.

| ΠΡΟΙΟΝΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΣΑΘΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ   |   |
|---|---|
| Ορυκτό  | Προϊόντα χημικής αποσάθρωσης  |
| <b>Άστριοι (feldspars):</b>   |   |
| ορθόκλαστα (orthoclase)   | απελευθερώνεται κάλιο, σχηματίζεται άργιλος   |
| αλβίτης (albite)  | απελευθερώνεται νάτριο, σχηματίζεται άργιλος  |
| πλαγιόκλαστα (plagioclase)  | απελευθερώνεται νάτριο και ασβέστιο, σχηματίζεται άργιλος                                   |
| <b>Αμφιβολίτες (amphiboles):</b>  |   |
| κερατόλιθος (hornblende)  | απελευθερώνεται ασβέστιο, μαγνήσιο, νάτριο και λίγος σίδηρος                                |
| <b>Πυρόξενοι (pyroxenes):</b>   |   |
| αυγίτης (augite)  | απελευθερώνεται ασβέστιο, μαγνήσιο και λίγος σίδηρος  |
| <b>Μαρμαρυγίες (micas):</b>   |   |
| μοσχοβίτης (muscovite),<br>βιοτίτης (biotite)   | απελευθερώνεται κάλιο, σχηματίζεται άργιλος   |
| <b>Πυριτικά ορυκτά (silica):</b>  |   |
| χαλαζίας (quartz), κριστοβαλίτης<br>(cristobillite), χαλκηδόνιος (chalcedony)                                 | εξαιρετική ανθεκτικότητα σε αποσάθρωση,<br>σχηματίζεται άμμος                               |
| <b>Οξειδια σιδήρου (iron oxides):</b>   |   |
| αιματίτης (hematite), λιμονίτης (limonite),<br>γκαιτίτης (goethite), μαγνητίτης<br>(magnetite)                | απελευθερώνεται σίδηρος, σχηματίζονται<br>κοκκινοκίτρινες αποχρώσεις                        |
| <b>Ανθρακικά ορυκτά (carbonates):</b>   |   |
| καλσίτης (calcite)  | απελευθερώνεται ασβέστιο, σχηματίζονται<br>ασβεστόλιθοι                                     |
| δολομίτης (dolomite)  | απελευθερώνεται ασβέστιο και μαγνήσιο,<br>σχηματίζονται δολομιτικοί άμμοι                   |
| <b>Άλλα ορυκτά:</b>   |   |
| υδροξείδιο του αργιλίου (gibbsite)  | απελευθερώνεται αργίλιο   |
| απατίτης (apatite)  | απελευθερώνεται φωσφόρος  |
| τουρμαλίνης (tourmaline)  | απελευθερώνεται βόριο   |
| ζιρκόνιο (zircon)   | ανθεκτικότητα σε αποσάθρωση   |
| θειούχος σίδηρος (pyrite)   | απελευθερώνεται σίδηρος και θείο  |
| γύψος (gypsum)  | απελευθερώνεται ασβέστιο και θείο, δημιουργούνται<br>όξινα εδάφη                            |
| <b>Άργιλοι (clay minerals):</b>   |   |
| καολινίτης (kaolinite), μοντμοριλονίτης<br>(montmorillonite), βερμικουλίτης<br>(vermiculite), ιλίτης (illite) | απαντώνται στα περισσότερα εδάφη και είναι υπεύθυνα<br>για τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους |

**Πίνακας 6:** Προϊόντα χημικής αποσάθρωσης κυριότερων ορυκτών [πηγή:Καββαδάς, 2004].



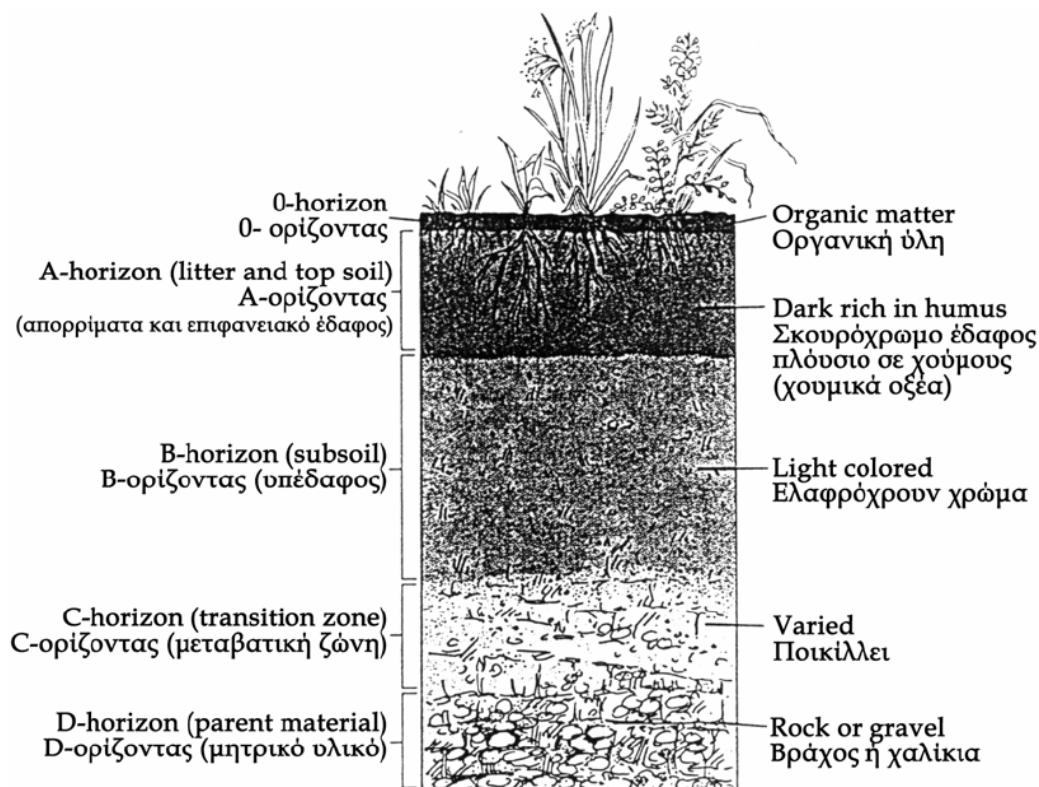
Από άποψη γεωχημικής πλευράς μας ενδιαφέρουν ιδιαίτερα τα αργιλικά ορυκτά καθώς είναι υπεύθυνα για τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους. Τα αργιλικά ορυκτά είναι δευτερογενή ορυκτά διότι προέρχονται από την αποσάθρωση μη αργιλικών ορυκτών τα οποία είναι πρωτογενή ορυκτά. Πρωτογενή ορυκτά είναι αυτά τα οποία αποτελούν τα κυρίως συστατικά των πετρωμάτων. Μια πιο εκτεταμένη αναφορά στους αργίλους και τις ιδιότητές τους θα γίνει σε επόμενη παράγραφο. Εκτός από ορυκτά, τα εδάφη και ιζήματα αποτελούνται και από οργανική ύλη (SOM) και επιφανειακές επιστρώσεις. Η οργανική ύλη χωρίζεται σε χουμική και μη χουμική (μη αποικοδομήσιμα υπολείμματα φυτών). Η χουμική ύλη χωρίζεται σε αδιάλυτα χουμικά, σε φουλβικό οξύ και σε χουμικό οξύ. Τα φουλβικά και χουμικά οξέα αποτελούν το 90% του διαλυτού κλάσματος της οργανικής ύλης στο έδαφος (Νικολαΐδης 2005).

### **3.2 ΕΔΑΦΙΚΟΙ ΟΡΙΖΟΝΤΕΣ**

Τα εδάφη διαμορφώνονται σε στοιβάδες ο οποίες έχουν διαφορετική σύσταση και καλούνται εδαφικοί ορίζοντες (horizons). Μία εδαφοτομή (προφίλ) περιέχει τους ακόλουθους ορίζοντες.

1. Ο επιφανειακός ορίζοντας O (O horizon). Ανώτατο στρώμα εδάφους που είναι στρώμα νεκρής οργανικής (surface litter).
2. Ο ορίζοντας A (A horizon) που αποτελεί ανάμιξη οργανικής ύλης και ανόργανης ύλης (topsoil).
3. Ο ορίζοντας E (E horizon), που είναι η ζώνη που διαχωρίζει το επιφανειακό έδαφος από το υπέδαφος. Η διαλυμένη ή αιωρούμενη ύλη κινείται προς τη στοιβάδα αυτή και γι'αυτό ονομάζεται ζώνη απόπλυμάτων (leaching zone).
4. Ο ορίζοντας B (B horizon), που είναι εμπλουτισμένος με κολλοειδή και θρεπτικές ουσίες οι οποίες αποπλήθηκαν από τον ορίζοντα A.
5. Ο ορίζοντας C που είναι το ημιαποσαθρωμένο μητρικό πέτρωμα (parent material).

6. Ορίζοντας R (R horizon), που είναι το βραχώδες υπόθεμα που υπάρχει κάτω από το έδαφος. Επί του ορίζοντα R, δύναται να έχει επικαθίσει ξένο έδαφος, π.χ. αλλουβιακά κολλουβιακά.

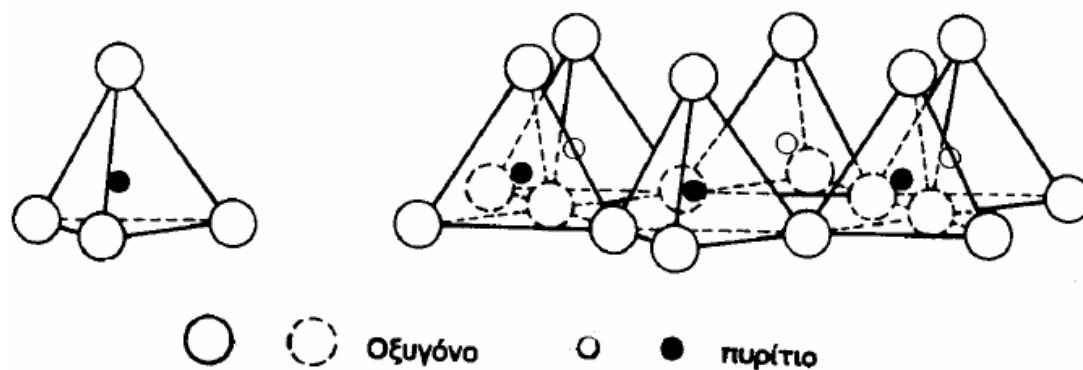


**Εικόνα 6:** Παράδειγμα των στοιβάδων (ορίζοντες) του εδάφους και της κύριας σύστασης που χαρακτηρίζει τους διάφορους εδαφικούς ορίζοντες(πηγή: Βαλαβανίδης, 2007).

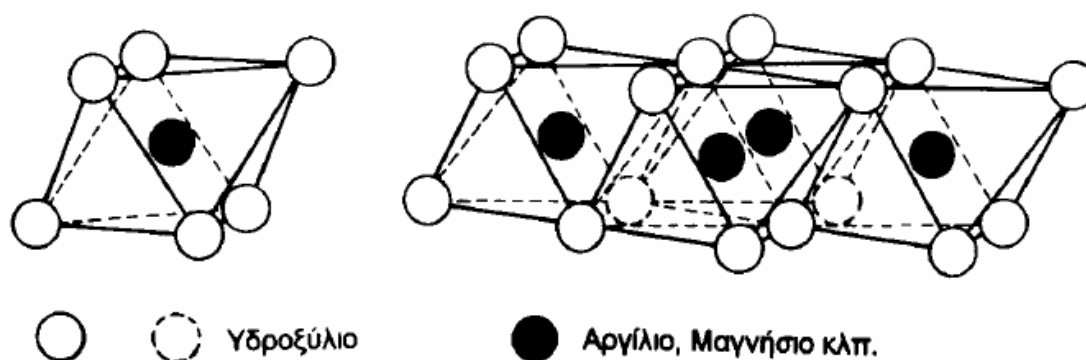
### 3.3 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ-ΤΑ ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.

Όπως έχει προαναφερθεί οι άργιλοι είναι υπεύθυνοι για τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους. Άργιλοι ονομάζονται τα σωματίδια με αποτελεσματική διάμετρο μικρότερη των 2μm. Τα αργιλικά σωματίδια είναι λεπτά και πλακόμορφα και αποτελούνται από διστρωματικούς ή

τριστηρωματικούς φυλλοειδείς σχηματισμούς πυριτικών τετραέδρων και αργιλικών οκταέδρων (εικόνες 7 και 8).



**Εικόνα 7: Τετραέδρα του πυριτίου [Πηγή:Καββαδάς, 2004].**



**Εικόνα 8: Οκταέδρα του αργιλίου[Πηγή:Καββαδάς, 2004].**

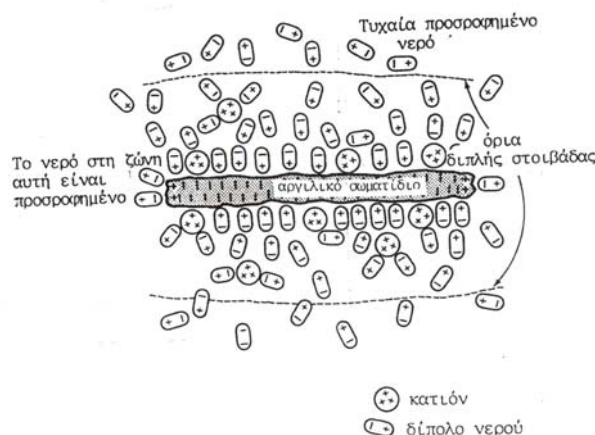
Τα αργιλικά φύλλα συνδέονται μεταξύ τους το ένα πάνω από το άλλο και δημιουργούν τα αργιλικά ορυκτά. Σε γενικές γραμμές τα αργιλικά φύλλα συνενώνονται με δεσμούς των εξής τύπων:

- 1.) Δεσμούς υδρογόνου. Εξαιτίας της μεγάλης ισχύος του δεσμού λαμβάνει χώρα συνένωση αργιλικών φύλων σε αρκετό πάχος.
- 2.) Δεσμοί Van der Waals. Δεσμοί μέτριας ισχύος. Τα αργιλικά σωματίδια συνενώνονται σε μικρό πάχος.
- 3.) Δεσμοί που οφείλονται σε ισόμορφη αντικατάσταση. Κατά την ισόμορφη αντικατάσταση, άτομα του αργιλικού φύλλου (π.χ.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ή  $\text{Si}^{4+}$ ) αντικαθίστανται από άτομα ίσου ή μικρότερου σθένους (π.χ.

αντικατάσταση  $Al^{+3}$  με  $Mg^{+2}$ ). Έτσι δημιουργείται πλεόνασμα αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια του αργιλικού φύλλου το οποίο εξισορροπείται με δέσμευση ελεύθερων κατιόντων που υπάρχουν διαλυμένα στο υπόγειο νερό, στην αργιλική επιφάνεια. Τα κατιόντα αυτά με την σειρά τους συνδέουν τα αργιλικά φύλλα με χαλαρούς δεσμούς. Η ικανότητα των αργιλικών σωματιδίων να δεσμεύουν ελεύθερα κατιόντα ονομάζεται ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (cation exchange capacity). Προφανώς η ισόμορφη αντικατάσταση και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων συνδέονται ποσοτικά και εκ τούτου αύξηση της πρώτης φέρει αύξηση και της δεύτερης. Επίσης είναι δυνατόν να έχουμε αντικατάσταση των δεσμευμένων στην επιφάνεια του αργιλικού σωματιδίου κατιόντων. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ιονοανταλλαγή. Η ιονοανταλλαγή είναι μια διαδικασία που συνεισφέρει στην μείωση της κινητικότητας των ρύπων στο υπέδαφος λόγω αντικατάστασης κατιόντων που υπάρχουν στο υπόγειο νερό από κατιόντα κάποιου ρύπου με αποτέλεσμα την δέσμευσή του (π.χ αντικατάσταση του  $Ca^{+2}$  με  $As^{+4}$ ) (Καββαδάς, 2004). Με την ιονοανταλλαγή θα ασχοληθούμε σε επόμενη παράγραφο .

Ενώ η παρουσία του νερού έχει μηδενική σχεδόν επίδραση στην μηχανική συμπεριφορά των χονδρόκοκκων εδαφών δεν συμβαίνει το ίδιο και με τους αργίλους. Η συμπεριφορά τους επηρεάζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα του εδάφους σε νερό καθώς και από παράγοντες όπως το pH, το είδος των κατιόντων ρύπων που είναι διαλυμένα στο νερό, την συγκέντρωσή τους, το σθένος τους, την θερμοκρασία του νερού κτλ. Τα μόρια του νερού δρουν ως ηλεκτρικά δίπολα με το μόριο του οξυγόνου να είναι ο αρνητικός πόλος και τα υδρογόνα ο θετικός. Τα δίπολα αυτά προσανατολίζονται κατάλληλα υπό την επίδραση των ελκτικών δυνάμεων της αρνητικής επιφάνειας των αργιλικών σωματιδίων και προσροφώνται σε αυτήν σχηματίζοντας την λεγόμενη διπλή στρώση νερού (εικόνα 9). Η έλξη των διπόλων του νερού προς την αργιλική επιφάνεια οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις οι οποίες είναι αντιστρόφως ανάλογες του τετραγώνου της απόστασης. Έτσι δημιουργείται μία ζώνη γύρω από το αργιλικό σωματίδιο στην οποία το νερό έχει διαφορετικές

ιδιότητες από ότι το ελεύθερο νερό και η οποία καθορίζει την γεωμετρική δομή των αργίλων.



**Εικόνα 9: Ενδεικτική διάταξη διπλής στιβάδας γύρω από αργιλικό σωματίδιο[Πηγή Κοκκινάκη,2005].**

Η γεωμετρική δομή των αργιλικών σωματιδίων μέσα στη μάζα των αργίλων καθορίζεται από δύο αντιφατικούς παράγοντες. Τις απωστικές ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ των γειτονικών διπλών στρώσεων και το ηλεκτρικό πλέγμα ελκτικών δυνάμεων τύπου Van der Waals οι οποίες εμφανίζονται λόγω της κοινής ύπαρξης των αρνητικά φορτισμένων γειτονικών επιφανειών και των διαλυμένων κατιόντων που παρεμβάλλονται ανάμεσά τους. Έτσι όταν το υπόγειο νερό είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε μονοσθενή κατιόντα κυριαρχούν οι απωστικές δυνάμεις, η διπλή στρώση έχει μεγάλο πάχος και η διάταξη των αργιλικών πλακιδίων είναι παράλληλη στην αργιλική μάζα (dispersed structure). Άργιλοι αυτού του τύπου έχουν μικρότερη διατμητική αντοχή και διαπερατότητα, μεγαλύτερη συμπιεστότητα και μεγαλύτερη τάση για αύξηση του όγκου με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό. Μείωση της συγκέντρωσης του νερού έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του πάχους της διπλής στρώσης και την επικράτηση των ελκτικών δυνάμεων τύπου Van der Waals οι οποίες φέρνουν τα αργιλικά σωματίδια σε επαφή (flocculation) και επιφέρουν αύξηση της διατμητικής αντοχής του εδάφους. Το ίδιο αποτέλεσμα έχει και η αύξηση της παρουσίας κατιόντων (π.χ. ρύπων) στο έδαφος λόγω της εξουδετέρωσης των απωστικών

δυνάμεων από το θετικό φορτίο τους. Επίσης η παρουσία ρύπων επηρεάζει έντονα την διαπερατότητα των αργιλικών στρώσεων με τους εξής διαφορετικούς τρόπους.

1. Μεταβολή του πάχους διπλών στρώσεων
2. Μεταβολής της γεωμετρικής δομής των αργιλικών στρώσεων από παράλληλη σε ακανόνιστη.
3. Έμφραξη των εδαφικών πόρων λόγω προσρόφησης των ρύπων στην επιφάνεια των αργιλικών πλακιδίων, την καθίζηση ουσιών ή την ανάπτυξη μικροοργανισμών στις αργιλικές επιφάνειες.

Πιο συγκεκριμένα τα διαλυμένα άλατα, τα ανόργανα οξέα και οι οργανικές ουσίες προκαλούν αύξηση της διαπερατότητας έως και 1000 φορές λόγω μείωσης του πάχους των διπλών στρώσεων και της κροκίδωσης (flocculation) που δημιουργείται. Αντίθετα η παρουσία βαρέων μετάλλων προκαλεί μείωση της διαπερατότητας λόγω έμφραξης των εδαφικών πόρων. Η επίδραση των ρύπων στην διαπερατότητα των εδαφών έχει σημαντικές επιπτώσεις στην σωστή λειτουργία των σφραγιστικών αργιλικών στρώσεων κατά την δημιουργία των Χ.Υ.Τ.Α (Καββαδάς, 2004) .

### **3.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΤΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ**

Τα εδαφικά υλικά έχουν την ικανότητα να αλληλεπιδρούν με διάφορους ρύπους κατά την διήθηση του υπογείου νερού διαμέσου των εδαφικών πόρων. Η αλληλεπίδραση αυτή μπορεί να καταλήξει στη μερική ή ακόμη και στην πλήρη αδρανοποίηση του ρυπαντικού φορτίου του υπογείου νερού. Οι διεργασίες αδρανοποίησης αλλά και χρονικής καθυστέρησης της κίνησης των ρύπων στο υπόγειο νερό αποδίδονται με τον όρο γεωχημική υποβάθμιση (Geochemical Attenuation). Υπό κατάλληλες συνθήκες τα εδαφικά υλικά μπορούν να “παγιδεύσουν” διάφορους ρύπους και να παρεμποδίσουν την περαιτέρω κίνησή τους. Η ικανότητα γεωχημικής υποβάθμισης των ρύπων είναι μεγαλύτερη στα αργιικά

εδάφη λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.

Οι κυριότεροι μηχανισμοί που συντελούν στην γεωχημική υποβάθμιση των ρύπων είναι:

1. Η ανταλλαγή κατιόντων και ανιόντων μεταξύ των ρύπων και των αργιλικών ορυκτών.
2. Η προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων από το υδροξείδιο του σιδήρου και του μαγνησίου των αργιλικών ορυκτών.
3. Η προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων στην οργανική ύλη του εδάφους.
4. Η προσρόφηση οργανικών ουσιών στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών.
5. Η δημιουργία συμπλόκων στο υδατικό διάλυμα.
6. Η καθίζηση ή αντίστοιχα διαλυτοποίηση των ρύπων ανάλογα με τις συνθήκες του συστήματος.
7. Η οξείδωση ή αναγωγή των ρύπων με αποτέλεσμα την δημιουργία ακίνδυνων προϊόντων.
8. Η διάχυση και συμμεταφορά του ρύπου στο υδατικό διάλυμα.

Η λειτουργία των μηχανισμών γεωχημικής υποβάθμισης των ρύπων και συνεπώς η συμμετοχή τους στην αποτελεσματική μείωση του ρυπαντικού φορτίου του υπογείου νερού είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στις συνθήκες περιβάλλοντος και συγκεκριμένα εξαρτάται από τρεις παράγοντες.

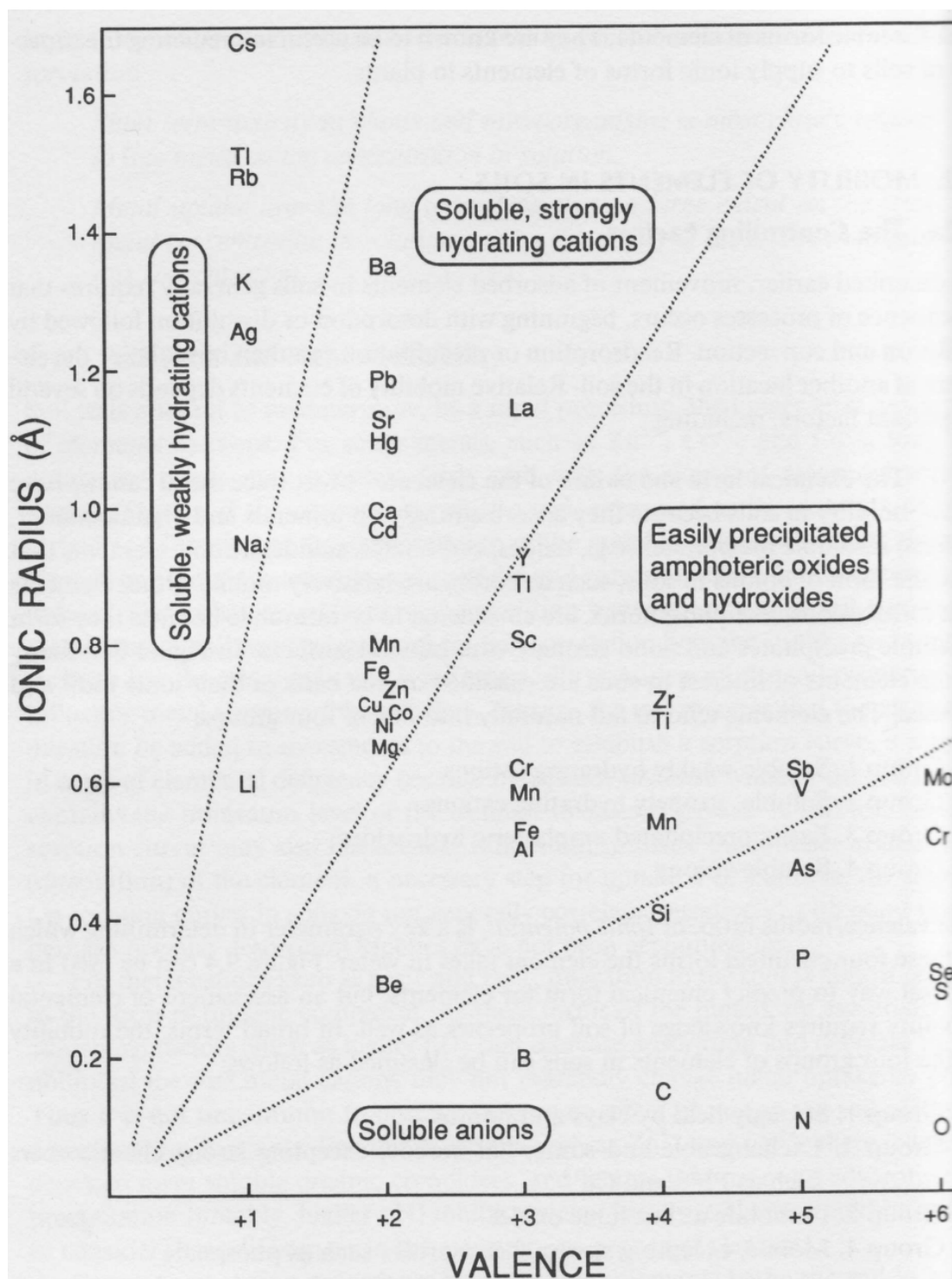
Ο πρώτος παράγων που ελέγχει την κινητικότητα των μετάλλων στο έδαφος είναι η χημική τους μορφή και η φύση των ουσιών που είναι διαλυμένες στο υπόγειο νερό. Τα περισσότερα μεταλλικά κατιόντα έχουν χαμηλή κινητικότητα στα εδάφη επειδή προσροφώνται ισχυρά στα ορυκτά και την οργανική ύλη ή σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις που καθιζάνουν όπως οξείδια, ανθρακικά και θειικά άλατα. Ορισμένα στοιχεία παίρνουν μορφή ανιόντων στο έδαφος, όπως ο φώσφορος ο οποίος είναι σχετικά ακίνητος διότι σχηματίζει ενώσεις που καθιζάνουν και προσροφάται ισχυρά στις αργιλικές επιφάνειες. Στο γράφημα 3 τα

μέταλλα ταξινομούνται με βάση την ιονική ακτίνα και το σθένος τους. Τα μέταλλα ταξινομούνται με φυσικό τρόπο σε μία από τις τέσσερις παρακάτω ομάδες.

1. Διαλυτά, ελάχιστα ενυδατωμένα κατιόντα
2. Διαλυτά, ισχυρά ενυδατωμένα κατιόντα.
3. Εύκολα κατακρημνίσιμα επαμφοτερίζοντα υδροξείδια.
4. Διαλυτά ανιόντα.

Ο λόγος σθένους ακτίνας, ή ιονικό δυναμικό ενός στοιχείου, είναι μία παράμετρος κλειδί στον προσδιορισμό της χημικής μορφής που θα πάρει κάποιο στοιχείο στο νερό. Ο προσδιορισμός αυτός μπορεί να γίνει με την βοήθεια του γραφήματος 3, αλλά για την εκτίμηση της κινητικότητας είναι αναγκαία και η γνώση των ιδιοτήτων του εδάφους.





**Γράφημα 3:** Ταξινόμηση μετάλλων σε 4 ομάδες με βάση του ιονικού φορτίου και της ακτίνας [Πηγή: Mc Bride, 1994].

Σε γενικές γραμμές κάθε μία από τις τέσσερις ομάδες χημικών ειδών που περιγράφηκαν παραπάνω μπορεί να χαρακτηριστεί αντίστοιχα ως :

1. Μέταλλα που έχουν ισχυρή τάση να δεσμεύονται σε άργιλο και χούμο.
2. Μέταλλα που σχηματίζουν είδη εύκολα ανταλλάξιμα και σχετικά ευκίνητα. Εξαιρέση αποτελούν ορισμένοι ισχυροί χημειοροφητές όπως ο μόλυβδος και ο χαλκός.
3. Ακίνητα μέταλλα όπως τα αδιάλυτα οξείδια των μετάλλων.
4. Ευκίνητα μέταλλα, εκτός από ορισμένους ισχυρούς χημειοροφητές όπως ο φώσφορος (Mc Bride, 1994).

Ο δεύτερος παράγοντας που επηρεάζει την σχετική κινητικότητα των μετάλλων στο έδαφος είναι οι γεωχημικές και ορυκτολογικές ιδιότητες των εδαφικών σχηματισμών διαμέσου των οποίων γίνεται η διήθηση. Τα μέταλλα είναι λιγότερο κινητικά στα εδάφη που παρέχουν μεγάλες ποσότητες ενεργών κέντρων προσρόφησης ή που το χημικό περιβάλλον ευνοεί την καθίζηση του μετάλλου. Τα οξείδια του σιδήρου, αργιλίου και μαγγανίου, προσφέρουν θέσεις προσρόφησης για το διαλυμένα ιόντα του υδατικού διαλύματος. Τα πυριτικά ορυκτά προσφέρουν θέσεις ανταλλαγής κατιόντων και λίγες θέσεις προσρόφησης ανιόντων και κατιόντων σε αντίθεση με τα μη-κρυσταλοποιημένα αργιλοπυριτικά ορυκτά που προσφέρουν μεγάλη ποσότητα κέντρων προσρόφησης. Επίσης τα μεταλλικά κατιόντα προσροφώνται έντονα στην οργανική ύλη του εδάφους. Σε γενικές γραμμές εδάφη που έχουν υψηλές ποσότητες αργλικών, οξειδίων και χουμικών διατηρούν ένα μεγάλο μέρος των ικνομετάλλων.

Επίσης οι χημικές ιδιότητες του εδάφους παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατακράτηση των μετάλλων. Για παράδειγμα το υψηλό pH ευνοεί την προσρόφηση και καθίζηση των μεταλλικών κατιόντων ως οξείδια, υδροξείδια και ανθρακικά. Το αντίθετο συμβαίνει για τα μεταλλικά ανιόντα όπως ο μόλυβδος και το σελήνιο. Οι αλκαλικές συνθήκες στα εδάφη σχετίζονται με αυξημένα επίπεδα  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  (σε σχέση με τα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$ ). Επειδή πολλά ανιόντα σχηματίζουν πολύ πιο διαλυτές μορφές αν συνδυαστούν με  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  από ότι με τα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$ , η αλκαλικότητα του εδάφους πολλές φορές συνδυάζεται με υψηλή κινητικότητα των μεταλλικών ανιόντων. Για παράδειγμα το βόριο και ο

μόλυβδος εκχυλίζονται εύκολα από τα αλκαλικά εδάφη των άνυδρων περιοχών. Επίσης η υψηλή αλκαλικότητα μπορεί να ευνοήσει την κινητικότητα ορισμένων μεταλλικών κατιόντων όπως του χαλκού επειδή το αλκαλικό περιβάλλον ευνοεί τον σχηματισμό εύκολα διαλύσιμων μεταλλικών συμπλόκων με οργανική ύλη και υδροξύλια. Γενικώς οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας των μηχανισμών γεωχημικής υποβάθμισης αναπτύσσονται στην περιοχή του ουδέτερου pH, δηλαδή για τιμές του pH μεταξύ 5 και 8 (Daniel, 1993). Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η αλατότητα στα εδάφη σχετίζεται με υψηλές συγκεντρώσεις αλογονοϊδίων, κυρίως ανιόντων χλωρίου, τα οποία σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα όταν συνδυαστούν με συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα (Mc Bride, 1994).

Οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες είναι μία ακόμα χημική ιδιότητα, η οποία επηρεάζει την κινητικότητα των μετάλλων στο έδαφος. Η διαλυτότητα των μετάλλων στο έδαφος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την οξειδωτική κατάστασή τους. Για παράδειγμα τα χαλκόφιλα στοιχεία (π.χ. Cu, Hg, Pb, Cd, Zn, As, Se) σχηματίζουν αδιάλυτα θειικά ορυκτά σε αλκαλικά περιβάλλοντα όπου το θειούχο ιόν ( $S^{2-}$ ) παράγεται από αναγωγή του θειικού ιόντος ( $SO_4^{2-}$ ). Τα χαλκόφιλα στοιχεία όταν βρίσκονται σε θειούχα μορφή έχουν ελάχιστη διαλυτότητα και επομένως είναι σχεδόν ακίνητα στο έδαφος (Mc Bride 1994).

Ο τρίτος παράγοντας ο οποίος επηρεάζει την σχετική κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στα εδάφη είναι το φυσικό και βιολογικό περιβάλλον των εδαφών. Η υψηλή διαλυτότητα των μετάλλων ευνοεί την κινητικότητά τους όταν συνυπάρχει με υπόγεια κίνηση νερού. Στα άνυδρα εδάφη η κίνηση του νερού είναι προς τα πάνω. Όταν το νερό φτάσει στην επιφάνεια του εδάφους εξατμίζεται και η συγκέντρωση των μετάλλων αυξάνει. Αντίθετα στα υγρά κλίματα η κίνηση του νερού είναι προς τα κάτω και την ροή του νερού ακολουθούν και τα εκχυλιζόμενα μέταλλα. Παρόλα αυτά οι ρίζες μπορούν να αναχαιτίσουν την κίνηση των κινητικών μετάλλων και να απορροφήσουν τα ακίνητα μέταλλα τα οποία συσσωρεύονται στο φυτό. Όταν το φυτό αποσυντεθεί και σχηματιστεί χούμος, συγκεκριμένα μέταλλα βιοσυσσωρεύονται στο επιφανειακό

έδαφος. Πολλά από αυτά τα μέταλλα μπορεί να μην είναι θρεπτικά ή ακόμα να είναι φυτοτοξικά.

Η επιστημονική εμπειρία δείχνει ότι ορισμένοι ρυπαντές όπως ο μόλυβδος και ο χαλκός, προσροφώνται τόσο ισχυρά στο έδαφος ώστε η παρουσία τους να είναι ουσιαστικά μόνιμη. Περιοχές οι οποίες είχαν ρυπανθεί πριν δεκαετίες, ακόμα διατηρούν χαλκό και μόλυβδο στην επιφάνεια του εδάφους. Ακόμα και στα υγρά κλίματα όπου η εκχύλιση των μετάλλων είναι σχεδόν συνεχής, η πλήρης απομάκρυνση των σχετικά ακίνητων μετάλλων θα γίνει σε εκατοντάδες χρόνια (Mc Bride, 1994).

Σε γενικές γραμμές μπορούμε να πούμε ότι:

- Τα αργιλικά εδάφη έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε βαρέα μέταλλα από ότι τα χονδρόκοκκα εδάφη.
- Τα εδάφη που είναι πλούσια σε χουμικά έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε βαρέα μέταλλα από αυτά που δεν είναι. Αυτό οφείλεται στην προσρόφηση και την βιοσυσσώρευση που αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο.
- Τα εδάφη που περιορίζονται σε ουδέτερο προς αλκαλικό pH έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα από αυτά που υπόκεινται σε όξινες επιρροές (π.χ. όξινη βροχή)(Mc Bride, 1994).

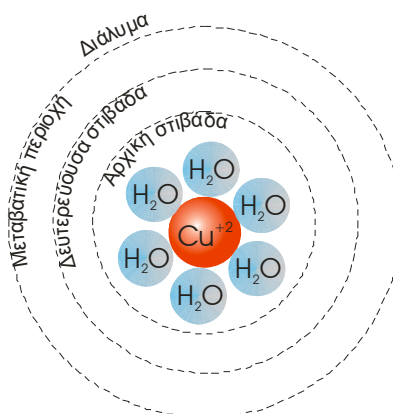
Τέλος θα πρέπει να γίνει κατανοητό ότι οι μηχανισμοί απορρύπανσης που αναφέρθηκαν στην αρχή της παραγράφου δεν έχουν απεριορίστες δυνατότητες. Είτε υπόκεινται σε κορεσμό με συνέπεια την πλήρη αδρανοποίησή τους, είτε η λειτουργία τους παρεμποδίζεται λόγω της ευαισθησίας τους στις συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασία, υγρασία, pH, πίεση, παρουσία καταλυτών κτλ. Κατά συνέπεια, τα θέματα της προστασίας του περιβάλλοντος δεν θα πρέπει να επαφίενται μόνον στους φυσικούς μηχανισμούς υποβάθμισης, δηλαδή “...the solution to pollution is not dilution” (η λύση για την ρύπανση δεν είναι η αραιώση) (Καββαδάς 2004).

### 3.4.1 Συμπλοκοποίηση διαλυτών μετάλλων με υποκαταστάτες.

Όταν ένα δείγμα νερού στέλνεται στο εργαστήριο για ανάλυση μετάλλων (metal analysis), τα αποτελέσματα εκφράζονται σαν ολικές συγκεντρώσεις. Στην πραγματικότητα τα μέταλλα επιδρούν με ανιόντα τα οποία βρίσκονται στο υπόγειο νερό και σχηματίζουν χημικές ενώσεις ή υδατικά σύμπλοκα. Για παράδειγμα το κάδμιο μπορεί να υπάρχει στο διάλυμα σαν  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdCl}_2^0$ ,  $\text{CdOH}^+$  ή και άλλα ακόμα σύμπλοκα ιόντα (Palmer και Fish, 1991)). Ως σύμπλοκο ιόν (complex ion) ορίζεται ο συνδυασμός ενός κεντρικού μεταλλικού κατιόντος με έναν ή περισσότερους υποκαταστάτες (ligands). Υποκαταστάτης είναι ένα ανιόν ή μόριο (περιλαμβάνει άτομα οξυγόνου, αζώτου ή θείου) το οποίο βρίσκεται στην σφαίρα επιρροής του κεντρικού ιόντος (π.χ. το νερό στην περίπτωση του  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ). Το νερό πολλές φορές παραλείπεται στην θεώρηση των υποκαταστατών διότι θεωρείται δεδομένο. Οι υπόλοιποι υποκαταστάτες διαπερνούν την σφαίρα ενυδάτωσης του κεντρικού ιόντος αντικαθιστώντας ένα ή περισσότερα μόρια νερού. Τα ζευγάρια ιόντων (ion pairs) από την άλλη πλευρά σχηματίζονται από σύνδεση με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως μεταξύ δύο ενυδατωμένων ιόντων. Κατά την σύνδεση οι σφαίρες ενυδάτωσης των κεντρικών ιόντων εφάπτονται (δεν επικαλύπτονται) και τα δύο ενυδατωμένα ιόντα συμπεριφέρονται σαν ενιαίο σώμα. (Bohn, Mc NEAL, O'Connor, 1985). Τα σύμπλοκα ιόντων και ζευγάρια ιόντων είναι συνώνυμα των συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας (inner sphere complexes) και εξωτερικής σφαίρας (outer-sphere complexes) αντίστοιχα.

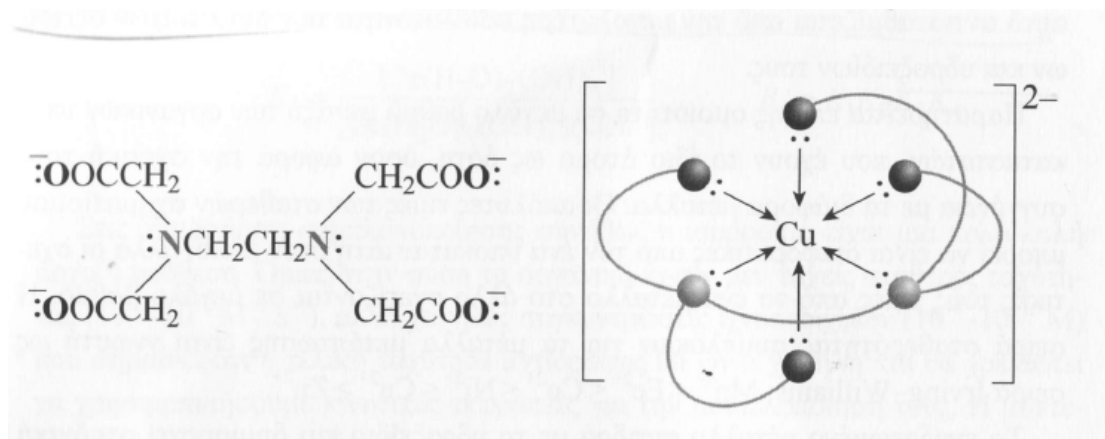
Όταν οι υποκαταστάτες προσκολλώνται σε ένα σημείο ονομάζονται μονοδοντικοί (mono-dontate) ενώ όταν προσκολλώνται σε πολλά σημεία ονομάζονται πολυδοντικοί (multi-dontate). Χηλική ομάδα είναι ο υποκαταστάτης ο οποίος έχει ένα μόριο ή ένα ιόν που προσκολλάται στο κεντρικό μέταλλο με δύο ή περισσότερα ζεύγη ηλεκτρονίων (Νικολαΐδης, 2005). Η σχετική τάση των μετάλλων να σχηματίζουν σύμπλοκα είναι η εξής:  $\text{Fe(III)} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Fe(II)} > \text{Mn}$

$>Ca >Mg$  (Hanzlik, 1976). Για να κατανοήσουμε την φύση ενός σύμπλοκου ιόντος μπορούμε να θεωρήσουμε το ιόν του χαλκού  $Cu^{2+}$  στο νερό. Το ιόν του χαλκού στο υδατικό διάλυμα θα είναι ενυδατωμένο και τα μόρια του νερού θα σχηματίζουν τέσσερις στοιβάδες ενυδάτωσης γύρω από το κεντρικό μέταλλο (εικόνα 10). Η πρώτη στοιβάδα ονομάζεται αρχική στοιβάδα ενυδάτωσης. Τα μόρια του νερού σε αυτήν την στοιβάδα σχηματίζουν χημικό δεσμό με το κεντρικό ιόν. Στην δεύτερη στοιβάδα ενυδάτωσης (δευτερεύουσα στοιβάδα) τα μόρια του νερού διατάσσονται λόγω της ηλεκτροστατικής επίδρασης του ιόντος. Η μεταβατική περιοχή (τρίτη στοιβάδα) διαχωρίζει το ενυδατωμένο μέταλλο από την κύρια μάζα του διαλύματος. Υπάρχουν λιγότερα μόρια νερού και ο διαλύτης βρίσκεται σε αταξία. Μετά το όριο αυτής της στοιβάδας υπάρχει η κύρια μάζα του διαλύματος στην οποία η παρουσία του μεταλλικού ιόντος δεν είναι αισθητή.



**Εικόνα 10: Στοιβάδες ενυδάτωσης του ιόντος του χαλκού**  
[πηγή: Κοκκινάκη, 2005] .

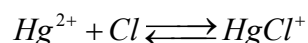
Τώρα, αν σε αυτό το ενυδατωμένο διάλυμα χαλκού προσθέσουμε EDTA, αυτό θα προσφέρει τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων από τα τέσσερα οξυγόνα και δύο ζεύγη από τα δύο άζωτα και θα σχηματίσει ένα ισχυρό χημικό σύμπλοκο με τον χαλκό (εικόνα 11). Οι χημικές αντιδράσεις επιφέρουν θετική αλλαγή στην εντροπία του συστήματος, γεγονός που τις κάνει θερμοδυναμικά πιο σταθερές (Νικολαΐδης, 2005).



**Εικόνα 11:** Αναπαράσταση των ιόντων EDTA<sup>4-</sup> και [CuEDTA]<sup>2-</sup> [Πηγή: Νικολαΐδης, 2005].

Η συγκέντρωση των υδατικών συμπλόκων που μελετάμε εξαρτάται από την συγκέντρωση των μετάλλων ενδιαφέροντος μας, την συγκέντρωση των υποκαταστατών και την συγκέντρωση άλλων μεταλλικών ιόντων που συναγωνίζονται για τον υποκαταστάτη. Η διενέργεια χημικών αντιδράσεων εξαρτάται κυρίως από την συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων και όχι από την ολική συγκέντρωση μετάλλων. Η γνώση της συγκέντρωσης των συμπλόκων που έχουν σχηματιστεί είναι σημαντική για τον προσδιορισμό των διεργασιών που παίζουν τον σημαντικότερο ρόλο στην γεωχημική υποβάθμιση των βαρέων μετάλλων (Palmer και Fish, 1991).

Ο σχηματισμός ανόργανων υδατικών συμπλόκων είναι μία γρήγορη διαδικασία η οποία μπορεί να περιγραφεί από εκφράσεις ισορροπίας. Για παράδειγμα ο σχηματισμός του χλωριούχου υδραργύρου μπορεί να περιγραφεί από την αντίδραση:



Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης είναι:

$$K = \frac{\{\text{Hg}^{2+}\}\{\text{Cl}^-\}}{\{\text{HgCl}^+\}}$$

όπου στις παρενθέσεις είναι οι ενεργότητες των αντιδρώντων και προϊόντων. Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων όλων των χημικών μορφών στο διάλυμα απαιτεί την γνώση των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων και των υποκαταστατών καθώς και τις σταθερές ισορροπίας των

αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο διάλυμα. Οι ολικές συγκεντρώσεις υπολογίζονται με χημική ανάλυση του υδατικού δείγματος στο εργαστήριο. Οι σταθερές ισορροπίας σχηματισμού ανόργανων συμπλόκων έχουν ερευνηθεί από πολλούς επιστήμονες και μπορούν να αναζητηθούν σε πολλές πηγές. Μία εκτενής λίστα θερμοδυναμικών δεδομένων δίδεται από τους Nordstorm και Munoz (1985).

### **3.4.2 Προσρόφηση/Επιφανειακή συμπλοκοποίηση**

Προσρόφηση είναι η προσκόλληση διαλυτών ουσιών στην επιφάνεια των στερεών ή στην διεπιφάνεια στερεών και υγρών (π.χ. εδαφικών σωματιδίων και νερού). Γενικά όμως υπάρχουν τρεις διαφορετικοί όροι οι οποίοι συνδέονται με το φαινόμενο αυτό: η προσρόφηση (adsorption), η απορρόφηση (absorption) και η ρόφηση (sorption). Η απορρόφηση ορίζεται ως η κατανομή μιας ουσίας μεταξύ δύο φάσεων (π.χ. ανάμεσα στο υπόγειο νερό και στον οργανικό άνθρακα του εδάφους), ενώ η ρόφηση περιλαμβάνει την προσρόφηση και την απορρόφηση. Η ουσία η οποία προσροφάται ονομάζεται adsorbate ενώ ο προσροφητής ονομάζεται adsorbent (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).

Η προσρόφηση είναι η πιο σημαντική διαδικασία που επηρεάζει την κινητικότητα θρεπτικών ουσιών και ρυπαντών στα εδάφη και υπόγεια νερά καθώς και την χημική διάβρωση ορυκτών στο υπέδαφος. Η διαδικασία της προσρόφησης συνεισφέρει σημαντικά στην γεωχημική υποβάθμιση των ρύπων καθώς στα εδαφικά σωματίδια είναι δυνατόν να προσροφηθούν βαρέα μέταλλα (π.χ. χαλκός, χρώμιο), ιχνοστοιχεία (π.χ. σελήνιο, αρσενικό) και διάφορες ενώσεις (π.χ. οργανικές ενώσεις, ελεύθερα κυανιούχα, κ.α.). Έτσι με το μηχανισμό της προσρόφησης δεσμεύεται το χρώμιο στο οξείδια σιδήρου των εδαφικών κόκκων και συντελείται η αδρανοποίηση των κυανιούχων και των μεταλλικών τους ενώσεων κατά την κίνησή τους διαμέσου των αργιλικών ορυκτών (Smith and Struhsacker 1988).

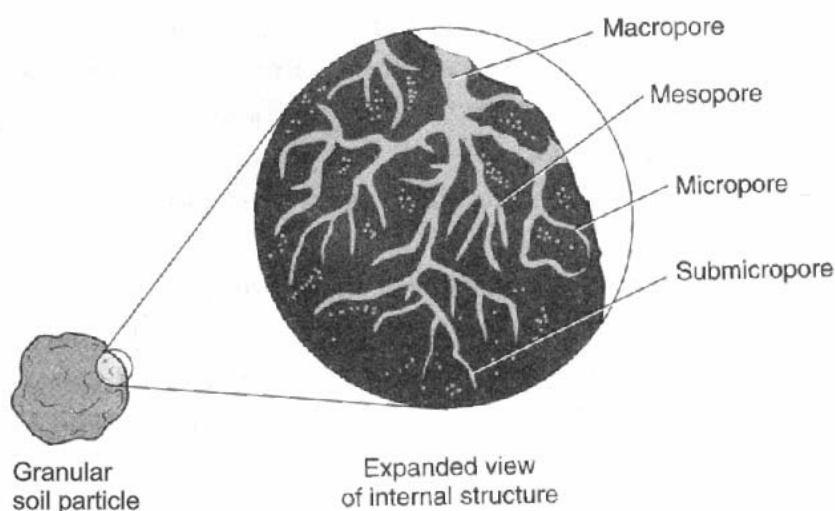


Υπάρχουν τρία είδη προσρόφησης τα οποία είναι:

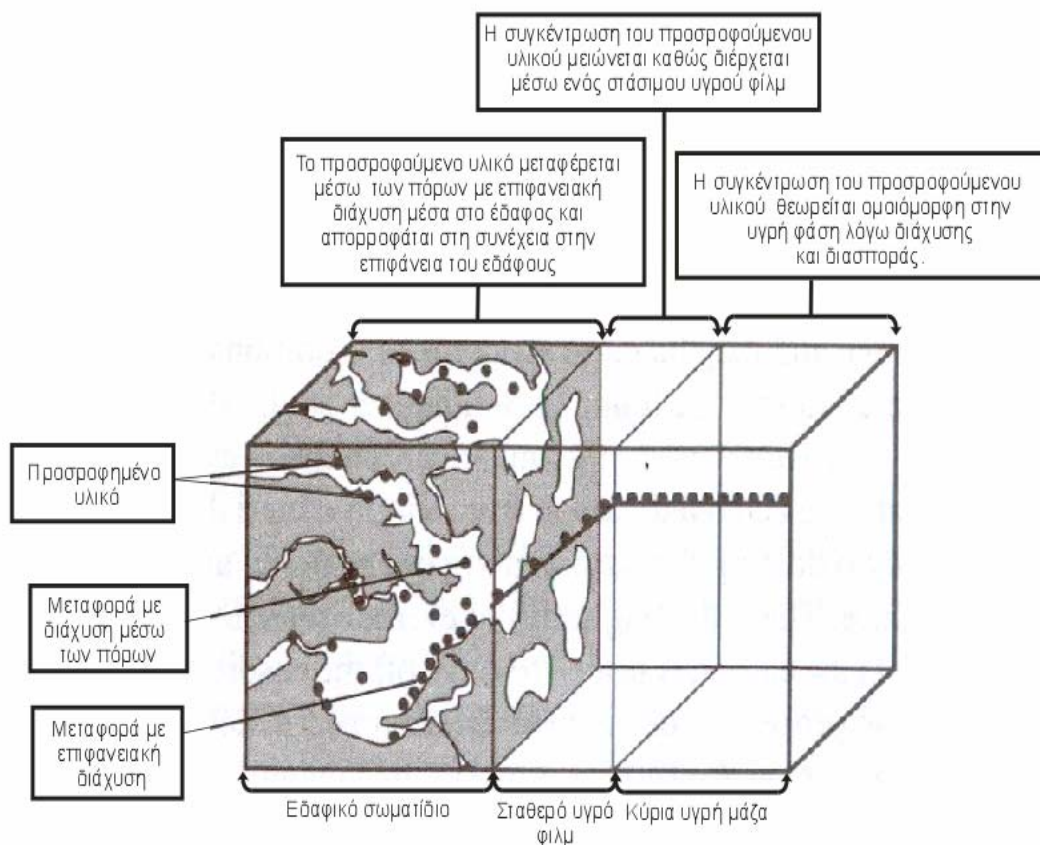
1. Φυσική προσρόφηση (physical adsorption). Οφείλεται σε αδύνατες ελκτικές δυνάμεις και δυνάμεις τύπου Van der Waals. Κατά την φυσική προσρόφηση, τα μόρια που προσροφούνται κινούνται ελεύθερα επάνω στον προσροφητή σχηματίζοντας μοριακές στρώσεις (το ένα μόριο επικάθεται επάνω στο άλλο). Πρόκειται για αντιστρεπτή διαδικασία. Τα προσροφημένα μόρια επιστρέφουν στην υδατική διάλυση αν η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας μειωθεί. Το φαινόμενο αυτό το οποίο είναι αντίθετο της προσρόφησης ονομάζεται εκρόφηση (desorption). Όταν ο ρυθμός εκρόφησης γίνει ίσος με τον ρυθμό προσρόφησης τότε έχει επέλθει χημική ισορροπία και έχει εξαντληθεί πλέον η ικανότητα του adsorbant να προσροφάει.
2. Χημική προσρόφηση (chemical adsorption). Οφείλεται σε πολύ ισχυρότερες δυνάμεις, ανάλογες με αυτές που οδηγούν στον σχηματισμό χημικών ενώσεων. Κατά την χημική προσρόφηση ο adsorbate προσροφάται σε συγκεκριμένα ενεργά κέντρα στα οποία παραμένει ακίνητος σχηματίζοντας μία μόνο μοριακή στρώση. Η προσροφητική ικανότητα του adsorbant εξαντλείται μόλις όλα τα ενεργά κέντρα προσρόφησης εξαντληθούν. Η χημική προσρόφηση είναι μη αντιστρέψιμη διαδικασία και για την εκρόφηση των ουσιών απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας του εκροφητή.
3. Προσρόφηση ανταλλαγής (exchange adsorption). Οφείλεται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ adsorbate και adsorbant. Το πιο συνηθισμένο είδος προσρόφησης ανταλλαγής είναι η ανταλλαγή ιόντων (ion exchange) κατά την οποία τα ιόντα του διαλύματος προσροφώνται λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων στην αντίθετα φορτισμένη επιφάνεια του προσροφητή. Εκτενής αναφορά στην ανταλλαγή ιόντων γίνεται σε επόμενη παράγραφο(Καββαδάς, 2004).

Η μεταφορά της διαλυμένης ουσίας στις θέσεις προσρόφησης χωρίζεται σε μακροσκοπική και μικροσκοπική. Κατά την μακροσκοπική

μεταφορά (macrotransport) η διαλυμένη ουσία μετακινείται μέσα στον διαλύτη προς την ζώνη διασύνδεσης στερεού-υγρού μέσω των μηχανισμών της υδροδυναμικής διασποράς (advection) και της διάχυσης (diffusion). Κατά την μικροσκοπική μεταφορά (microtransport) η διαλυμένη ουσία διεισδύει στο πορώδες των στερεών κόκκων μέσω του μηχανισμού της διάχυσης. Ακολουθεί η προσρόφηση της διαλυμένης ουσίας στους πόρους των εδαφικών κόκκων. Το πορώδες των κόκκων αποτελείται από μεγαλύτερους πόρους (macropores και mesopores) και μικρότερους πόρους (micropores). Ο adsorbate προτιμάει τους micropores λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας που έχουν και επομένως το μεγαλύτερο μέρος της προσρόφησης επιτελείται σε αυτούς.



**Εικόνα 12:** Εσωτερική δομή εδαφικών κόκκων (πηγή: Κοκκινάκη Αμαλία ,2005).

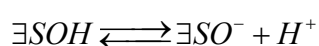


**Εικόνα 13:Στάδια προσρόφησης σε εδαφικά σωματίδια [πηγή:Κοκκινάκη Αμαλία ,2005].**

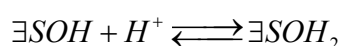
Οι αντιδράσεις προσρόφησης κυβερνώνται από τους νόμους της θερμοδυναμικής (η ενέργεια διατηρείται και η εντροπία του συστήματος θα πρέπει να φτάσει ένα μέγιστο). Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει τα προϊόντα να έχουν μικρότερη ελεύθερη ενέργεια από τα αντιδρώντα ( $\Delta G < 0$ ). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε με μείωση της ενθαλπίας είτε με αύξηση της εντροπίας του συστήματος ή και με τα δύο. Σε κάθε περίπτωση οι αντιδράσεις προσρόφησης οδηγούν σε ένα συσχετισμό μεταξύ ενός ιόντος και μίας επιφάνειας, οδηγούμενο από την επιθυμία του συστήματος να επιτύχει μικρότερη ελεύθερη ενέργεια. Παρόλο που η θερμοδυναμική μπορεί να μας υποδείξει ποιες αντιδράσεις ευνοούνται, δεν μπορεί να υποδείξει την κινητική τους καθώς και τα στάδια που οδηγούν σε κατάσταση μικρότερης ελεύθερης ενέργειας. Στα πραγματικά συστήματα, όπως τα εδάφη και τα ιζήματα, όπου υπάρχουν διαφορετικά είδη θέσεων προσρόφησης, οι μηχανισμοί των αντιδράσεων προσρόφησης

και η κινητική τους μπορούν να είναι ετερογενείς. Σε αυτά τα συστήματα η γνώση της κινητικής των αντιδράσεων παίζει σημαντικό ρόλο για την γνώση της τύχης των βαρέων μετάλλων καθώς τα συστήματα αυτά δεν βρίσκονται σε ισορροπία αλλά αντιθέτως συνεχώς διενεργούνται χημικές αλλαγές κατά την προσπάθεια του συστήματος να παράγει τα σταθερότερα προϊόντα (Steinfeld et al., 1989). Η αλλαγή μπορεί να γίνονται σε αργούς ρυθμούς εξαιτίας της συνεχούς κατανάλωσης της προσροφώμενης ουσίας και της μείωσης της συγκέντρωσής της στο διάλυμα (Koskinen and Harper, 1990) και μπορεί να οδηγήσουν σε μετατροπή ενός προσροφημένου συμπλόκου σε κάποιο άλλο προκειμένου να δημιουργηθούν τα σταθερότερα προϊόντα (Strawn και Sparks, 1991).

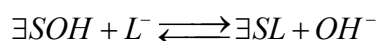
Μια τελευταία προσέγγιση της προσρόφησης είναι αυτή της επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Όπως έχει προαναφερθεί, τα εδάφη αποτελούνται από ορυκτά, οργανική ύλη και επικαλύψεις οξειδίων των μετάλλων. Τα οξείδια αυτά μπορούμε να τα φανταστούμε σαν απλοποιημένες επιφάνειες που αποτελούνται από στρώσεις μετάλλων με τέσσερα οξυγόνα. Στην εξωτερική επιφάνεια των οξειδίων η σύνταξη μετάλλου-οξυγόνων δεν είναι επαρκής και επομένως δημιουργούνται επιφανειακά φορτία. Τα επιφανειακά φορτία έλκουν τα δίπολα νερού και προκαλούν την ομοιόμορφη διάταξή τους γύρω από την επιφάνεια του οξειδίου. Όταν τα μόρια του νερού έρθουν σε επαφή με την επιφάνεια διασπώνται και ένα υδρογόνο συντάσσεται με το οξυγόνο αφήνοντας το υδρογόνο με το μέταλλο προκειμένου να γίνει εξουδετέρωση φορτίων (εικόνα 14). Με αυτόν τον τρόπο η επιφάνεια των οξειδίων καλύπτεται από υδροξύλια ( $\text{OH}^-$ ) και η επιφάνεια παριστάνεται χημικά ως  $\text{ESO}^-$ . Τα υδροξύλια στην επιφάνεια των οξειδίων συμπεριφέρονται χημικά με τον ίδιο τρόπο όταν είναι δεσμευμένα με διαλυτές ενώσεις, δηλαδή διασπώνται σύμφωνα με την αντίδραση:



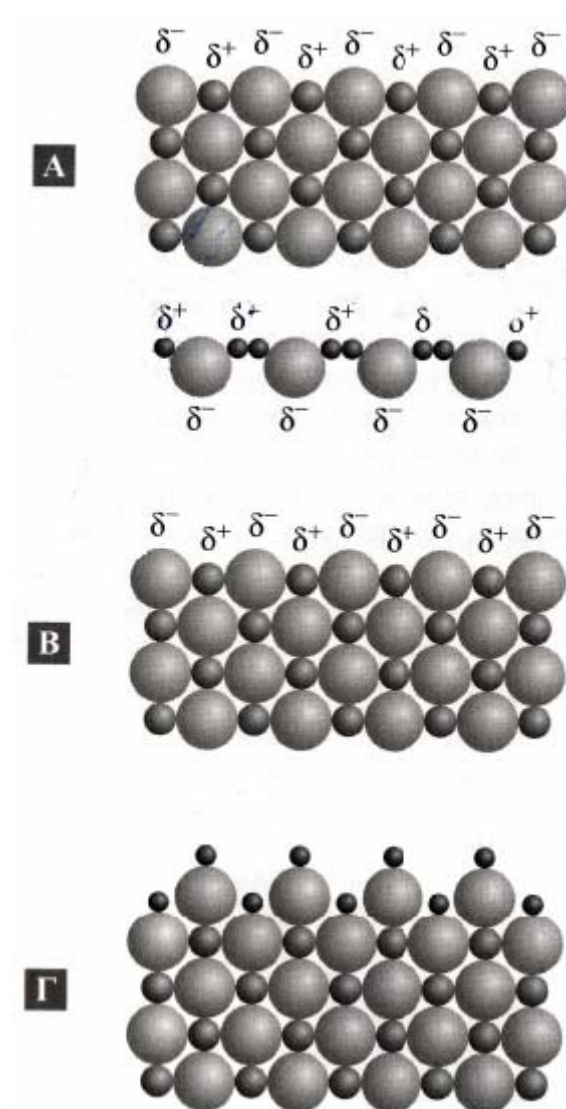
ή προσλαμβάνουν ένα ηλεκτρόνιο σύμφωνα με την αντίδραση



Στην πρώτη περίπτωση δημιουργούν μία αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια ενώ στην δεύτερη περίπτωση μία θετικά φορτισμένη επιφάνεια. Αυτή η διαδικασία δίνει στα οξείδια την ιδιότητα του μεταβλητού φορτίου. Έτσι σε μικρά pH οι επιφάνειες θα είναι θετικά φορτισμένες ενώ σε μεγάλα pH θα συμβαίνει το αντίθετο. Οι φορτισμένες επιφάνειες μπορούν να λειτουργήσουν σαν υποκαταστάτες και να δημιουργήσουν σύμπλοκα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις.



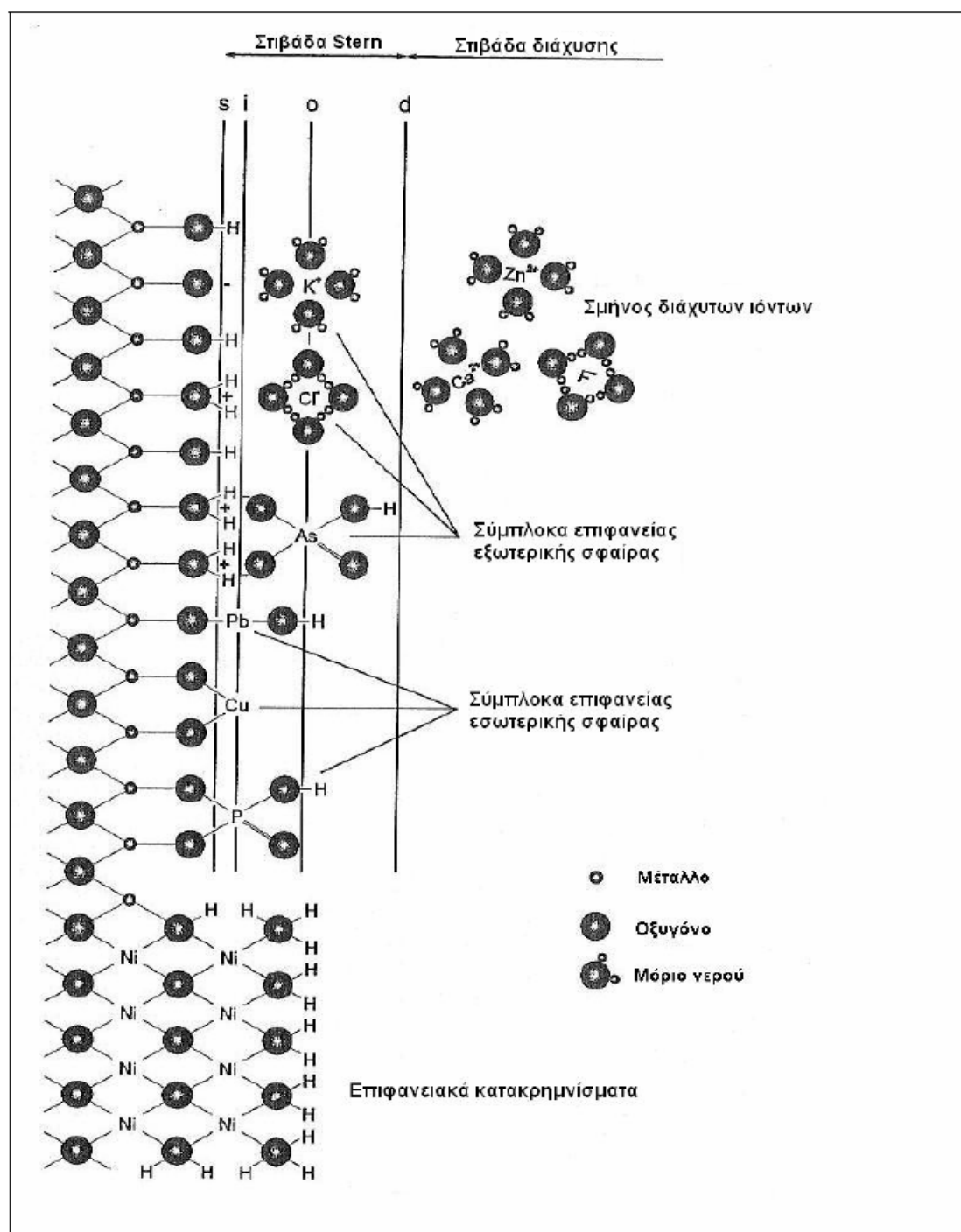
με αυτόν τον τρόπο θεωρούμε την προσροφημένη ουσία σαν ένα επιφανειακό σύμπλοκο που προήλθε από την διαδικασία της προσρόφησης (Νικολαΐδης, 2005)).



**Εικόνα 14:** Σχηματική διάταξη της διεπιφάνειας οξειδίου του μετάλλου και νερού- οι γκριζοί μεγάλοι κύκλοι είναι του οξυγόνου και οι μαύροι κύκλοι του υδρογόνου. (Α) Το μόριο του οξειδίου, για να είναι το μέταλλο σταθερό, πρέπει να περιστοιχίζεται από τέσσερα οξυγόνα. Η σύνταξη του μετάλλου και των οξυγόνων στην επιφάνεια δεν είναι επαρκής και αυτό δημιουργεί επιφανειακά φορτία. (Β) Όταν η επιφάνεια έρχεται σε επαφή με το νερό, τότε τα μόρια του

**νερού συντάσσονται έτσι, ώστε να εξουδετερώνουν το φορτίο του μετάλλου. (Γ) Τα μόρια του νερού διασπώνται και ένα υδρογόνο συντάσσεται με το οξυγόνο, αφήνοντας το υδροξύλιο με το μέταλλο[πηγή: Νικολαΐδης, 2005] .**

Σε γενικές γραμμές η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων διενεργείται μέσω τριών διαφορετικών μηχανισμών: τα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (inner-sphere complexes) , τα σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας (outer-sphere complexes) και τα ιόντα διάχυτης στοιβάδας (diffuse ion) (εικόνα 15).



**Εικόνα 15:** Διαφορετικοί τύποι συμπλόκων που μπορούν να εμφανιστούν σε στερεές επιφάνειες[πηγή: Περουλάκη Ε., 2007(διασκευασμένο)] .

Οι δεσμοί εξωτερικής σφαίρας αποτελούνται από ένα διαλυμένο (ενυδατωμένο) ιόν το οποίο σχηματίζει ένα σύμπλοκο με μία φορτισμένη λειτουργική ομάδα. Οι δυνάμεις έλξης που σχηματίζονται είναι



ηλεκτροστατικής φύσεως. Στους δεσμούς εσωτερικής σφαίρας το μεταλλικό είναι εν μέρη αφυδατωμένο και σχηματίζει είτε ιοντικό είτε ομοιοπολικό δεσμό με την ομάδα σύνδεσης. Τέλος, τα ιόντα διάχυτης στοιβάδας λαμβάνουν θέση στις στοιβάδες μορίων νερού που περικυκλώνουν τα αργιλικά σωματίδια του εδάφους. Τα ιόντα έλκονται από το μόνιμα φορτία της αργιλικής επιφάνειας με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως. Μία βασική διαφορά των συμπλόκων εξωτερικής επιφάνειας και των ιόντων διάχυτης στοιβάδας είναι η ένταση της ηλεκτροστατικής δύναμης η οποία σχετίζεται με την συγγένεια του ιόντος προς την επιφάνεια (Mc Bride, 1994). Ο τύπος της ρόφησης και ο μηχανισμός σύνδεσης εξαρτάται από τους εξής παράγοντες: α) ιονική ακτίνα, β) ηλεκτραρνητικότητα, γ) φορτίο σθένους, δ) τύπος επιφάνειας, ε) ιονική ισχύς, και στ) σύσταση διαλύματος (Strawn και Sparks, 1991).

Η ενέργεια και η σταθερότητα των προσροφημένων ειδών ποικίλει ανάλογα με τον τύπο του επιφανειακού συμπλόκου που δημιουργείται. Ανάλογα με τον τύπο της επιφάνειας, είναι δυνατόν να σχηματιστούν και πολυδοντικά επιφανειακά σύμπλοκα. Τα σύμπλοκα αυτά είναι περισσότερο σταθερά από τα μονοδοντικά και αυτό οφείλεται στην αύξηση της εντροπίας του συστήματος από τον σχηματισμό ενός τέτοιου συμπλόκου. Επομένως είναι λογικό να υποθέσουμε πως στην περίπτωση που οι συνθήκες το ευνοούν, ο σχηματισμός πολυδοντικών συμπλόκων θα προτιμηθεί (θερμοδυναμικά) από το σύστημα. Παρόλα αυτά ο σχηματισμός πολυδοντικών συμπλόκων απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και επομένως αυτό μπορεί να μειώσει σημαντικά την κινητική των αντιδράσεων προσρόφησης (Strawn και Sparks, 1991).

### **3.4.3 Ανταλλαγή ιόντων (Ion exchange)**

Η αντίδραση της ιοντοανταλλαγής αναφέρεται στην αντιστρέψιμη αντίδραση απομάκρυνσης ιόντων λόγω των αρνητικών επιφανειακών φορτίων (μόνιμα φορτία ) που προέρχονται από την δομή (στρώσεις ) των

πυριτικών-αργιλικών ορυκτών. Τα αργιλικά ορυκτά, των οποίων η δομή και οι ιδιότητες έχουν περιγραφεί σε προηγούμενη παράγραφο, έχουν την ικανότητα να αντικαθιστούν τα κεντρικά τους μέταλλα από μέταλλα του ίδιου ή διαφορετικού φορτίου χωρίς να αλλάξει η δομή τους. Για παράδειγμα το  $Mg^{2+}$  μπορεί να αντικαταστήσει το  $Al^{3+}$  ή το  $Al^{3+}$  το  $Si^{4+}$ . Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ισομορφική αντικατάσταση. Αποτέλεσμα της ισομορφικής αντικατάστασης είναι να δημιουργείται μόνιμο αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια των αργιλικών πλακιδίων. Το φορτίο ισορροπείται με την προσρόφηση μονοσθενών κατιόντων στην επιφάνειά τους. Τα μονοσθενή κατιόντα είναι ενυδατωμένα και με την σειρά τους μπορούν εύκολα να αντικατασταθούν από άλλα κατιόντα του εδάφους ή του διαλύματος. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ιοντοανταλλαγή. Σε γενικές γραμμές κατά την ιοντοανταλλαγή, ιόντα με μεγαλύτερο σθένος αντικαθιστούν ιόντα με μικρότερο (π.χ  $Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ = NH_4^+ > Na^+$ ) (Νικολαΐδης, 2005). Για τα κατιόντα με το ίδιο σθένος, αυτά που έχουν την μικρότερη ενυδατωμένη ακτίνα πλησιάζουν πιο κοντά στην περιοχή του αρνητικού φορτίου, με αποτέλεσμα να προσροφώνται πιο δυνατά. Για παράδειγμα αν τα κατιόντα  $Ca^{2+}$  που είναι δεσμευμένα στην επιφάνεια των αργιλικών σωματιδίων αντικατασταθούν από κατιόντα αρσενικού  $As^{4+}$  τότε δεσμεύεται το αρσενικό και απελευθερώνεται το ασβέστιο με ταυτόχρονη μείωση του ρυπαντικού φορτίου του αρσενικού. Με βάση το παραπάνω παράδειγμα γίνεται κατανοητό το γιατί η ανταλλαγή κατιόντων είναι μία συνήθης μέθοδος γεωχημικής υποβάθμισης ρύπων σε αργιλώδη εδάφη. Με παρόμοιο τρόπο τα οργανικά οξέα που παράγονται κατά την αναερόβια αποσύνθεση οργανικών ουσιών μπορούν να ανταλλάξουν πρωτόνια με τα κατιόντα των διπλών στοιβάδων των αργιλικών σωματιδίων και να αδρανοποιηθούν και οι οργανικές βάσεις να προσλάβουν πρωτόνια και να μετατραπούν σε θετικά φορτισμένα κατιόντα τα οποία τελικά προσροφώνται στις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες των αργιλικών πλακιδίων με συνέπεια την αδρανοποίησή τους (Καββαδάς, 2004).

Η αμφίδρομη διαδικασία της ιοντοανταλλαγής είναι ιδιαίτερα συχνή στο ανώτερο έδαφος και κυρίως στους τρεις πρώτους ορίζοντες του

χώματος (O, A και B). Η ιοντοανταλλαγή μειώνει την έκπλυση των κατιόντων Ca, Mg, K και Na από το έδαφος και τα κρατάει διαθέσιμα για την ανάπτυξη των φυτών. Αντίθετα η προσρόφηση λαμβάνει χώρα στο υπέδαφος και σε άλλα ιζήματα και ευθύνεται για την κινητικότητα των ανιόντων κατιόντων και βαρέων μετάλλων μέσα σε αυτά (Νικολαΐδης, 2005).

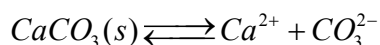
#### **3.4.4 Καθίζηση- Διαλυτοποίηση**

Το υπόγειο νερό διασχίζοντας τον υδροφορέα διαλύει στην υδάτινη μάζα τα συστατικά των ορυκτών του υπεδάφους, καθορίζοντας σε μεγάλο βαθμό την χημική σύσταση του υπογείου νερού. Για παράδειγμα η διάλυση του γύψου ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) στο νερό περιλαμβάνει τη μεταφορά ασβεστίου και θεικών στο υπόγειο νερό. Η πλήρης διάλυση των συστατικών ενός ορυκτού ονομάζεται διαλυτοποίηση (dissolution) ενώ η μερική διάλυση ονομάζεται αποσύνθεση (weathering). Κατά την αποσύνθεση των πρωτογενών ορυκτών (π.χ. αργιλοπηριτικά ορυκτά) απελευθερώνονται στο διάλυμα ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  και μικρές ποσότητες  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  και στο τελικό στάδιο δημιουργούνται άργιλοι όπως καολινίτης και μοντμοριλονίτης (δευτερογενή ορυκτά). Αν η συγκέντρωση των ιόντων αυτών είναι πολύ μεγάλη τότε μπορούν να απομακρυνθούν από το διάλυμα σχηματίζοντας μία στερεά φάση η οποία κατακαθίζει. Αυτό το νεοσχηματισθέν ορυκτό μπορεί να ξαναδιαλυτοποιηθεί αργότερα αν οι φυσικοχημικές συνθήκες στο διάλυμα αλλάξουν (Palmer και Fish, 1991).

Οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης και καθίζησης καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις συγκεντρώσεις των ρυπαντών μέσα στον υδροφορέα. Για παράδειγμα η διαλυτοποίηση των φυσικών ορυκτών μπορεί να εξουδετερώσει όξινα ή αλκαλικά νερά και επομένως να συνεισφέρει στην προσρόφηση ή καθίζηση των ρύπων στο εσωτερικό του υδροφορέα. Επίσης η καθίζηση του ασβεστίτη και των υδροξειδίων του σιδήρου

μπορεί να μειώσει την διαπερατότητα του υδροφορέα, και να βουλώσει τα πηγάδια παρακολούθησης της εξέλιξης της ρύπανσης, αυξάνοντας το κόστος της αποκατάστασης (Palmer και Fish, 1991).

Η ισορροπία μεταξύ της υγρής και της στερεάς φάσης μπορεί να εκφραστεί μέσω μίας σταθεράς ισορροπίας η οποία ονομάζεται γινόμενο διαλυτότητας (solubility product). Για παράδειγμα η διάλυση του στερεού ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{CaCO}_3$ ) περιγράφεται από την εξίσωση:



η οποία στην ισορροπία εκφράζεται ως:

$$K_{sp} = \{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{CO}_3^{2-}\}$$

όπου  $K_{sp}$  είναι το γινόμενο διαλυτότητας.

Η ικανότητα του υπογείου νερού να διαλύει ή να δημιουργεί στερεές φάσεις μπορεί να εκφραστεί με τον δείκτη κορεσμού SI ο οποίος ορίζεται από την σχέση:

$$SI = \log \left( \frac{IAP}{K_{sp}} \right)$$

όπου IAP είναι το γινόμενο ενεργότητας ιόντος (Ion Activity Product). Το γινόμενο διαλυτότητας ιόντος είναι η ίδια έκφραση με το γινόμενο διαλυτότητας μόνο που στο γινόμενο δεν βάζουμε τις ενεργότητες της ισορροπίας αλλά τις συγκεντρώσεις στο υπόγειο νερό. Για παράδειγμα το γινόμενο ενεργότητας ιόντος του ανθρακικού ασβεστίου είναι  $\{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{CO}_3^{2-}\}$ . Αν το υπόγειο νερό βρίσκεται σε ισορροπία με την στερεά φάση τότε θα ισχύει ότι  $IAP = K_{sp}$  και ο δείκτης κορεσμού θα είναι ίσος με μηδέν. Αν ο δείκτης κορεσμού είναι μικρότερος από το μηδέν, το νερό είναι υποκορεσμένο για το ανθρακικό ασβέστιο και έχει την δυνατότητα να διαλύσει και επιπλέον ποσότητα. Αν ο δείκτης κορεσμού είναι μεγαλύτερος του μηδενός τότε το διάλυμα είναι υπερκορεσμένο για το ανθρακικό ασβέστιο και επομένως το διάλυμα έχει την ικανότητα να δημιουργήσει ξανά στερεά φάση ανθρακικού ασβεστίου το οποίο θα καθιζήσει (Palmer και Fish, 1991).

Όταν έχουμε σχηματισμό στερεάς φάσης ενός πρώην διαλυμένου ορυκτού σε ένα υπερκορεσμένο διάλυμα και η καθίζηση γίνει στην

επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων έχουμε το φαινόμενο της επιφανειακής καθίζησης. Στην περίπτωση αυτή η επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων λειτουργεί σαν θέση σχηματισμού. Το φαινόμενο δημιουργείται από τα εξής στάδια:

- 1) Το μεταλλικό ιόν στο υπερκορεσμένο διάλυμα προσροφάται σε κάποιο ενεργό κέντρο προσρόφησης της επιφάνειας.
- 2) Το ιόν λειτουργεί σαν πυρήνας συγκέντρωσης.
- 3) Ανάπτυξη κρυσταλλικού δεσμού.

Επίσης η επιφανειακή καθίζηση μπορεί να λειτουργήσει σαν συνέχεια της διαδικασίας χημειορόφησης. Για παράδειγμα όταν σχηματιστεί μονομοριακή στοιβάδα προσροφημένης ουσίας στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, μπορούν να καθιζήσουν επιφανειακά μεταλλικά οξείδια τα οποία λειτουργούν σαν νέα κέντρα προσρόφησης (McBride, Bolt et al., 1994, Farley et al, 1985). Η διάκριση μεταξύ επιφανειακής καθίζησης και επιφανειακής συμπλοκοποίησης μπορεί να είναι δυσδιάκριτη και πολλές φορές να προκαλεί σύγχυση, ιδίως όταν η ρόφηση των μεταλλικών πολυμερών οδηγεί σε επιφανειακή καθίζηση (Strawn και Sparks, 1999).

Η επιφανειακή καθίζηση και η διαλυτοποίηση είναι αργότερες διαδικασίες από ότι η προσρόφηση και η εκρόφηση. Ένας πιθανός λόφος για την αργό ρυθμό των αντιδράσεων καθίζησης είναι το διαλυμένο ιόν πρέπει να σχηματίσει ένα μεγάλο αριθμό δεσμών πριν σχηματίσει την στερεά ένωση η οποία πρόκειται να καθιζήσει και επομένως απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης από ότι στις αντιδράσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Τον τελικό ρυθμό της επιφανειακής καθίζησης τον καθορίζει το αργότερο από τα τρία στάδια τα οποία αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Παρομοίως, τα επιφανειακά κατακριμνήσματα θα είναι πιο σταθερά από τα επιφανειακά σύμπλοκα εξαιτίας των ισχυρότερων δεσμών και της αυξανόμενης σύνταξης. Ένας επιπλέον παράγοντας που κάνει τα επιφανειακά κατακριμνήσματα πιο σταθερά είναι ότι μόνο η επιφάνειά τους εκτίθεται σε ενδεχόμενη

διάλυση καθώς πρόκειται για τρισδιάστατα σωματίδια (Strawn και Sparks, 1999).

### 3.4.5 Οξείδωση/Αναγωγή

Όλα τα χημικά στοιχεία μπορούν να προσλάβουν (οξειδωση) ή να αποβάλλουν (αναγωγή) ηλεκτρόνια κάτω από κατάλληλες συνθήκες. Η οξείδωση και η αναγωγή πάντα συμβαίνουν ταυτόχρονα διότι για να αποβάλλει ένα στοιχείο ηλεκτρόνια πρέπει κάποιο άλλο να τα δεχτεί και το αντίθετο. Οι χημικές συνθήκες που επικρατούν στα εδάφη και την φύση περιορίζουν τον αριθμό των στοιχείων που συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής. Παρόλα, ο μικρός σχετικά αριθμός είναι αρκετά σημαντικός, διότι στα στοιχεία αυτά περιλαμβάνονται ο άνθρακας, το άζωτο, το θείο και όλες οι ζωτικής σημασίας ενώσεις που σχηματίζουν (Bohn, McNeil και O'Connor, 1985).

Το υποθετικό φορτίο που θα έχει ένα άτομο αν το ιόν ή το μόριο επρόκειτο να διασταθούν ονομάζεται οξειδωτική κατάσταση του ατόμου. Τα στοιχεία μπορούν να υπάρξουν σε πολλές διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις. Για παράδειγμα ο σίδηρος συνήθως υπάρχει σε οξειδωτική κατάσταση +2 ή +3, το αρσενικό +3 ή +5 και το χρώμιο +3 ή +6. Οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής επιφέρουν αλλαγή στην οξειδωτική κατάσταση των στοιχείων λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων. Οι αντιδράσεις οξείδωσης αναγωγής είναι σημαντικές για την μελέτη της υπόγειας ρύπανσης γιατί οι χημικές ιδιότητες των στοιχείων μπορούν να αλλάξουν σημαντικά με ενδεχόμενη αλλαγή της οξειδωτικής τους κατάστασης. Για παράδειγμα σε ελαφρά όξινο προς αλκαλικό περιβάλλον, ο Fe(III) είναι ελάχιστα διαλυτός στο νερό με αποτέλεσμα να καθιζάνει σαν στερεό υδροξείδιο του σιδήρου το οποίο έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα. Σε αντίθεση ο Fe(II) είναι σε μεγάλο βαθμό διαλυτός στο νερό και τα οξειδιά του έχουν μικρή προσροφητική ικανότητα. Καθώς ο Fe(III) ανάγεται σε Fe(II) επανέρχονται στο διάλυμα και όλοι οι ρύποι οι οποίοι ήταν προσροφημένοι στα υδροξείδιά του

(Evans et al., 1983). Ένα άλλο περιβαλλοντικά ενδιαφέρον οξειδο-αναγωγικό στοιχείο είναι το χρώμιο. Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) στην μορφή των σχετικά ευκίνητων και τοξικών ανιόντων  $\text{HCrO}_4^-$  και  $\text{CrO}_4^{2-}$  είναι ιδιαίτερα διαλυτό προσροφάται δύσκολα. Η ανηγμένη μορφή του Cr(III) είναι ένα κατιόν το οποίο σε ελαφρά όξινο προς αλκαλικό περιβάλλον είναι κυρίως αδιάλυτο, προσροφάται εύκολα και είναι πολύ λιγότερο τοξικό από τι στην εξασθενή μορφή του (Palmer και Fish, 1991).

Η τάση μίας ουσίας να αποβάλλει ή να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια περιγράφεται από δυναμικό ηλεκτροδίου (electrode potential). Η τάση για μεταφορά ηλεκτρονίων που έχουν διάφορα στοιχεία, φαίνεται στον πίνακα 7.

|   | <b>Eh° (V)</b> |
|---|----------------|
| $\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$   | + 2.87         |
| $\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$   | 1.36           |
| $\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- = \frac{1}{2}\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  | 1.26           |
| <hr/>   |                |
| $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$                             | 1.23           |
| $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$           | 0.85           |
| $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$   | 0.77           |
| $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 0.31           |
| $\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$                 | 0.21           |
| $\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{NH}_3$                                    | 0.09           |
| $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$   | 0              |
| <hr/>   |                |
| $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$   | -0.44          |
| $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$   | -0.76          |
| $\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$   | -1.66          |
| $\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$   | -2.37          |
| $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$   | -2.71          |
| $\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$   | -2.87          |
| $\text{K}^+ + e^- = \text{K}$   | -2.92          |

**Πίνακας 7:** Ηλεκτρικά δυναμικά των επιλεγμένων ημι-αντιδράσεων στους 25°C. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν

**τα όρια των ηλεκτρικών δυναμικών στα υδατικά συστήματα  
[Πηγή: Bohn, McNeal και O'Connor, 1985].**

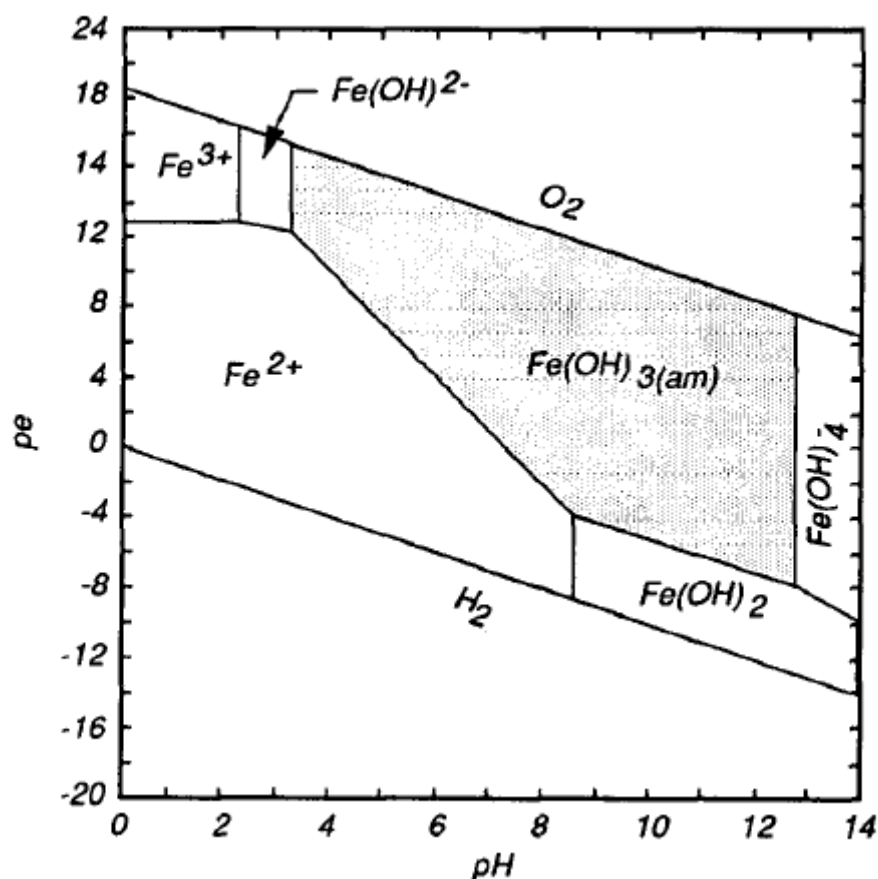
Η τάση για λήψη ή αποβολή ηλεκτρονίων καλείται δυναμικό ηλεκτροδίου διότι μετράται με την βοήθεια ενός ηλεκτροδίου στο εργαστήριο. Οι τιμές του δυναμικού ηλεκτροδίου ή αλλιώς ηλεκτρικού δυναμικού μετρώνται σε βολτ (V). Υψηλές δυναμικά ηλεκτροδίου σημαίνουν ότι τα στοιχεία ή τα ιόντα στην αριστερή πλευρά του πίνακα 7 δέχονται εύκολα ηλεκτρόνια. Για παράδειγμα αλογονούχα αέρια έχουν υψηλά ηλεκτρικά δυναμικά και επομένως είναι ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες. Οι οξειδωτικοί παράγοντες έχουν υψηλά ηλεκτρικά δυναμικά αλλά αυτό δεν σημαίνει ότι όλες οι ουσίες με υψηλά ηλεκτρικά δυναμικά είναι χρήσιμοι οξειδωτικοί παράγοντες. Οι οξειδωτικοί παράγοντες έχουν την ιδιότητα να προσλαμβάνουν ταχέως ηλεκτρόνια. Χαμηλό ηλεκτρικό δυναμικό σημαίνει ότι τα στοιχεία στην αριστερή πλευρά των εξισώσεων του πίνακα 7 αποβάλλουν ηλεκτρόνια σε αντίθεση με τα παραπάνω. Για παράδειγμα τα αλκαλικά μέταλλα είναι ισχυροί δότες ηλεκτρονίων και επομένως ισχυροί αναγωγικοί παράγοντες (Bohn, McNeil και O'Connor, 1985).

Οι μορφές που κάποιο στοιχείο εμφανίζεται σε ένα διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας εξαρτώνται από το pH και την οξειδωτική κατάσταση του διαλύματος. Η οξειδωτική κατάσταση του υπογείου νερού μετράται είτε με το ηλεκτρικό δυναμικό το οποίο αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο ( και καλείται  $E_H$  του υπογείου νερού), είτε ως "pe". Ο όρος pe είναι ο αρνητικός λογάριθμος της ενεργότητας του ηλεκτρονίου και σαν όρος είναι ανάλογος του γνωστού pH ο οποίος αναφέρεται σε πρωτόνια  $H^+$ . Τα pe και  $E_H$  του υπογείου νερού μετράνε την ίδια ιδιότητα αλλά λόγω διαφορών στον ορισμό δεν είναι αριθμητικά ίσα. Οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες σε φυσικούς υδροφορείς διαφέρουν από ισχυρά οξειδωτικές (υψηλό  $E_H \sim 800-900\text{mV}$ ) σε ισχυρά αναγωγικές (χαμηλό  $E_H \sim -200\text{mV}$ ). Οι διαφορές μεταξύ ρυπασμένων υδροφορέων μπορεί να είναι παρόμοιου εύρους αλλά χαρακτηρίζονται από απότομες



μεταβάσεις και μικρότερες κλίμακες τυπικές των ρυπασμένων υδροφορέων (Palmer και Fish, 1991).

Οι συνθήκες του pH και  $E_H$  για τις οποίες μία συγκεκριμένη μορφή είναι θεωρητικά σταθερή παρουσιάζονται γραφικά σε ένα διάγραμμα  $E_H$ -pH. Αυτά τα διαγράμματα είναι επίσης γνωστά ως pe-pH και διαγράμματα Pourbaix. Για παράδειγμα το διάγραμμα pe-pH για τον σίδηρο φανερώνει την κυριαρχία του στερεού υδροξειδίου του σιδήρου σε ελαφρά όξινο και αλκαλικό περιβάλλον και υψηλές συνθήκες  $E_H$ , ενώ ο υδατικός σίδηρος  $Fe^{2+}$  κυριαρχεί σε χαμηλό  $E_H$  και σε ελαφρά αλκαλικές προς όξινες συνθήκες (γράφημα 4).



**Γράφημα 4:** pe-pH διάγραμμα για το σύστημα Fe-H<sub>2</sub>O [Πηγή: Palmer και Fish, 1991].

Για την εύρεση μεθόδων για την κατασκευή αυτών των διαγραμμάτων μπορούμε να ανατρέξουμε στους Garrels και Christ (1965) και Stumm

και Morgan (1981). Μια συλλογή των διαγραμμάτων  $E_H$ -pH για πολλά μέταλλα έχει γίνει από τον Brookins (1988).

Στην θεωρία η γνώση ηλεκτρικού δυναμικού νερού ( $E_H$ ), του pH και των ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων σε ένα υπόγειο νερό επιτρέπει την ποσοτική πρόβλεψη της συγκέντρωσης του κάθε οξειδοαναγωγικού στοιχείου στο διάλυμα. Παρόλα αυτά, πολλές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις καταλύονται μικροβιακά, μη-αντιστρέψιμα και επομένως δεν βρίσκονται σε κατάσταση ταυτόχρονης ισορροπίας. Εκτός από ελάχιστες περιπτώσεις είναι αδύνατον να προβλέψουμε την γενική οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των υδροφορέων χρησιμοποιώντας συλλογισμούς βασισμένους στην χημική ισορροπία. Παρόλα αυτά υπάρχουν παρατηρήσιμες συνεχείς τάσεις στην οξειδοαναγωγικές συνθήκες των υπόγειων υδροφορέων οι οποίες κάνουν δυνατή την ποσοτική εκτίμηση της συμπεριφοράς τους. Εξαιτίας της σημαντικότητας των οξειδοαναγωγικών συνθηκών είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τουλάχιστον τις πιθανές αλλαγές στην οξειδωτική κατάσταση. Ορισμένες ιδέες από τους πιθανούς μετασχηματισμούς που λαμβάνουν χώρα μπορούμε να πάρουμε μετρώντας τις συγκεντρώσεις των διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων συγκεκριμένων ρυπαντών (π.χ Cr, Se, As) (Palmer και Fish, 1991).

### 3.4.6 Διάχυση

Η διαδικασία διάχυσης αφορά στην μεταφορά ρύπων από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης και αποτελεί ένα φαινόμενο μεταφοράς μάζας, το οποίο οφείλεται στην κινητική ενέργεια των μορίων, δηλαδή στην κίνηση Brown. Αποτέλεσμα της διάχυσης είναι η εξάπλωση ενός ρύπου από ένα σημείο εισαγωγής του σε ένα πορώδες μέσο, ακόμα και στην περίπτωση που δεν έχουμε ροή υπογείου ύδατος (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).

Η διαδικασία της διάχυσης περιγράφεται από τον νόμο του Fick:

$$J_x = -D_s \frac{\partial C}{\partial x}$$

όπου:  $J_x$ =η ροή (flux) του ρύπου στην διεύθυνση  $x$   $\left[ \frac{M}{L^2/T} \right]$

$D_s$ =ο συντελεστής μοριακής διάχυσης  $\left[ \frac{L^2}{T} \right]$

$\frac{\partial C}{\partial x}$  = η μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου στην διεύθυνση  $x$   
 $\left[ \frac{M}{L^3/L} \right]$ .

Στην περίπτωση κίνησης του ρύπου σε πορώδες μέσο, ο συντελεστής διάχυσης  $D_s$  αντικαθιστάται από τον φαινομενικό συντελεστή διάχυσης  $D_e$  ο οποίος ισούται με το  $D_s$  επί ένα συντελεστή στρεβλότητας ενδεικτικό του πορώδους μέσου (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).

Η διάχυση είναι μία διαδικασία οδηγούμενη από την ανάγκη του συστήματος να φτάσει στην μικρότερη δυνατή κατάσταση ενέργειας, π.χ. ομοιόμορφη κατανομή των μορίων στο υδατικό διάλυμα. Αφού τα εδάφη είναι πορώδη υλικά τα οποία περιέχουν μακροπόρους (>2nm) και μικροπόρους (<2nm) (Pignatello και Xing, 1996), η διάχυση είναι ένας μηχανισμός ο οποίος ελέγχει τον ρυθμό της ρόφησης των μεταλλικών στοιχείων στο εσωτερικό των πόρων. Οι πόροι αυτοί μπορεί να είναι μεταξύ των εδαφικών κόκκων (interparticle) ή και στο εσωτερικό τους (intraparticle).

Οι πόροι intraparticle μπορούν να σχηματιστούν κατά την αποσάθρωση, με την δημιουργία στερεών σχηματισμών, η μπορεί να είναι ασυνέχειες μεταξύ των στρώσεων των αργιλικών σωματιδίων. Ο ρυθμός της διάχυσης στο εσωτερικό των πόρων εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων, το μέγεθος των εδαφικών σωματιδίων, την στρεβλότητα των πόρων, της χημικές αλληλεπιδράσεις, την ροή (flux) στο εσωτερικό του εδάφους, και από το αν ο πόρος είναι συνεχής ή ασυνεχής. Αφού υπάρχουν διάφοροι ρυθμοί διάχυσης των ρυπαντών στο έδαφος, είναι κατανοητό ότι όσο περισσότερη ώρα εκτίθεται το έδαφος στην ρύπανση τόσο μεγαλύτερη ποσότητα ρύπου θα συσσωρεύεται στις πιο απομακρυσμένες περιοχές των εδαφικών σωματιδίων. Αυτό το αργό

φαινόμενο ρόφησης παρατηρείται συχνά μεταξύ των μετάλλων και του εδάφους (Sparks, 1989; Burgos et al., 1996).

Οι Bruemer et al. (1988) μέτρησαν την ρόφηση και εκρόφηση του καδμίου, ψευδάργυρου και νικελίου στον γοιθίτη, ένα πορώδες οξείδιο του σιδήρου. Βρήκαν ότι η κινητική των αντιδράσεων περιγράφεται σε μεγάλο βαθμό από τον δεύτερο νόμο του Fick (μια γραμμική σχέση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου) και πρότεινε ότι η πρόσληψη των μετάλλων ακολουθούσε ένα μηχανισμό τριών βημάτων.

- 1.) Προσρόφηση των μετάλλων στην επιφάνεια του οξειδίου.
- 2.) Διάχυση των μετάλλων από τις εξωτερικές στις εσωτερικές θέσεις προσρόφησης (διάχυση στερεάς κατάστασης).
- 3.) Δημιουργία δεσμών και δέσμευση στο εσωτερικό του οξειδίου.

Οι Bruemer et al. (1988) πρότειναν ότι το δεύτερο στάδιο οφείλεται για τον αργό ρυθμό των αντιδράσεων της ρόφησης και εκρόφησης. Οι Coughlin και Stone (1995) πρότειναν ότι η αργή ρόφηση και εκρόφηση μπορεί να οφείλονται στην αργή διάχυση που συμβαίνει στο εσωτερικό του γοιθίτη λόγω του μεγάλου αριθμού πόρων που έχει στο εσωτερικό του. Γενικά υπάρχουν πολλές ενδείξεις ότι η διάχυση είναι το ρυθμο-ρυθμιστικό στάδιο της ρόφησης και εκρόφησης ρύπων στο εδαφικό του εδάφους και παρόμοιες αναφορές έχουν γίνει από ένα μεγάλο αριθμό ερευνητών. Η διάχυση επομένως είναι μία διαδικασία η οποία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την κινητικότητα των ρύπων στο εσωτερικό του εδάφους.

## 4. Ο ΧΑΛΚΟΣ ΣΤΑ ΕΔΑΦΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

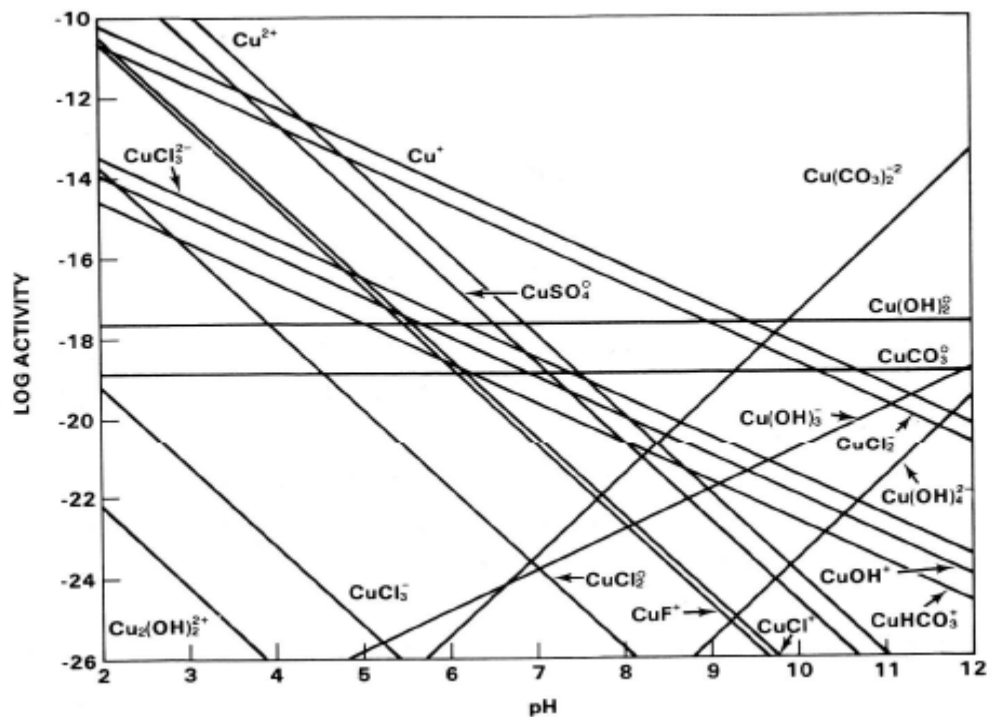
### 4.1 ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΑ ΕΔΑΦΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ (speciation).

Ο χαλκός στα υδατικά συστήματα μπορεί και υπάρχει σε οξειδωτική κατάσταση +1 και +2. Κάτω από οξειδωτικές συνθήκες ( $\text{pH} < 7$ ), ο  $\text{Cu}^{2+}$  είναι το είδος που κυριαρχεί ενώ οι υδρολυμένες μορφές του κυριαρχούν σε  $\text{pH} > 7$ . Η αναγωγή του δισθενούς χαλκού (cupric) σε μονοσθενή χαλκό (cuprous) και σε μεταλλικό χαλκό είναι δυνατή σε αναγωγικές συνθήκες, ιδιαίτερα αν τα αλογονούχα ή τα θειούχα ιόντα (ασθενείς βάσεις) είναι παρόντα για να ακινητοποιήσουν τον μονοσθενή χαλκό (ασθενές οξύ). Ο χαλκός ανήκει στα χαλκόφιλα μέταλλα εξαιτίας της τάσης του να ενώνεται με θειούχα ιόντα και να σχηματίζει τα δυσδιάλυτα ορυκτά  $\text{Cu}_2\text{S}$  και  $\text{CuS}$ . Στα αναγωγικά εδάφη ο χαλκός έχει πολύ μικρή κινητικότητα. Τα περισσότερα κολλοειδή υλικά του εδάφους (οξείδια του Mn, Al, και Fe, πυριτικά ορυκτά, άργιλοι και κούμος) προσροφούν το δισθενή χαλκό με ισχύ αυξανόμενη όταν το pH αυξάνεται. Στα εδάφη με υψηλή συγκέντρωση χαλκού, η καθίζηση σαν υδροξείδιο του δισθενούς χαλκού, οξείδιο του δισθενούς χαλκού ή ύδροξυ-ανθρακικά άλατα του δισθενούς χαλκού είναι δυνατή σε pH μεγαλύτερο του 6. Οι ιχνοποσότητες του χαλκού που υπάρχουν με φυσικό τρόπο στο έδαφος είναι μάλλον προσροφημένες σε θέσεις προσρόφησης και στο εσωτερικό των οκταεδρικών αργιλικών δομών. Τα οργανικά σύμπλοκα του δισθενούς χαλκού είναι πιο ισχυρά δεσμευμένα από οποιοδήποτε άλλο δισθενές μέταλλο μετάπτωσης. Για αυτό τον λόγο οι αγρότες μπορούν και εφαρμόζουν μεγάλες ποσότητες θειούχων αλάτων στις σοδειές τους χωρίς να προκαλούν τοξικότητα στις σοδειές (Mc Bride, 1994).

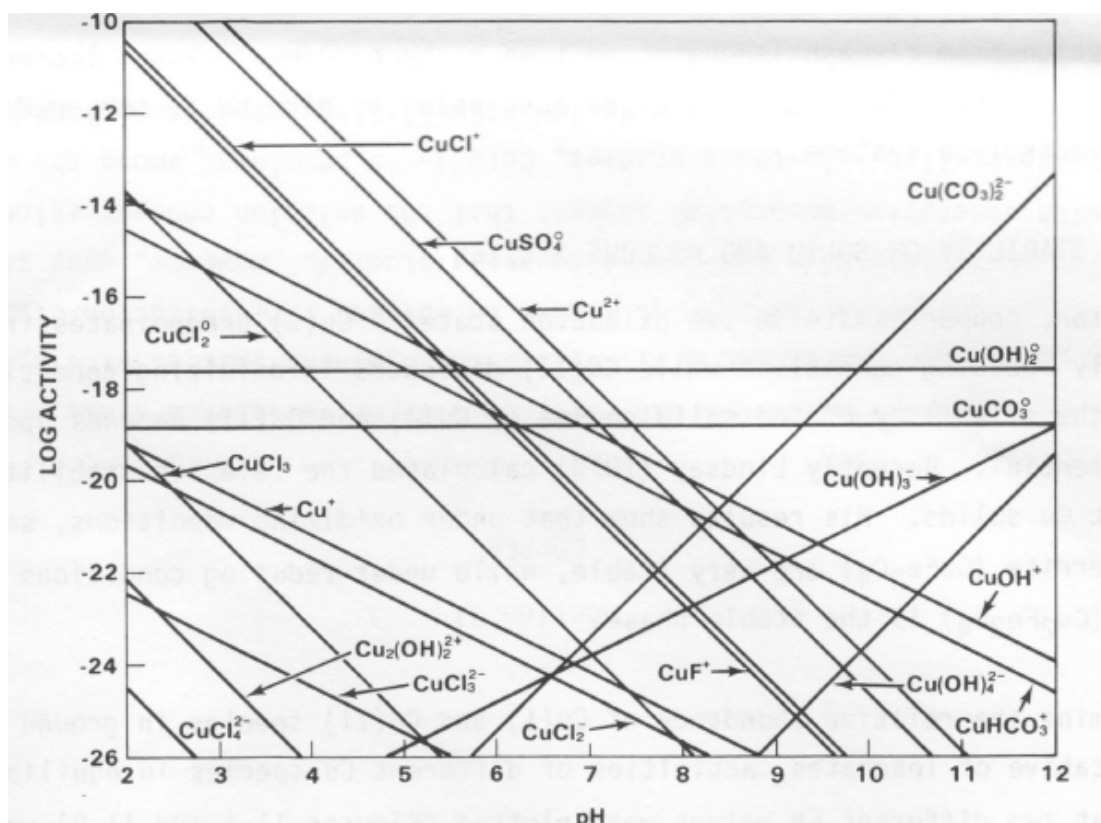
Εξαιτίας της υψηλής συγγένειας του δισθενούς χαλκού ως προς τα κολλοειδή του εδάφους, ο χαλκός είναι μέταλλο χαμηλής κινητικότητας στα ουδέτερα εδάφη. Ο χαλκός δεσμεύεται στην επιφάνεια του εδάφους και η κατακόρυφη κίνησή του στα έδαφος δεν ευνοείται. Στα

περισσότερο αλκαλικά εδάφη το ιόν του δισθενούς χαλκού σχηματίζει διαλυτά σύμπλοκα με αποτέλεσμα να αυξάνεται η κινητικότητα του (Mc Bride, 1994).

Για να προσδιορίσουμε την σχετική αφθονία του μονοσθενούς και δισθενούς χαλκού στο υπόγειο νερό έγιναν διαγράμματα των ενεργοτήτων διαφόρων μορφών του χαλκού (που βρίσκονται σε ισορροπία με το  $CuFe_2O_4$ ) ως προς το pH και για δύο διαφορετικές τιμές  $E_H$  (Γραφήματα 5 και 6). Τα γραφήματα έγιναν με χρήση του γεωχημικού μοντέλου MINTEQA (Felmly et al, 1983). Κάτω από αναγωγικές συνθήκες ( $pH+pe=7$ ) και για τιμές  $pH > 4$  ο ελεύθερος δισθενής χαλκός ( $Cu^{2+}$ ) και τα σύμπλοκα του με υποκαταστάτες όπως  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , και  $F^-$ , δεν συνεισφέρουν σημαντικά στον ολικό διαλυμένο χαλκό. Κάτω από αναγωγικές συνθήκες, το ιόν του μονοσθενούς χαλκού ( $Cu^+$ ) και τα σύμπλοκα του κυριαρχούν σε τιμές pH μεταξύ 4.3 και 9. Το ιόν του μονοσθενούς χαλκού σχηματίζει ένα πολύ ισχυρό σύμπλοκο με το ανιόν του χλωρίου ( $Cl^-$ ). Επομένως το σύμπλοκο  $CuCl_2^-$  είναι από τις μορφές που κυριαρχούν στο εύρος τιμών pH που προαναφέρθηκε. Κάτω από οξειδωτικές συνθήκες ( $pe+pH=16$ ) το ελεύθερο δισθενές ιόν του χαλκού ( $Cu^{2+}$ ) είναι η κυρίαρχη μορφή στο εδαφικό διάλυμα, για τιμές pH γύρω στο 7. Αντίθετα για εύρος pH μεταξύ 7 και 10 κυριαρχεί το  $CuOH_2^0$ . Όλα τα άλλα σύμπλοκα του χαλκού με υποκαταστάτες όπως οι  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  και  $F^-$  δεν φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στη συγκέντρωση του ολικού διαλυτού χαλκού.



**Γράφημα 5:** Ενεργότητες των διαφορετικών ειδών του χαλκού στην ισορροπία με το  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  κάτω από αναγωγικές συνθήκες ( $\text{pe} + \text{pH} = 7$ ) όταν για τις ενεργότητες ισχύει  $\text{SO}_4^{2-} = \text{Cl}^- = 10^{-3}$ ,  $\text{F}^- = 10^{-4}$ ,  $\text{CO}_2 (\text{gas}) = 10^{-3.52} \text{ atm}$  [Πηγή: EPRI, 1984].

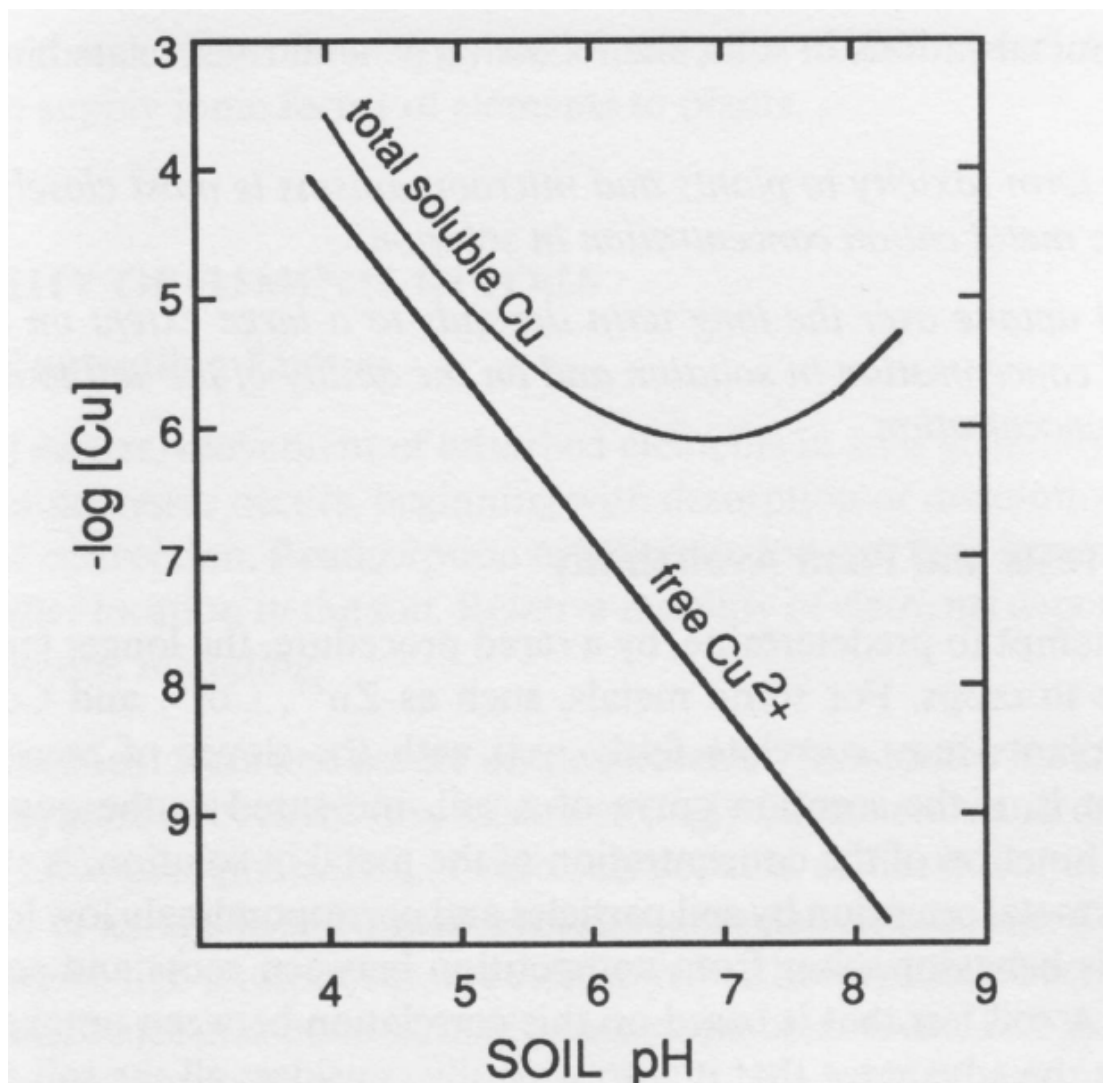


**Γράφημα 6:** Ενεργότητες των διαφορετικών ειδών του χαλκού στην ισορροπία με το  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  κάτω από οξειδωτικές συνθήκες ( $\text{pe}+\text{pH}=16$ ) όταν για τις ενεργότητες ισχύει  $\text{SO}_4^{2-}=\text{Cl}^-=10^{-3}$ ,  $\text{F}^-=10^{-4}$ ,  $\text{CO}_2(\text{gas})=10^{-3.52}\text{ atm}$ [Πηγή:EPRI ,1984].

Η βιοδιαθεσιμότητα του χαλκού σχετίζεται άμεσα με τις μορφές που παίρνει ο χαλκός στο έδαφος. Για παράδειγμα η απορόφηση του δισθενούς χαλκού από τις ρίζες των φυτών σχετίζεται άμεσα την συγκέντρωση του ελεύθερου μετάλλου στο εδαφικό διάλυμα. Η πρόσληψη του χαλκού από τις ρίζες είναι περισσότερο αυξημένη σε εδάφη με υψηλά επίπεδα οργανικών. Συγκεκριμένα για τον χαλκό η διαλυμένη οργανική ύλη λειτουργεί σαν μεταφορέας κατιόντων διευκολύνοντας την διάχυση του χαλκού από το έδαφος προς το εσωτερικό των ριζών. Όπως φαίνεται στο γράφημα 7 το φαινόμενο της μεταφοράς του χαλκού εξηγείται από την υψηλή συγκέντρωση οργανικών συμπλόκων του χαλκού σε σχέση με το ελεύθερο δισθενές ιόν. Οι ρίζες



φαίνεται αναπληρώνουν τα αποθέματά τους σε χαλκό προσλαμβάνοντας το οργανικά σύμπλοκα πολύ πιο γρήγορα από ότι με τον ελεύθερο δισθενή χαλκό(EPRA ,1984).



**Γράφημα 7:** Εξάρτηση του συνολικά διαλυμένου χαλκού και του δισθενούς χαλκού από το pH σε ένα έδαφος που έχει περιεκτικότητα σε χαλκό 320ppm.

Ο χαλκός μπορεί να είναι τοξικός με φυσικό τρόπο σε εδάφη των οποίων τα μητρικά πετρώματα ήταν πλούσια σε θειούχα άλατα του χαλκού. Η βιοσυσσώρευση του χαλκού στο χούμο ακολουθώμενη από αναγωγικά φαινόμενα μπορεί να αυξήσει την συγκέντρωσή του στοιχείου

σε μορφή θειούχων αλάτων στους φυσικούς υγρότοπους (Mc Bride, 1994).

#### 4.2 ΚΑΘΙΖΗΣΗ/ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ

Η συγκράτηση του χαλκού από τον μαντμαριλλονίτη (Bingham et al., 1964) και από ορισμένα εδάφη (Abd-Elfattah και Wada, 1981) φαίνεται να σχετίζεται με τον σχηματισμό του στερεού υδροξειδίου του χαλκού ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Οι Farrah και Pickering (1976) ανακάλυψαν την δημιουργία στερεών φάσεων του χαλκού κατά την προσρόφηση του σε σωματίδια καολινίτη που βρίσκονταν σε αιώρηση. Οι Frost και Griffin (1977) ανακάλυψαν ότι η καθίζηση είναι ένας σημαντικός μηχανισμός απομάκρυνσης του χαλκού από αργιλικά ορυκτά σε τιμές pH μεγαλύτερες του 6.5. Οι Carvallaro και McBride (1978) παρατήρησαν ότι τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των προσροφημένων μορφών του δισθενούς χαλκού ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ήταν κάτω από τα επίπεδα κορεσμού των ορυκτών του χαλκού Cu(II) (Ιδίως για  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  και  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ). Αυτό δημιουργεί υποψίες για δημιουργία ενώσεων οι οποίες έχουν απομακρυνθεί από την υδατική φάση με καθίζηση. Οι Hatton και Pickering (1980) πρότειναν τον σχηματισμό κάποιου οξειδίου του χαλκού ύστερα από την παρατήρηση ότι η συγκέντρωση του διαλυτού χαλκού έφτανε τα ελάχιστα επίπεδα σε pH ίσο με 4.5 σε όξινο μείγμα αργίλου-χουμικών. Οι Dhillon et al. (1981) βρήκαν ότι οι μετρήσεις στα πειράματά τους, τα οποία περιλάμβαναν την προσρόφηση του χαλκού από αλκαλικά εδάφη, επηρεάζονταν από την δημιουργία στερεών μορφών του χαλκού ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$  και  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ). Παρόλο που δεν παρατηρήθηκε κάποια διακριτή μορφή των παραπάνω ενώσεων, δεν είναι δυνατών να γίνει διαχωρισμός μεταξύ προσρόφησης και καθίζησης αφού και οι δύο μηχανισμοί περιγράφονται από την ισόθερμη του Langmuir για τις πειραματικές συνθήκες τις οποίες χρησιμοποίησαν οι Dhillon et al. Τέλος, ο McBride (1982) μέτρησε την προσρόφηση του  $\text{Cu}^{2+}$  στα υδροξείδια και οξυ-υδροξείδια του αργιλίου σε συνάρτηση με το pH.

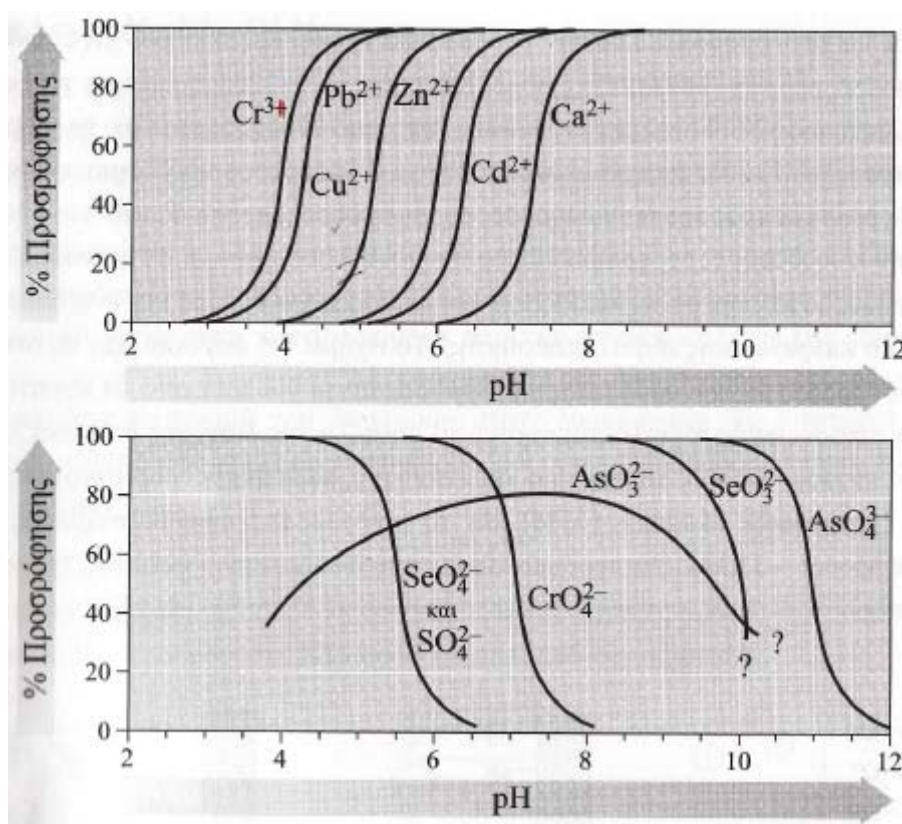
Στην περίπτωση της μη κρυσταλλοποιημένης αλουμίνας παρατηρήθηκε μόνο προσρόφηση του  $\text{Cu}^{2+}$ , αλλά στην περίπτωση του υδροξειδίου του αργιλίου παρατηρήθηκε καθίζηση του  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

### 4.3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ/ΕΚΡΟΦΗΣΗ

Ο χαλκός προσροφάται στο έδαφος με τρεις μηχανισμούς συγκράτησης. Την συμπλοκοποίηση με την οργανική ύλη του εδάφους, την ειδική προσρόφηση και την ανταλλαγή ιόντων. Ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών προτείνει ότι στην επιφάνεια των εδαφών, η προσρόφηση στην οργανική ύλη του εδάφους είναι ο μηχανισμός που ελέγχει την κινητικότητα του χαλκού. Σε εδάφη ή υπεδάφη χαμηλής συγκέντρωσης σε οργανική ύλη τα οποία έχουν και χαμηλή συγκέντρωση χαλκού, ο μηχανισμός που φαίνεται να ελέγχει την κινητικότητα του είναι η προσρόφηση σε οξείδια του Fe, Al και Mn. Επίσης οι επάλληλες στρώσεις πυριτικών τετραέδρων κατακρατούν τον χαλκό με την διαδικασία της ανταλλαγής ιόντων. Η ανταλλαγή ιόντων είναι ένας σημαντικός μηχανισμός προσρόφησης στην περίπτωση που η συγκέντρωση του χαλκού στο υδατικό διάλυμα είναι υψηλή. Αυτό συμβαίνει διότι οι ενεργές θέσεις προσρόφησης του εδαφικού υλικού και η ικανότητα του εδάφους να δημιουργεί σύμπλοκα του χαλκού με υδροξείδια και οργανική ύλη, έχουν εξαντληθεί. Επίσης το εδαφικό pH παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του χαλκού διότι ελέγχει την δημιουργία υδατικών μορφών του στο διάλυμα, την υδρόλυσή του καθώς και την κατανομή των φορτίων στα επαμφοτερίζοντα υδροξείδια του εδάφους (EPRA, 1984).

Η εξάρτηση της προσρόφησης του χαλκού από το pH ποικίλει ανάλογα με το μοντέλο που χρησιμοποιείται. Η προσρόφηση του χαλκού στην οργανική ύλη, ή σε οξείδια με χαμηλό ισοηλεκτρικό σημείο ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) όπως τα οξείδια του πυριτίου και του μαγγανίου δεν φαίνεται να εξαρτάται σημαντικά από το pH του διαλύματος. Αντίθετα η προσρόφηση του χαλκού στα οξείδια του σιδήρου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το

pH. Το γράφημα pH-προσροφημένης συγκέντρωσης χαλκού εμφανίζει σημείο αιχμής και η προσρόφηση αυξάνει από 0 σε 100% μέσα σε 2 μονάδες pH (γράφημα 8). Το εύρος pH εντός του οποίου συμβαίνει το φαινόμενο είναι μεταξύ 3 και 6. Παρόμοιες γραφήματα περιγράφουν την προσρόφηση του χαλκού σε οξείδια του αργιλίου και αργιλικά ορυκτά. Η εξάρτηση του χαλκού οφείλεται στην προσρόφηση των υδροξειδίων του τα οποία σχηματίζουν πολύ ισχυρότερα επιφανειακά σύμπλοκα από ότι ο ελεύθερος  $\text{Cu}^{2+}$  (EPRA, 1984).



**Γράφημα 8: Προσρόφηση μετάλλων και ανιόντων σε οξείδια του σιδήρου σε σχέση με το pH χρησιμοποιώντας τα δεδομένα των Dzombak και Morel [Πηγή: Νικολαΐδης, 2005].**

Η παρουσία σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  M) άλλων διοσθενών κατιόντων όπως αυτό του ασβεστίου, μειώνει την προσρόφηση του χαλκού στο έδαφος, τα οξείδια του σιδήρου και τα αργιλικά ορυκτά. Συγκεκριμένα ο Βεντονίτης φαίνεται να έχει σχεδόν ίδια προτίμηση στην

ανταλλαγή ιόντων ασβεστίου και χαλκού. Επίσης η παρουσία διάφορων οργανικών και ανόργανων υπακαταστατών επηρεάζει ελάχιστα την προσρόφηση του χαλκού στα εδάφη, τα οξείδια και την οργανική ύλη. Η δημιουργία οργανικών πολυδοντικών συμπλόκων του χαλκού (π.χ. σύμπλοκο με EDTA) μπορεί να μειώσει την προσρόφηση του χαλκού λόγω της μείωσης της ενεργότητας του ελεύθερου  $\text{Cu}^{2+}$ . Είτε τα οργανικά σύμπλοκα είναι θετικά είτε είναι αρνητικά φορτισμένα μπορούν να προσροφηθούν στις αρνητικά φορτισμένες αργιλικές επιφάνειες και τα θετικά φορτισμένα οξείδια του σιδήρου αντίστοιχα. Η παρουσία χουμικών μειώνει την προσρόφηση του χαλκού λόγω της δημιουργίας οργανικών συμπλόκων.

Πολλές φορές χρησιμοποιείται η ισόθερμη του Langmuir για να περιγράψει την προσρόφηση του χαλκού στο εδαφικό υλικό. Παρόλα αυτά, ορισμένες φορές η προσρόφηση περιγράφεται καλύτερα με την χρησιμοποίηση της εξίσωσης του Freundlich υποθέτοντας την ύπαρξη πολλαπλών θέσεων προσρόφησης λόγω ετερογένειας της επιφάνειας προσρόφησης. Μία εκτενής έρευνα έδειξε ότι η προσρόφηση στην οργανική ύλη περιγράφεται καλύτερα από μία εξίσωση Langmuir δύο θέσεων προσρόφησης καθώς ή ο χαλκός δεσμεύεται με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς ή δύο διαφορετικά υδατικά είδη του χαλκού συμμετέχουν στην προσρόφηση. Τα μοντέλα επιφανειακής προσρόφησης του χαλκού σε οξείδια του σιδήρου, οξυ-υδροξείδια του σιδήρου, οξείδια αργιλίου και πυριτίου και αργιλικά ορυκτά βασίζονται στην προσρόφηση του  $\text{Cu}^{2+}$  και στην ταυτόχρονη δημιουργία και προσρόφηση του  $\text{CuOH}^+$ . Τα μοντέλα προσρόφησης δεν κάνουν διάκριση μεταξύ της προσρόφησης του  $\text{CuOH}^+$  και της επιφανειακής υδρόλυσης του προσροφημένου  $\text{Cu}^{2+}$  επειδή αυτά τα δύο είναι θερμοδυναμικά μη-διαχωρίσιμα. Η προσρόφηση των  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{CuOH}^+$  μπορεί να περιγραφεί από ένα μοντέλο το οποίο υποθέτει την δημιουργία μονοδοντικών και διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων του χαλκού στην επιφάνεια των οξειδίων του πυριτίου. Ομοίως, η εξάρτηση της προσρόφησης του χαλκού σε οξείδια του σιδήρου από το pH και η απελευθέρωση πρωτονίων που ακολουθεί

την προσρόφηση έχει περιγραφεί ποσοτικά από την χρήση ενός μοντέλου όπου το  $\text{CuOH}^+$  είναι το μόνο προσροφημένο είδος.

## **5 ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΛΑΦΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

### **5.1 ΜΟΝΤΕΛΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ**

#### **5.1.1 Γενικά για τα μοντέλα χημικής ισορροπίας**

Η κινητική των αντιδράσεων σχετίζεται πολλές φορές άμεσα με τις διαδικασίες μεταφοράς. Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι σωστό να υποθέσουμε ότι το σύστημα βρίσκεται σε χημική ισορροπία και να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις όλων των ειδών στο διάλυμα. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην φύση είτε αυτές είναι οξέων-βάσεων, είτε συμπλοκοποίησης, είτε διάλυσης-ιζηματοποίησης, είτε οξειδοαναγωγής, τις περισσότερες φορές λαμβάνουν χώρα σε πολύ αργούς ρυθμούς. Σε αυτήν την περίπτωση μπορούμε να υποθέσουμε ότι το σύστημα τείνει προς την ισορροπία και να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις των ουσιών που μας ενδιαφέρουν με βάση την παραπάνω υπόθεση.

Οι έρευνες στον τομέα χημικής ισορροπίας στοχεύουν στην ανάπτυξη νέων υπολογιστικών μοντέλων καθώς και στην βελτιστοποίηση των ήδη υπαρχόντων προκειμένου να γίνουν βήματα προς την καλύτερη κατανόηση της χημείας των υδατικών συστημάτων. Τα μοντέλα αυτά προβλέπουν τον τρόπο με τον οποίο τα χημικά είδη αλληλεπιδρούν στο διάλυμα δίνουν έμφαση στην χρησιμοποίηση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων (σταθερές ισορροπίας, ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ενθαλπία) ως μέσο υπολογισμού των παραπάνω αλληλεπιδράσεων. Τα υπολογιστικά μοντέλα διαφέρουν ως προς τον τρόπο που ερμηνεύουν της χημικές διεργασίες που διέπουν τα συστήματα (προσρόφηση, καθίζηση, οξειδοαναγωγή κ.τ.λ.) καθώς και ως προς την μέθοδο μαθηματικής επίλυσης των εξισώσεων που προκύπτουν.

### 5.1.2 Επιφανειακή συμπλοκοποίηση και προσρόφηση στα μοντέλα χημικής ισορροπίας.

#### 5.1.2.1 Μοντέλα προσρόφησης σε σταθερό pH (εμπειρικά μοντέλα).

Για να μπορέσουμε να εκτιμήσουμε την κίνηση ιόντων και βαρέων μετάλλων σε εδάφη και επιφανειακά νερά, πρέπει να μοντελοποιήσουμε την προσρόφησή τους. Υπάρχουν δύο ειδών μοντέλα: Τα εμπειρικά μοντέλα τα οποία περιγράφουν την προσρόφηση σε σταθερό pH και τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης που περιγράφουν την προσρόφηση σε μεταβλητό pH.

Ας υπενθυμίσουμε ότι ο όρος προσρόφηση αναφέρεται στην συσχέτιση μίας διαλυτής ουσίας με μία επιφάνεια σε μία σταθερή θερμοκρασία. Η αντίδραση της προσρόφησης μπορεί να γραφεί ως εξής:



M: μία διαλυτή ουσία

S: μία θέση (site) προσρόφησης

Η μαθηματική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυτής ουσίας [M] και της συγκέντρωσής της στο προσροφητικό υλικό [S-M] σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση και σε συνθήκες ισορροπίας λέγεται ισόθερμη προσρόφησης. Έχουν προταθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης για την περιγραφή του όλου φαινομένου όπως:

- ισόθερμη Gibbs
- ισόθερμη Langmuir
- ισόθερμη BET
- ισόθερμη Freundlich
- γραμμική ισόθερμη

Οι πλέον χρησιμοποιούμενες ισόθερμες είναι οι ισόθερμες Freundlich, Langmuir καθώς και η γραμμική ισόθερμη.



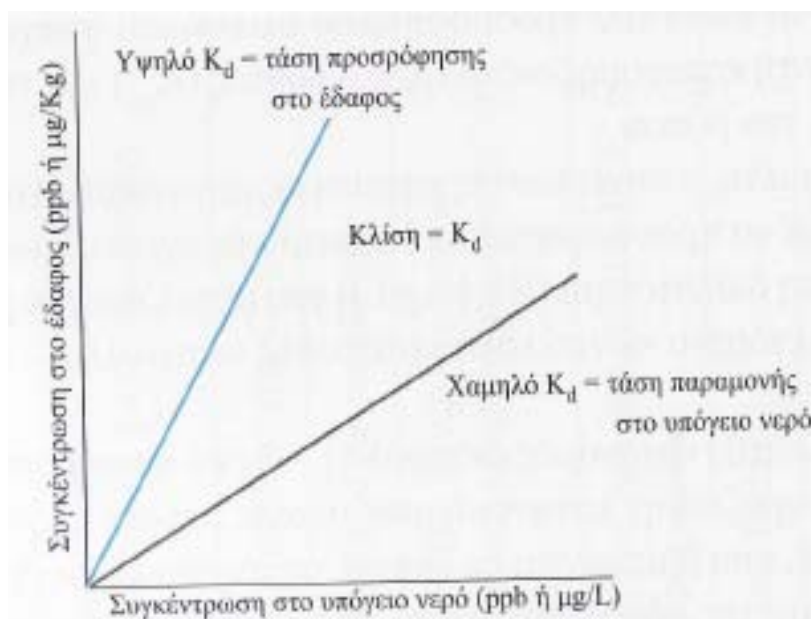
Παρόλο που τα εμπειρικά μοντέλα περιγράφουν άριστα την προσρόφηση στην ουσία πρόκειται για απλές αριθμητικές σχέσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται να προσαρμόσουμε καμπυλών σε σημεία. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούν τα μοντέλα ισχύουν μόνο για τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος. Η χρησιμοποίηση αυτών των μοντέλων δεν μπορεί να γίνει στην περίπτωση που οι συνθήκες pH ή ιοντικής ισχύς αλλάζουν (Goldberg, 1995).

#### **5.1.2.1.1 Γραμμική ισόθερμη**

Η γραμμική ισόθερμη ισχύει για συγκεντρώσεις διαλυμένης ουσίας μικρότερες από το μισό της διαλυτότητάς της. Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισόθερμης είναι:

$$K_d = \frac{[S - M]}{[M]} \left[ \frac{M / M}{M / L^3} \right]$$

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης  $K_d$  αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που αποτελεί τη γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης. Όταν ο  $K_d$  είναι μεγάλος σημαίνει πως η διαλυμένη ουσία έχει μεγάλη τάση προσρόφησης στο έδαφος. Όταν ο  $K_d$  είναι μικρός σημαίνει πως η διαλυμένη ουσία παρουσιάζει τάση να παραμείνει στο υπόγειο νερό (βλέπε γράφημα 9).



**Γράφημα 9: Κατανομή δύο διαφορετικών ουσιών στο υπέδαφος ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης  $K_d$  [Πηγή: Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005].**

#### 5.1.2.1.2 Ισόθερμη Langmuir

Το μοντέλο Langmuir αναπτύχθηκε για να περιγράψει την προσρόφηση των αερίων στα στερεά και στηρίζεται στην υπόθεση της μονοστρωματικής επικάλυψης και την απουσία δευτερευόντων αλληλεπιδράσεων. Με βάση την θεώρηση της εξίσωσης (1) που δόθηκε παραπάνω, από την σταθερά ισορροπίας της προσρόφησης  $K_L$

$$K_L = \frac{\{S - M\}}{\{M\}\{S\}} \text{ και την ισοστάθμιση μάζας}$$

$$[S_T] = [S - M] + [S] \text{ όπου}$$

$$[S_T] = \text{συνολική συγκέντρωση θέσεων προσρόφησης (sites)}$$

μπορούμε να υπολογίσουμε την συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στην επιφάνεια από την εξίσωση:

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

Το μοντέλο Langmuir αναπτύχθηκε βασιζόμενο στις εξής παραδοχές:

- Η προσρόφηση είναι μονοστρωματική.
- Η αντίδραση της προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη
- Τα προσροφημένα μόρια δεν είναι ελεύθερα να κινούνται εγκαρσίως της επιφάνειας.
- Η ενέργεια προσρόφησης είναι ίδια για όλες τις θέσεις και δεν εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας.
- Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων.
- Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας.
- Η πιθανότητα κάλυψης ή απελευθέρωσης μίας θέσης προσρόφησης από ένα μόριο ή ιόν δεν εξαρτάται από τον βαθμό κάλυψης γειτονικών θέσεων.
- Οι θέσεις προσρόφησης είναι άδειες 'τρύπες' που έχουν συντελεστή ενεργότητας ίσο με τη μονάδα, καθώς επίσης μηδενική εντροπία και ενέργεια προσρόφησης (Zehetner & Wenzel, 1999).

Παρόλο που πολλές από τις παραπάνω παραδοχές δύσκολα συναντώνται στα εδαφικά συστήματα, η ισόθερμη Langmuir περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση ιόντων που είναι διαλυμένα σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

#### **5.1.2.1.3 Ισόθερμη Freundlich**

Σε πολλές περιπτώσεις η ισόθερμη Freundlich ισχύει μόνο για προσρόφηση σε χαμηλές συγκεντρώσεις, υποθέτει ότι οι θέσεις προσρόφησης είναι απεριόριστες με αποτέλεσμα να μην υπάρχει περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης και έχει χρησιμοποιηθεί πολλές φορές για να περιγράψει την προσρόφηση ιόντων σε εδάφη για το εύρος συγκεντρώσεων που λειτουργεί σωστά (Golberg και Suarez, 1995). Το μοντέλο προσρόφησης του Freundlich χρησιμοποιείται όταν αναμένεται περισσότερο από μονοστρωματική επικάλυψη της επιφάνειας και οι

θέσεις απορρόφησης είναι ετερογενής, δηλαδή έχουν διαφορετικές ενέργειες δεσμού. Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος και έχει την ακόλουθη μορφή:

$$[S - M] = K_f [M]^{1/n}$$

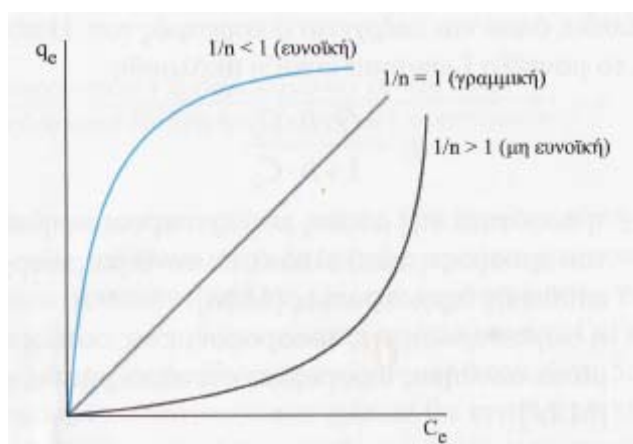
όπου:

$K_f$ = η σταθερά ισορροπίας Freundlich και

$1/n$ =η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης).

Με βάση την τιμή  $1/n$  διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης (γράφημα...).

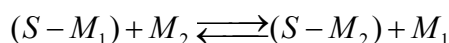
- Αν  $1/n \rightarrow 0$ , η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.
- Αν  $1/n=1$ , η προσρόφηση είναι γραμμική (σε αυτή την περίπτωση  $K_f=K_d$ ).
- Αν  $1/n < 1$ , η ισόθερμη είναι ευνοϊκή.
- Αν  $1/n > 1$ , η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή.



**Γράφημα 10:** Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο  $1/n$  [Πηγή: Γιδάρκος και Αϊβαλιώτη ,2005].

#### 5.1.2.1.4 Μοντέλο ανταλλαγής ιόντων

Στο παρελθόν έχουν αναπτυχθεί κώδικες οι οποίοι περιγράφουν την ανταλλαγή ιόντων ως την ανταγωνιστικότητα μεταξύ των ιόντων για θέσεις ανταλλαγής στην επιφάνεια του αιωρούμενου σωματιδίου. Θεωρητικά είναι δύσκολο να εκφραστεί η ενεργότητα της ουσίας στις θέσεις ανταλλαγής οπότε για ιόντα ίσου σθένους θα έχουμε:



$$K_{ie} = \frac{[S - M_2] \{M_1\}}{[S - M_1] \{M_2\}}$$

όπου :

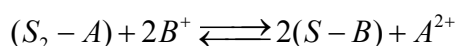
$[S - M_1]$  = το μοριακό κλάσμα των θέσεων με ιόν  $M_1$ .

$[S - M_2]$  = το μοριακό κλάσμα των θέσεων με ιόν  $M_2$ .

$M_1, M_2$  = τα ελεύθερα ιόντα της φόρτισης

$K_{ie}$  = συντελεστής επιλεκτικότητας (σταθερά ισορροπίας)

Όταν έχουμε να κάνουμε με ιόντα διαφορετικής φόρτισης θα πρέπει να χρησιμοποιούνται ισοδύναμα κλάσματα. Μπορούμε να βρούμε συντελεστές επιλεκτικότητας για κάθε ζεύγος ιόντων που ανταγωνίζονται για θέσεις ανταλλαγής, αλλά θα πρέπει οι εξισώσεις να είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους, αλλιώς το σύστημα θα είναι πλεονάζων. Ένα παράδειγμα ανταλλαγής διαφορετικής φόρτισης είναι:



$$K_{ie} = \frac{[S - B]^2 \{A^{2+}\}}{[S - A] \{B^+\}^2}$$

$$[S_T] = [S] + [S - A] + [S - B]$$

όπου:

$\{A^{2+}\}$  = ενεργότητα των δισθενών ιόντων στο διάλυμα [mol/lit]

$\{B^+\}$  = ενεργότητα των μονοσθενών κατιόντων στο διάλυμα  
[mol/l]

[S-A] = το ισοδύναμο ανά λίτρο ουσίας  $A^{2+}$  στις θέσεις ανταλλαγής.

[S-B] = το ισοδύναμο ανά λίτρο ουσίας  $B^+$  στις θέσεις ανταλλαγής.

[S] = το ισοδύναμο των ελεύθερων θέσεων S.

[S<sub>T</sub>] = το συνολικό ισοδύναμο των ελεύθερων θέσεων S.

Όταν ο συντελεστής επιλεκτικότητας διατυπωθεί ως σταθερά ισορροπίας τότε μπορεί και χρησιμοποιείται σε προγράμματα χημικής ισορροπίας (Schnoor, 1996).

#### **5.1.2.2 Χημικά μοντέλα προσρόφησης σε μεταβλητό pH (Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης).**

Τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης λαμβάνουν υπόψη το φορτίο και του προσροφώμενου ιόντος και της επιφάνειας του προσροφητή. Αυτό είναι και το μεγαλύτερο πλεονέκτημά έναντι των εμπειρικών μοντέλων. Τα μοντέλα διαφέρουν ως προς την δομή της διεπιφάνειας υγρού-στερεού η οποία σχετίζεται με την τοποθεσία και την κατάσταση εφύδρωσης του προσροφημένου ιόντος. Τα τρία πλέον χρησιμοποιούμενα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης είναι το μοντέλο της σταθερής ηλεκτρικής χωρητικότητας (constant capacitance model), το μοντέλο της διάχυτης στοιβάδας (Diffuse Layer Model) και το μοντέλο της τριπλής στοιβάδας (triple layer model). Και τα τρία μοντέλα χρησιμοποιούν τις εξής προσαρμόσιμες παραμέτρους: (1) τις σταθερές επιφανειακής συμπλοκοποίησης,  $K_i$ , (2) την πυκνότητα χωρητικότητας για το ιόνιο επιφανειακό επίπεδο, C, και (3) τον ολικό αριθμό των ενεργών υδροξυλικών ομάδων, [SOH]. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μοντέλα είναι τα CCM και TLM (Suarez & Goldberg,

1994). Τα μοντέλα (CCM) και (TLM) έχουν ενσωματωθεί σε πολλά γεωχημικά μοντέλα (Goldberg, 1994).

Τα τρία μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης (CCM, DLM και TLM) υποθέτουν ηλεκτροστατικές μεταξύ των διαλυμένων ουσιών και των επιφανειών προσρόφησης. Και τα τρία μοντέλα έχουν βασικές ομοιότητες καθώς μεταχειρίζονται την παρουσία επιφανειακών συμπλόκων λαμβάνοντας υπ' όψη τις εξισώσεις ισορροπίας μάζας (εξισώσεις [58]). Επίσης όλα τα μοντέλα περιλαμβάνουν ηλεκτροστατικούς παράγοντες για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των επιφανειακών συμπλόκων καθώς επίσης και όλα τα μοντέλα θεωρούν ισορροπία φορτία στην επιφάνεια. Τα τρία μοντέλα διαφέρουν ως προς τον αριθμό των στοιβάδων οι οποίες χρησιμοποιούνται για εκπροσωπήσουν μία τιμή επιφανειακού φορτίου καθώς και στον τύπο των χημικών ειδών που θεωρητικά προσροφώνται στην κάθε στοιβάδα.

Η ενεργότητα ενός προσροφημένου ιόντος επηρεάζεται από το ηλεκτρικό δυναμικό της επιφάνειας. Το ηλεκτρικό δυναμικό προέρχεται από την ύπαρξη επιφανειακού φορτίου. Η ενεργότητα ενός ιόντος στο διάλυμα και στην επιφάνεια συνδέονται με την σχέση:

$$\{X_s^z\} = \{X^z\} \left[ \exp\left(\frac{-\psi F}{RT}\right) \right]^z$$

Όπου: z=το φορτίο του ιόντος X

X<sub>s</sub>=το ιόν κοντά στην επιφάνεια

X=το ιόν στο διάλυμα

F=σταθερά του Faraday (96487.0 C/mol)

R=σταθερά των αερίων (8.314 J/[deg\*mol])

T=θερμοκρασία (K)

Η έκφραση  $\left[ \exp\left(\frac{-\psi F}{RT}\right) \right]$  αναφέρεται ως coulombic term. Στην λίστα συστατικών του MINEQL+ ο coulombic term ονομάζεται Coul. για το CCM και το Two Layer Model και PSIO και PSIB για το TLM. Ο λόγος ύπαρξης δύο όρων στο TLM είναι η παραδοχή τριών στοιβάδων. Αναγκαστικά ο coulombic term αντιμετωπίζεται σαν οποιοδήποτε άλλο

συστατικό για λόγους ενσωμάτωσης του μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης στο MINEQL+ από αριθμητικής απόψεως. Αφού ο coulombic term δεν είναι αληθινή χημική οντότητα δεν έχει έννοια η αναφορά σε συνολική συγκέντρωση του. Στην πραγματικότητα το MINEQL+ τοποθετεί αυτόματα το coulombic term στα είδη τύπου VI (είδη τα οποία δεν υπολογίζονται στους υπολογισμούς).

#### 5.1.2.2.1 Μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας (CCM)

Το CCM βασίζεται στις εξής παραδοχές:(α) η προσρόφηση των ιόντων βασίζεται στο μηχανισμό της ανταλλαγής υποκαταστατών,(β) όλα τα επιφανειακά σύμπλοκα που σχηματίζονται είναι σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας, (γ) οι συντελεστές ενεργότητας των διαφόρων ιόντων στο διάλυμα, όταν αυτό βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, προσδιορίζονται από ένα σταθερό ιοντικό μέσο (ηλεκτρολύτης), τα ιόντα του οποίου δε σχηματίζουν σύμπλοκα με τα υπόλοιπα ιόντα που συνυπάρχουν στο διάλυμα και (δ) η σχέση μεταξύ του φορτίου επιφανείας (moles φορτίου/L) και του δυναμικού επιφανείας είναι:

$$\sigma = \frac{CS\alpha}{F}\psi \quad [1]$$

όπου

C: η πυκνότητα χωρητικής ικανότητας της επιφάνειας ( $\text{Fm}^{-2}$ )

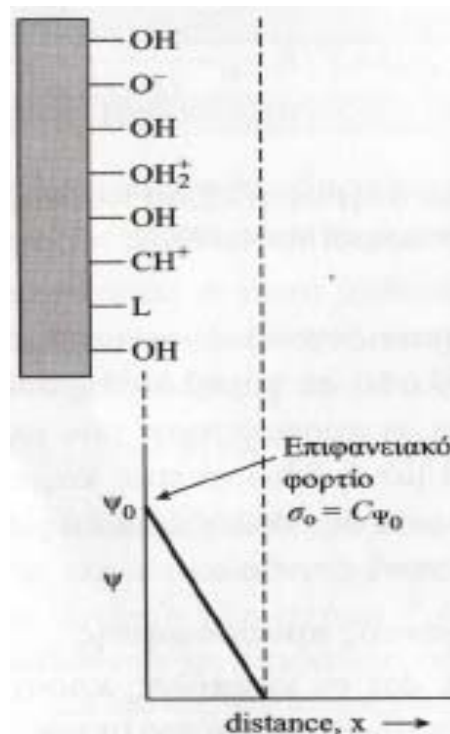
S: η ειδική επιφάνεια του προσροφητή ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )

$\alpha$ : η πυκνότητα του αιωρήματος ( $\text{gL}^{-1}$ )

F: η σταθερά του Faraday ( $\text{Cmol}^{-1}$ )

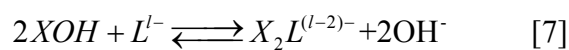
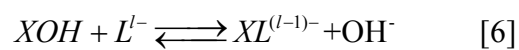
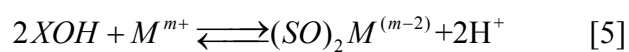
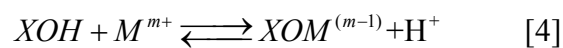
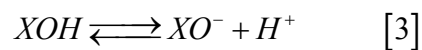
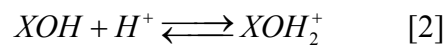
Ένα διάγραμμα της διεπιφάνειας επιφάνειας-διαλύματος για το CCM, φαίνεται στην εικόνα 16.





**Εικόνα 16: Δομή της διεπιφάνειας στερεού / αιωρήματος για το CCM. [Πηγή: Νικολαΐδης, 2005].**

Οι εξισώσεις για τις αντιδράσεις της επιφανειακής συμπλοκοποίησης είναι:



όπου:

XOH: η ενεργή ομάδα επιφανείας

M: το μεταλλικό ιόν φορτίου m+

L: ο υποκαταστάτης φορτίου l-

Οι σταθερές ισορροπίας που περιγράφουν τις αντιδράσεις της επιφανειακής συμπλοκοποίησης είναι:

$$K_+(\text{int}) = \frac{[XOH_2^+]}{[XOH][H^+]} \exp[F\psi_0 / RT] \quad [7]$$

$$K_-(\text{int}) = \frac{[XO^-][H^+]}{[XOH]} \exp[-F\psi_0 / RT] \quad [8]$$

$$K_M^1(\text{int}) = \frac{[XOM^{(m-1)}][H^+]}{[XOH][M^{m+}]} \exp[(m-1)F\psi_0 / RT] \quad [9]$$

$$K_M^2(\text{int}) = \frac{[(XO)_2M^{(m-2)}][H^+]^2}{[XOH][M^{m+}]} \exp[(m-2)F\psi_0 / RT] \quad [10]$$

$$K_M^2(\text{int}) = \frac{[XL^{(l-1)-}][OH^-]}{[XOH][L^{l-}]} \exp[-(l-1)F\psi_0 / RT] \quad [11]$$

$$K_M^2(\text{int}) = \frac{[X_2L^{(l-2)-}][OH^-]^2}{[XOH]^2[L^{l-}]} \exp[-(l-2)F\psi_0 / RT] \quad [12]$$

όπου R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων (Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), T: η απόλυτη θερμοκρασία, (K) και οι αγκύλες αντιπροσωπεύουν συγκεντρώσεις (mol·L<sup>-1</sup>).

Η έκφραση για την ισορροπία μάζας για τις ενεργές ομάδες της επιφάνειας, XOH είναι:

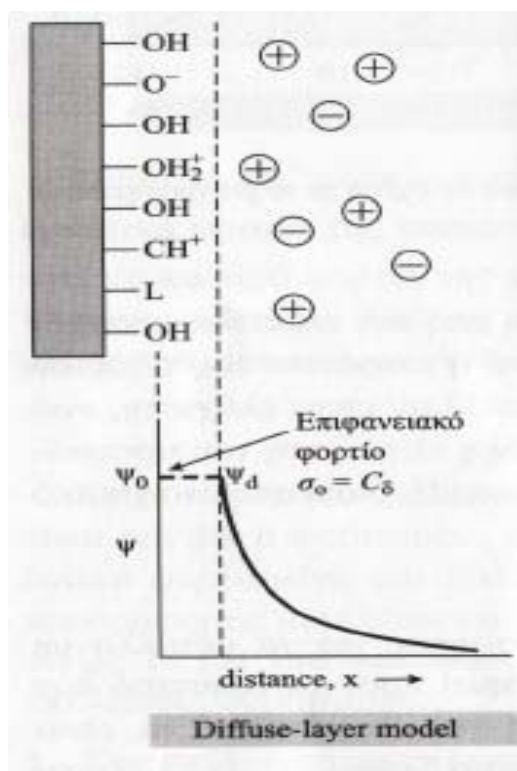
$$[XOH_T] = [XOH] + [XOH_2^+] + [XO^-] + [XOM^{(m-1)}] + 2[(XO)_2M^{(m-2)}] \\ + [XL^{(l-1)-}] + 2[X_2L^{(l-2)-}] \quad [13]$$

Η έκφραση για την ισορροπία του φορτίου είναι:

$$\sigma_0 = [XOH_2^+] - [XO^-] + (m-1)[XOM^{(m-1)}] + (m-2)[(XO)_2M^{(m-2)}] \\ - (l-1)[XL^{(l-1)-}] - (l-2)[X_2L^{(l-2)-}] \quad [14]$$

#### 5.1.2.2.2 Το μοντέλο διάχυτης στοιβάδας (Diffuse Layer Model)

Το μοντέλο διάχυτης στοιβάδας (DLM) αναπτύχθηκε από τον Stumm και τους συνεργάτες του (Stumm et al 1970, Huang και Stumm 1973) και αναπτύχθηκε ως το γενικευμένο μοντέλο διπλής στοιβάδας από τους Dzombak και Morel (1990). Το μοντέλο υποθέτει την ύπαρξη δύο στοιβάδων οι οποίες συνθέτουν την διεπιφάνεια διαλύτη-οξειδίου. Η μία στοιβάδα είναι η επιφανειακή και αποτελείται από σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας προσροφημένα στην στερεή επιφάνεια τα οποία της προσδίδουν ένα επιφανειακό φορτίο  $\sigma_0$ . Η διάχυτη στοιβάδα αποτελείται από ιόντα τα οποία συγκρατώνται από δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως έτσι ώστε να υπάρχει εξισορρόπηση φορτίων. Το δυναμικό στην επιφανειακή στοιβάδα είναι σταθερό ενώ στην διάχυτη στοιβάδα μειώνεται εκθετικά (εικόνα 17 ).



**Εικόνα 17:** Δομή της διεπιφάνειας στερεού / αιωρήματος για το DLM. [Πηγή: Νικολαΐδης, 2005].

Οι σχέσεις μεταξύ των επιφανειακών φορτίων και των επιφανειακών δυναμικών είναι:

$$\psi_0 = \psi_d \quad [15]$$

$$\sigma_d = -\frac{S\alpha}{F} (8\epsilon_0 DRTI)^{0.5} \sinh(F\psi_d / 2RT) \quad [16]$$

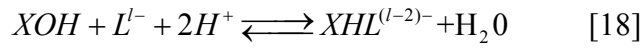
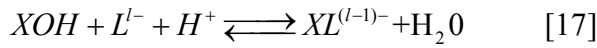
όπου:

$\epsilon_0$ : η διηλεκτρική σταθερά του κενού

$I$ : η ιονική ισχύς

$D$ : η διηλεκτρική σταθερά του νερού.

Οι εξισώσεις της επιφανειακής συμπλοκοποίησης είναι οι [2] και [3] για πρόσληψη αποβολή πρωτονίου και η [4] για προσρόφηση μετάλλου. Στην γενική μορφή του DLM δεν σχηματίζονται διδοντικά επιφανειακά σύμπλοκα. Οι εξισώσεις για τις αντιδράσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης με κάποιον υποκαταστάτη  $L$  είναι:



Οι σταθερές ισορροπίας ενδογενούς προσρόφησης των αντιδράσεων [2] ,[3] και [4] είναι οι [7], [8] και [9] αντίστοιχα. Οι σταθερές ισορροπίας ενδογενούς προσρόφησης των αντιδράσεων συμπλοκοποίησης με υποκαταστάτες L [15] και [16] είναι:

$$K_L^1(\text{int}) = \frac{[XL^{(l-1)-}]}{[XOH][L^{l-}][H^+]} \exp[-(l-1)F\psi_d / RT] \quad [19]$$

$$K_L^1(\text{int}) = \frac{[XHL^{(l-2)-}]}{[XOH][L^{l-}][H^+]^2} \exp[-(l-2)F\psi_d / RT] \quad [20]$$

Η εξίσωση ισορροπίας μάζας για την ενεργή ομάδα προσρόφησης XOH είναι:

$$[XOH_T] = [XOH] + [XOH_2^+] + [XO^-] + [XOM^{(m-1)}] \\ + [XL^{(l-1)-}] + [XHL^{(l-2)-}] \quad [21]$$

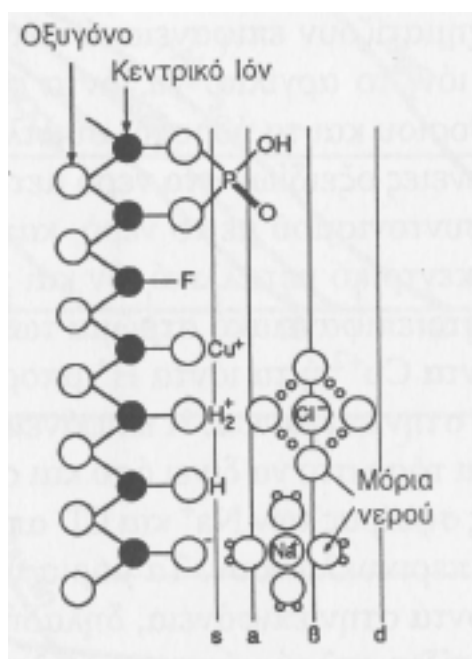
Η εξίσωση ισορροπίας φορτίου είναι:

$$\sigma_0 = [XOH_2^+] - [XO^-] + (m-1)[XOM^{(m-1)}] - (l-1)[XL^{(l-1)-}] \\ - (l-2)[XHL^{(l-2)-}] \quad [22]$$

### 5.1.2.2.3 Το μοντέλο τριπλής στοιβάδας (Triple Layer Model)

Το μοντέλο τριπλής στοιβάδας της διεπιφάνειας οξειδίου –στερεού αναπτύχθηκε από τους Yates et al. και τους Davies και Leckie και περιλαμβάνει ένα πρόσθετο επιφανειακό επίπεδο για την προσρόφηση.

Το μοντέλο περιλαμβάνει την ένωση των  $H^+$  και  $OH^-$  στην επιφάνεια του ορυκτού ένυδρου οξειδίου ως σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (επίπεδο s), ενώ τα διαλυμένα ιόντα ενώνονται ως σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας (στα όρια του επιπέδου β) ή σαν διάχυτα ιόντα στην τρίτη στοιβάδα (στα όρια του επιπέδου d) όπως περιγράφηκαν και στο DLM (εικόνα 18).



**Εικόνα 18: Δομή της διεπιφάνειας στερεού / αιωρήματος για το TLM. [Πηγή: Schnoor, 1996].**

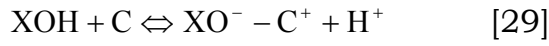
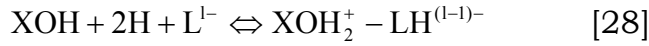
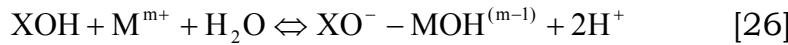
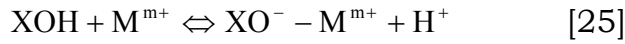
Οι σχέσεις μεταξύ επιφανειακών φορτίων και επιφανειακών δυναμικών είναι:

$$\sigma_0 = \frac{C_1 S \alpha}{F} (\psi_0 - \psi_\beta) \quad [23]$$

$$\sigma_d = \frac{C_2 S \alpha}{F} (\psi_d - \psi_\beta) \quad [24]$$

όπου τα  $C_1$  και  $C_2$  είναι οι ηλεκτρικές χωρητικότητες των επιπέδων s και β.

Οι εξισώσεις για τα σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας στο TLM είναι οι [2] έως [7] όπως αυτές ορίστηκαν στο CCM. Οι εξισώσεις για τον σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας είναι σύμφωνα με τους Davies et al, 1978 και Davies και Leckie, 1987, 1980:



Όπου  $\text{C}^+$  είναι το κατιόν και  $\text{A}^-$  είναι το ανιόν του ηλεκτρολύτη. Τα σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας επισημαίνονται με παύλες.

Οι σταθερές προσρόφησης για τα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας είναι οι εξισώσεις [7] έως [12]. Οι σταθερές προσρόφησης για τα σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας είναι:

$$K_M^1(\text{int}) = \frac{[\text{XO}^- - \text{M}^{m+}][\text{H}^+]}{[\text{XOH}][\text{M}^{m+}]} \exp[F(m\psi_\beta - \psi_0)/RT] \quad [31]$$

$$K_M^2(\text{int}) = \frac{[\text{XO}^- - \text{MOH}^{(m-1)}][\text{H}^+]^2}{[\text{XOH}][\text{M}^{m+}]} \exp\{F[(m-1)\psi_\beta - \psi_0]/RT\} \quad [32]$$

$$K_L^1(\text{int}) = \frac{[\text{XOH}_2^+ - \text{L}^{1-}]}{[\text{XOH}][\text{H}^+][\text{L}^{1-}]} \exp[F(\psi_0 - l\psi_\beta)/RT] \quad [33]$$

$$K_L^2(\text{int}) = \frac{[\text{XOH}_2^+ - \text{LH}^{(1-1)-}]}{[\text{XOH}][\text{H}^+]^2[\text{L}^{1-}]} \exp[F(\psi_0 - (1-1)\psi_\beta)/RT] \quad [35]$$

$$K_{C^+}(\text{int}) = \frac{[\text{XO}^- - \text{C}^+][\text{H}^+]}{[\text{XOH}][\text{C}^+]} \exp[F(\psi_\beta - \psi_0)/RT] \quad [36]$$

$$K_{A^-}(\text{int}) = \frac{[\text{XOH}_2^+ - \text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{XOH}][\text{H}^+][\text{A}^-]} \exp[F(\psi_\beta - \psi_0)/RT] \quad [37]$$

Η έκφραση του νόμου διατήρησης της μάζας είναι:

$$\begin{aligned} [\text{XOH}]_T &= [\text{XOH}] + [\text{XOH}_2^+] + [\text{XO}^-] + [\text{XOM}^{(m-1)}] + 2[(\text{XO})_2\text{M}^{(m-2)}] \\ &+ [\text{XL}^{(l-1)-}] + 2[\text{X}_2\text{L}^{(l-2)-}] + [\text{XO}^- - \text{M}^{m+}] + [\text{XO}^- - \text{MOH}^{(m-1)}] + [\text{XOH}_2^+ - \text{L}^{1-}] \\ &+ [\text{XOH}_2^+ - \text{LH}^{(1-1)-}] + [\text{XO}^- - \text{C}^+] + [\text{XOH}_2^+ - \text{A}^-] \end{aligned} \quad [38]$$

Η εξίσωση ισορροπίας του φορτίου είναι  $\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$

$$\begin{aligned}\sigma_0 = & [XOH_2^+] + (m-1)[XOM^{(m-1)}] + (m-2)[(XO)_2M^{(m-2)}] + [XOH_2^+ - L^{l-}] \\ & + [XOH_2^+ - LH^{(l-1)-}] + [XOH_2^+ - A^-] - [XO^-] - [XO^- - M^{m+}] - [XO^- - MOH^{(m-1)}] \\ & - (l-1)[XL^{(l-1)-}] - (l-2)[X_2L^{(l-2)-}] - [XO^- - C^+] \quad [39]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sigma_\beta = & m[XO^- - M^{m+}] + (m-1)[XO^- - MOH^{(m-1)}] + [XOH_2^+ - L^{l-}] + [XO^- - C^+] \\ & - l[XOH_2^+ - L^{l-}] - (l-1)[XOH_2^+ - LH^{(l-1)-}] - [XOH_2^+ - A^-] \quad [40]\end{aligned}$$

#### 5.1.2.2.4 Περιορισμοί στην εφαρμογή των μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης στα εδαφικά συστήματα.

Όλα τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης υποθέτουν την προσρόφηση των ιόντων σε το πολύ δύο σύνολα ομογενών ενεργών ομάδων επιφανειακής προσρόφησης. Στην πραγματικότητα τα εδάφη είναι πολύπλοκα συστήματα τα οποία εμπεριέχουν πολλαπλές ομάδες προσρόφησης. Το ίδιο συμβαίνει και με τις επιφάνειες των οξειδίων των ορυκτών και το γεγονός αυτό το αποδεικνύουν επιστημονικές μελέτες (Rochester και Topham 1970, Benjamin και Leckie 1980,1981). Επομένως οι σταθερές ενδογενούς προσρόφησης οι οποίες προσδιορίστηκαν στην θεώρηση της επιφανειακής συμπλοκοποίησης αντιπροσωπεύουν μία μέση τιμή για όλα τα σύνολα ενεργών ομάδων προσρόφησης (Goldberg ,1992).

Η εφαρμογή των μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης για την περιγραφή αντιδράσεων σε εδαφικά συστήματα έχει περιοριστεί αν και το CCM χρησιμοποιήθηκε για την μοντελοποίηση της προσρόφησης των φωσφορικών (Goldberg και Sposito, 1984) και βορικών αλάτων (Goldberg και Glaubig, 1986), του αρσενικού (Goldberg και Glaubig, 1988) και του σεληνίου (Sposito et al. 1988). Η χρησιμοποίηση των σταθερών ενδογενούς προσρόφησης οι οποίες εξήχθησαν από κάποιο έδαφος από τους Sposito et al. 1988 και τους Goldberg και Glaubig, 1986, μπορούσαν να περιγράψουν μόνο ποιοτικά την προσρόφηση σε άλλα εδάφη. Το TLM έχει εφαρμοστεί στο παρελθόν για την περιγραφή



της προσρόφησης των Ca, Mg, θεικών ιόντων (Charlet και Sposito, 1987) και χρωμίου (Zachara et al 1989, ) στο έδαφος. Οι Charlet και Sposito (1987, 1989) ήταν οι οποίοι εξήγαγαν σταθερές ενδογενούς προσρόφησης για συγκεκριμένο εδαφικό δείγμα. Σε άλλες μελέτες οι σταθερές αυτές πάρθηκαν από βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν συγκεκριμένα ορυκτά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως ορυκτά αναφοράς. Για να μπορούν τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης να ενσωματωθούν σε γεωχημικά μοντέλα θα πρέπει να γίνει τυποποίηση των παραμέτρων από τις οποίες εξαρτώνται οι τιμές των σταθερών ενδογενούς προσρόφησης και στην συνέχεια να ενσωματωθούν στα υπολογιστικά προγράμματα (Goldberg, 1995).

### **5.1.3 Καθίζηση και διάλυτοποίηση στα μοντέλα Χημικής ισορροπίας.**

Λόγω του πολύ μεγάλου αριθμού των ιζημάτων στερεάς φάσης, τα οποία είναι δυνατόν να δημιουργηθούν στα υδατικά διαλύματα, τα μοντέλα χημικής ισορροπίας είναι αρκετά δομημένα όσον αφορά τον τρόπο με τον οποίο κάποιος ορίζει την καθίζηση και την διάλυση των ουσιών. Αρκετά μοντέλα χρησιμοποιούν μια διαμόρφωση (format) η οποία αναπτύχθηκε αρχικά για το REDEQL. Το ίδιο format χρησιμοποιεί και το πρόγραμμα MINEQL+ με το οποίο θα γίνει η μοντελοποίηση του χαλκού στην κορεσμένη ζώνη στην παρούσα εργασία. Το format περιγράφεται αναλυτικά στην υποενότητα 5.2.3.2.

### **5.1.4 Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής σε μοντέλα χημικής ισορροπίας**

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μπορούν να χειριστούν με τρόπο παρόμοιο με τις αντιδράσεις οξέως-βάσεως με τη διαφορά ότι το  $pe = -\log(e^-)$  πρέπει να οριστεί σαν συστατικό. Πολλά προγράμματα (μαζί και το

MINEQL+) περιλαμβάνουν στην θερμοδυναμική τους βάση δεδομένων ημι-αντιδράσεις και το  $p_e$  ή το  $E_H$  μπορούν να υπολογιστούν. Επίσης μπορούν να δηλωθούν από τον χρήστη των προγραμμάτων συνθήκες συνθήκες σταθερού  $p_e$  ή ακόμα και μεταβλητού  $p_e$  για την περίπτωση που ο χρήστης θέλει να σχεδιαστεί κάποιο γράφημα  $pC$  συναρτήσει του  $p_e$  ή ένα διάγραμμα ευστάθειας ( $p_e$  συναρτήσει του  $pH$ ). Επίσης είναι δυνατόν να ελεγχθεί το  $p_e$  με διαλυμένο  $O_2$  και από ατμοσφαιρικό  $PO_2$  και ο έλεγχος αυτός καθώς και ο υπολογισμός του  $p_e$  μπορεί να πραγματοποιηθεί με σταθεροποίηση του λόγου δύο ουσιών στη χημική ισορροπία, όπως είναι τα ζεύγη  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  ή  $HS/SO_4^{2-}$  (Schnoor, 1996).

## **5.2 ΤΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ MINEQL+.**

### **5.2.1 Γενικά για το MINEQL+.**

Σε ένα υδατικό περιβάλλον είναι δυνατόν να λάβουν μέρος αρκετές διεργασίες οι οποίες καθιστούν την μελέτη του συστήματος περίπλοκη. Τα χημικά συστατικά που είναι διαλυμένα στο νερό μπορούν να σχηματίσουν χημικά σύμπλοκα, να καθιζήσουν σαν στερεές φάσεις, να απελευθερωθούν ως αέρια, ή να προσροφηθούν σε συγκεκριμένες επιφάνειες. Η μοντελοποίηση ενός τέτοιου συστήματος στο παρελθόν ήταν αδύνατη. Οι σύγχρονες ικανότητες των ηλεκτρονικών υπολογιστών έχουν επιτρέψει την δημιουργία υπολογιστικών λογισμικών τα οποία μπορούν να μοντελοποιήσουν ικανοποιητικά τα περίπλοκα εδαφικά συστήματα.

Τα τελευταία 20 χρόνια η περισσότερη έμφαση στην μοντελοποίηση χημικής ισορροπίας δόθηκε στην ανάπτυξη και βελτιστοποίηση προγραμμάτων που χρησιμοποιούν την τεχνική της αριθμητικής επίλυσης. Δύο είδη μοντέλων έχουν αναπτυχθεί: (α) Τα μοντέλα τα οποία χρησιμοποιούν σταθερές ισορροπίας για την επίλυση

των προβλημάτων (REDEQL, Morel και Morgan, 1972; MINEQL, Westall Zachary και Morel, 1976; MINTEQA1, Brown και Alison, 1987) (β) Τα μοντέλα τα οποία χρησιμοποιούν την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs (WATEQ, Truesdel και Jones, 1974; WATEQ2, Ball, Jenne και Cantrel, 1981). Και οι δύο μέθοδοι είναι αριθμητικά ισοδύναμες και η επιλογή μίας μεθόδου αντί της άλλης είναι αυθαίρετη (Schecher και McAvoy, 1992). Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα υπολογιστικά μοντέλα που προϋπήρχαν, το MINEQL+ περιέχει ένα οικείο προς τον χρήστη λογισμικό περιβάλλον έτσι ώστε να απλοποιείται η διαδικασία εισαγωγής πολυάριθμων μεταβλητών εισόδου που απαιτούνται για να περιγράψουν ένα περίπλοκο περιβαλλοντικό σύστημα (Schecher and McAvoy, 1992).

Το MINEQL+ αναπτύχθηκε από τους Schecher και McAvoy, οι οποίοι ξεκίνησαν με το μοντέλο MINEQ του Westall και των συνεργατών του. Τρέχει σε λειτουργικά συστήματα DOS με Windows και περιλαμβάνει ένα διαχειριστή βάσης δεδομένων για γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων. Η ισχύς του προγράμματος έγκειται στην αλληλεπιδραστική του είσοδο και έξοδο των δεδομένων, καθιστώντας απλή τη διαδικασία σχεδιασμού δεδομένων πεδίου και εργαστηριακών αποτελεσμάτων ταυτόχρονα με αποτελέσματα του μοντέλου για σύγκριση (Schnoor, 1996).

Το MINEQL περιλαμβάνει το μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης DLM των Dzombak και Morel μαζί με άλλα σημαντικά θερμοδυναμικά δεδομένα τα οποία αφορούν τα ένυδρα σιδηρούχα οξείδια (HFO). Παρόλα αυτά, το πιο εκτεταμένο στοιχείο του MINEQL είναι η θερμοδυναμική του βάση δεδομένων. Περιλαμβάνει όλα τα δεδομένα από το MINEQA1 τα οποία προήλθαν από το μοντέλο WATEQ του United States Geological Survey, καθώς και τη βάση δεδομένων του MINEQL και μερικές άλλες.

### **5.2.2 Μια γενική επισκόπηση του τρόπου λειτουργίας των υπολογιστικών μοντέλων χημικής ισορροπίας.**

Όλα τα μοντέλα χημικής ισορροπίας απαιτούν μέσο της εισόδου των κατάλληλων πληροφοριών, απαντήσεις όσων αφορά τα εξής ερωτήματα:

1. Ποια χημικά συστατικά δομούν το σύστημα που μελετάμε.
2. Ποια είναι η ολική συγκέντρωση του κάθε χημικού συστατικού.
3. Πώς αυτά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους (Ποιά είδη σχηματίζονται).

Ουσιαστικά, ο ρόλος ενός προγράμματος χημικής ισορροπίας είναι η διενέργεια ποσοτικών υπολογισμών των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών στο διάλυμα. Τα ερωτήματα 1 και 2 απαντώνται από τον χρήστη ενώ το ερώτημα 3 πολλές φορές επιλύεται μέσω της εύρεσης θερμοδυναμικών τιμών από την βάση δεδομένων η οποία βρίσκεται ενσωματωμένη στα περισσότερα προγράμματα. Στην πραγματικότητα η διαδικασία της μοντελοποίησης βασίζεται σε 3 επίπεδα.

Το επίπεδο 1 είναι η μοντελοποίηση των βασικών αρχών με τη μέθοδο αριθμητικής επίλυσης. Οι βασικές αρχές που διέπουν τα φυσικά συστήματα είναι:

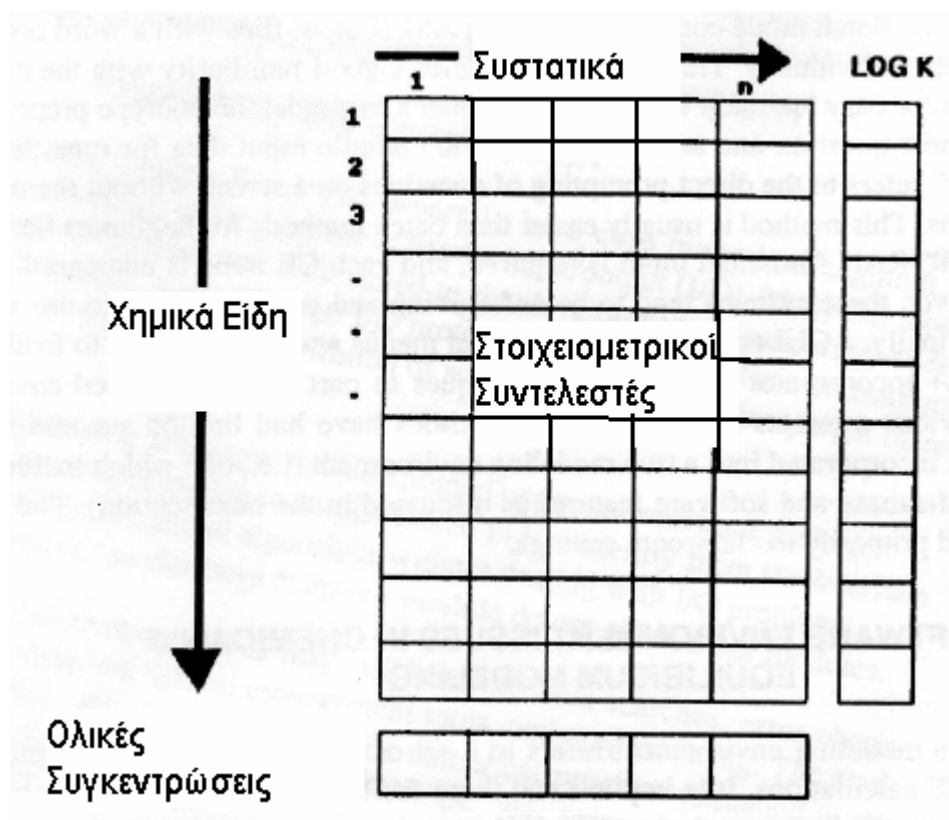
- Αρχή διατήρησης της μάζας.
- Αρχή διατήρησης του φορτίου.
- Αρχή δράσεως των μαζών.
- Αρχή της ηλεκτροουδετερότητας.

Το MINEQL+ μοντελοποιεί τις παραπάνω αρχές με βάση την παρακάτω διαδικασία:

1. Όλα τα θερμοδυναμικά δεδομένα (στοιχειομετρικοί συντελεστές, σταθερές ισορροπίας, τιμές ενθαλπίας) οργανώνονται σε μορφή πίνακα (εικόνα 19). Κάθε γραμμή του πίνακα περιέχει πληροφορίες (π.χ. εξισώσεις δράσεως μαζών) αναγκαίες για την δημιουργία των ειδών που σχηματίζονται

(σύμπλοκα, στερεά κ.τ.λ). Κάθε στήλη περιέχει πληροφορίες που αφορούν την ισορροπία της μάζας για κάθε συστατικό.

2. Ουσιαστικά, όλες οι εξισώσεις διατήρησης της μάζας είναι μία σειρά από μη γραμμικά πολυώνυμα. Αφού οι ολικές συγκεντρώσεις για κάθε συστατικό είναι γνωστές και εισάγονται ως δεδομένα εισόδου, το πρόβλημα μπορεί να λυθεί με την χρησιμοποίηση πολυδιάστατης επαναληπτικής τεχνικής Newton-Raphson.



**Εικόνα 19:** Σχηματική απεικόνιση του τρόπου διάταξης των δεδομένων από το υπολογιστικό πρόγραμμα MINEQL+[Πηγή:Schecher και MnAvoy, 1992].

Το επίπεδο μοντελοποίησης 2 είναι η δευτερεύουσα και η εννοιολογική μοντελοποίηση. Το επίπεδο αυτό περιλαμβάνει την εισαγωγή υπομοντέλων τα οποία είτε περιγράφουν το φυσικό σύστημα, (π.χ. μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης) είτε προβαίνουν σε αριθμητικές διορθώσεις (διορθώσεις στην θερμοκρασίας και ιοντικής

ισχύος), είτε εμπεριέχουν μεθόδους υπολογισμού συγκεκριμένων παραμέτρων (όπως το pH και η αγωγιμότητα). Υπάρχουν πολλά υπομοντέλα που περιγράφουν τα παραπάνω και που διαφέρουν στην λογική αντίληψη των χημικών διεργασιών που διέπουν τα συστήματα. Κατά συνέπεια, ενώ κάποια υπομοντέλα μπορεί να περιγράφουν καλά κάποιο σύστημα μπορεί να μην λειτουργούν για κάποιο άλλο. Για τα επίπεδα μοντελοποίησης 1 και 2 που περιγράφηκαν παραπάνω είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση κάποιας γλώσσας προγραμματισμού (Schecher και McAnoy, 1992).

Κατά την μοντελοποίηση επιπέδου 3, καθορίζεται από τον χρήστη ένα χημικό σύστημα μέσω της μοντελοποίησης θερμοδυναμικών δεδομένων. Η διαδικασία αυτή προϋποθέτει την εναλλαγή θερμοδυναμικών δεδομένων και την εισαγωγή ή διαγραφή χημικών ειδών στην βάση δεδομένων ή στην δομή του προβλήματος. Σε αυτό το επίπεδο παίζουν σημαντικό ρόλο οι γνώσεις και οι εμπειρίες του χρήστη καθώς και γίνεται η επαλήθευση των αποτελεσμάτων (Schecher and McAnoy, 1992).

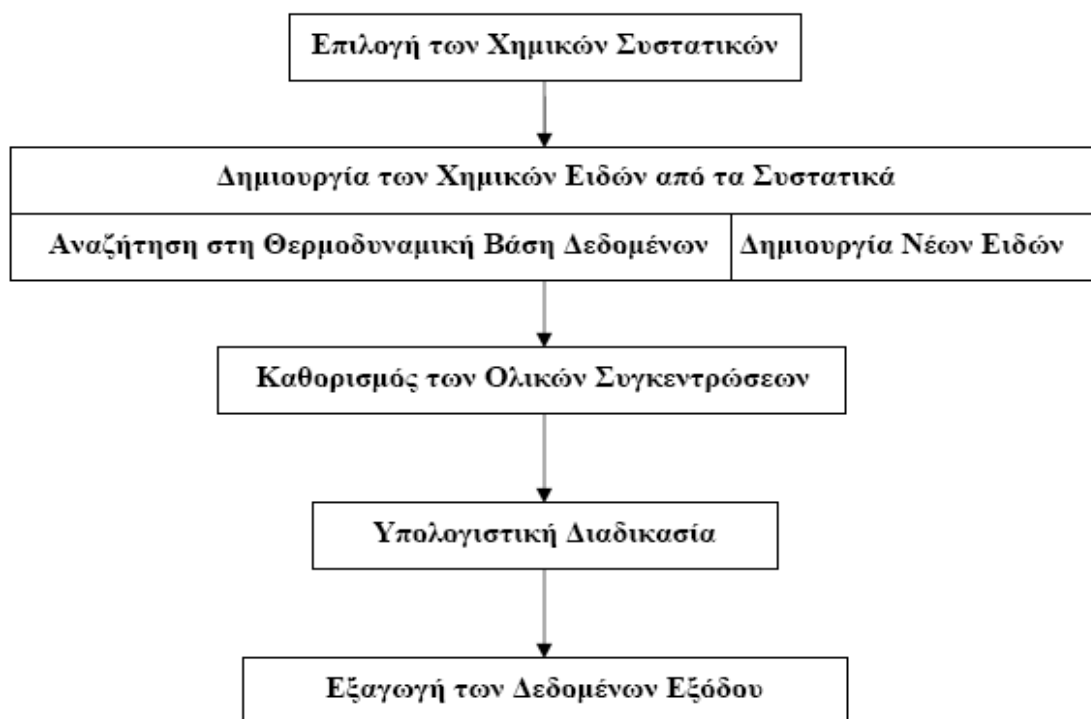
Μέσα στα πλαίσια αυτής της ιεραρχίας, η μοντελοποίηση χημικής ισορροπίας είναι μία διαδικασία όπου τα μοντέλα δημιουργούνται με βάση τις αρχές οι οποίες δομούν τα κατώτερα επίπεδα μοντελοποίησης. Όλα τα μοντέλα χημικής ισορροπίας βασίζονται στις υποθέσεις του επιπέδου 1 και οι ενέργειες του επιπέδου 3 εξαρτώνται από την δουλειά που έγιναν στα επίπεδα 1 και 2. Η μοντελοποίηση επιπέδου 1 δεν έχει γίνει αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας και συνηθίζεται τα ίδια μοντέλα επιπέδου 1 να χρησιμοποιούνται σε διάφορα υπολογιστικά μοντέλα. Η μοντελοποίηση τύπου 2 έχει γίνει αντικείμενο επιστημονικής μελέτης τα τελευταία 30 χρόνια αλλά παρόλα αυτά εξακολουθεί να υπάρχει ανάγκη για περαιτέρω βελτίωση των βασικών “ιδεών” που διέπουν τα μοντέλα. Οι περισσότεροι περιορισμοί που έχουν προκύψει στην χρησιμοποίηση των μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης (επίπεδο 2) δεν προέρχονται από την εννοιολογική δομή τους αλλά από την έλλειψη σταθερών ισορροπίας. Επομένως θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην βελτιστοποίηση μοντελοποίησης επιπέδου 3 μέσω της συνεχούς έρευνας

προκειμένου να εξακριβωθούν οι χημικές ουσίες οι οποίες δημιουργούνται στα περίπλοκα περιβαλλοντικά συστήματα και να εξακριβωθούν οι θερμοδυναμικές του ιδιότητες (Schecher και McAnoy, 1992).

### **5.2.3 Μοντελοποίηση στο MINEQL+.**

Η μοντελοποίηση στο πρόγραμμα MINEQL+ γίνεται σταδιακά σε 5 βήματα τα οποία είναι:

- 1.) Επιλογή των χημικών συστατικών τα οποία καθορίζουν το χημικό σύστημα που θέλουμε να μελετήσουμε.
- 2.) Η δημιουργία των χημικών ειδών από τα συστατικά που επιλέξαμε στο βήμα 1. Η διαδικασία γίνεται είτε αυτόματα από το πρόγραμμα (ύστερα από σάρωση της θερμοδυναμικής βάσης που είναι ενσωματωμένη στο πρόγραμμα), είτε από τον χρήστη (με εισαγωγή θερμοδυναμικών δεδομένων).
- 3.) Την δήλωση των ολικών συγκεντρώσεων του κάθε συστατικού ξεχωριστά από τον χρήστη.
- 4.) Επίλυση των εξισώσεων. Το βήμα αυτό μπορεί να περιλαμβάνει την δήλωση τιμής ιοντικής ισχύος, θερμοκρασίας ή επιλογής μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης.
- 5.) Εξαγωγή δεδομένων εξόδου και μετατροπή τους σε αναγνώσιμη από τον χρήστη μορφή. Το βήμα αυτό μπορεί να περιλαμβάνει την δημιουργία διαγραμμάτων, συγκεκριμένων εκθέσεων ή την αποθήκευση στοιχείων σε αρχεία.



**Εικόνα 20: Βήματα μοντελοποίησης στο MINEQL+ [Πηγή:Περουλάκη , 2007].**

#### 5.2.3.1 Επιλογή χημικών συστατικών.

Τα χημικά συστατικά είναι οι βασικές δομικές μονάδες ενός συστήματος καθώς πρόκειται για τον ελάχιστο αριθμό ουσιών που χρειάζονται προκειμένου να μπορούμε να επιλύσουμε το σύστημα των εξισώσεων ισορροπίας. Για να κατανοήσουμε την έννοια των χημικών συστατικών ενός συστήματος μπορούμε να θεωρήσουμε ένα διάλυμα οξικού οξέως (HAc) στους 25°C. Στο σύστημα συμβαίνουν δύο είδη αντιδράσεων, η διάσταση του νερού η οποία περιγράφεται από την εξίσωση:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad [41]$$



και η διάσταση του οξικού οξέως η οποία περιγράφεται από την εξίσωση:

$$K_a = \frac{\{H^+\}\{Ac^-\}}{\{HAc\}} = 10^{-4.73} \quad [42]$$

Στο διάλυμα υπάρχουν 5 ουσίες:  $H_2O, HAc, H^+, Ac^-, OH^-$ . Οι άγνωστοι είναι 4 γιατί η συγκέντρωση του νερού σαν διαλύτη είναι γνωστή και ίση με 55,4M. Άρα έχουμε ως άγνωστους τις συγκεντρώσεις των άλλων τεσσάρων ουσιών. Επίσης γνωρίζουμε το ισοζύγιο μάζας για το συνολικό οξικό άλας :

$$[HAc_T] = [HAc] + [HA^-] = 0.01M \quad [43]$$

και την εξίσωση ισορροπίας του ηλεκτρικού φορτίου:

$$[H^+] = [OH^-] + [Ac^-] \quad [44]$$

οπότε με αντικατάσταση μπορούμε να δημιουργήσουμε δύο εξισώσεις με δύο αγνώστους. Άρα χρειαζόμαστε να καθορίσουμε δύο συστατικά (ελάχιστος αριθμός ανεξάρτητων μεταβλητών) για να λύσουμε το σύστημα. Σε γενικές γραμμές ο αριθμός των συστατικών που επιλέγουμε θα πρέπει να είναι ίσος με τον αριθμό των χημικών ειδών που υπάρχουν στο σύστημα (εκτός του νερού) μείον τον αριθμό των στοιχειομετρικά ανεξάρτητων αντιδράσεων (Schnoor, 1996).

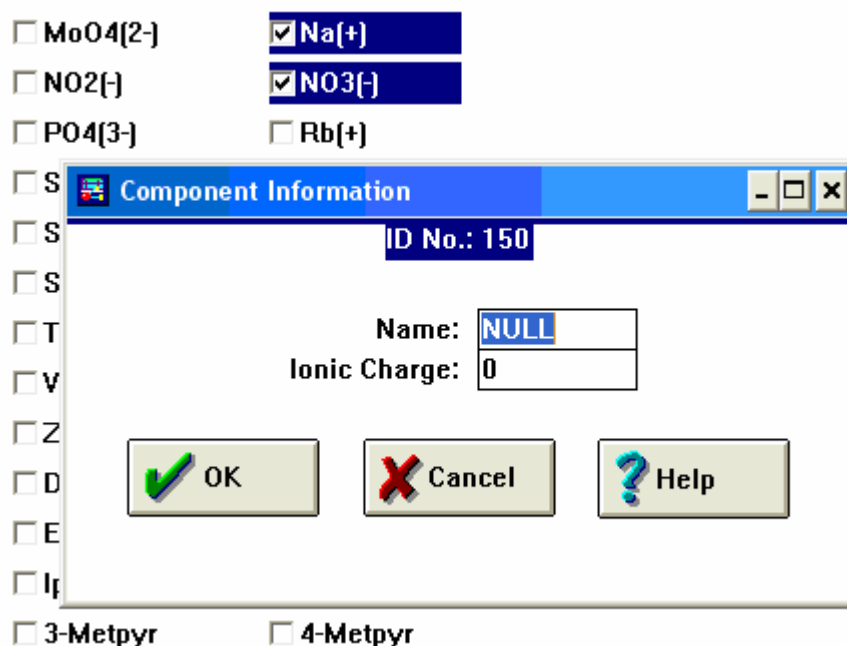
Στο σύστημα ποτέ δεν μπορεί να υπάρχουν περισσότερα συστατικά από ότι είδη. Επίσης, τα συστατικά μπορούν να συνδυαστούν σε οποιαδήποτε αναλογία οπότε θεωρητικά είναι δυνατόν να προκύψει ένας μεγάλος αριθμός ειδών από ένα μικρό αριθμό συστατικών. Στο MINEQL+ η οργάνωση των συστατικών και των ειδών γίνεται σε μορφή πίνακα Tabelau αλλά η περιγραφή του πίνακα θα γίνει στην επόμενη υποενότητα. Το MINEQL+ διαθέτει μία λογισμική μονάδα επιλογής των συστατικών. Το πρόγραμμα έχει ενσωματωμένα 145 συστατικά και δίνει

στον χρήστη την δυνατότητα να δημιουργήσει 55 ακόμα συστατικά της επιλογής του. Η επιλογή των συστατικών γίνεται με το ποντίκι του υπολογιστή και τα συστατικά  $H_2O$  και  $H^+$  είναι προεπιλεγμένα από το πρόγραμμα (εικόνα 21).

| Select Components for Calculation                                    |   |   |   |  |
|--|---|---|---|--|
| <input type="checkbox"/> e <sup>-</sup>                              | <input checked="" type="checkbox"/> H <sub>2</sub> O                  | <input checked="" type="checkbox"/> H <sup>+</sup>        | <input checked="" type="checkbox"/> PSI0                | <input checked="" type="checkbox"/> PSIB                         |
| <input checked="" type="checkbox"/> SOH                              | <input type="checkbox"/> Ag <sup>+</sup>                              | <input type="checkbox"/> Al <sup>3+</sup>                 | <input type="checkbox"/> AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> | <input type="checkbox"/> AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>          |
| <input type="checkbox"/> Au <sup>+</sup>                             | <input type="checkbox"/> Ba <sup>2+</sup>                             | <input type="checkbox"/> Be <sup>2+</sup>                 | <input type="checkbox"/> Br <sup>-</sup>                | <input type="checkbox"/> B(OH) <sub>3</sub>                      |
| <input type="checkbox"/> Ca <sup>2+</sup>                            | <input type="checkbox"/> Cd <sup>2+</sup>                             | <input type="checkbox"/> Ce <sup>3+</sup>                 | <input type="checkbox"/> Cl <sup>-</sup>                | <input type="checkbox"/> CN <sup>-</sup>                         |
| <input type="checkbox"/> OCN <sup>-</sup>                            | <input type="checkbox"/> SCN <sup>-</sup>                             | <input type="checkbox"/> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>    | <input type="checkbox"/> Co <sup>2+</sup>               | <input type="checkbox"/> Co <sup>3+</sup>                        |
| <input type="checkbox"/> CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>              | <input type="checkbox"/> Cr <sup>2+</sup>                             | <input type="checkbox"/> Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> | <input type="checkbox"/> Cs <sup>+</sup>                | <input checked="" type="checkbox"/> Cu <sup>2+</sup>             |
| <input type="checkbox"/> Cu <sup>+</sup>                             | <input type="checkbox"/> Fe <sup>2+</sup>                             | <input type="checkbox"/> Fe <sup>3+</sup>                 | <input type="checkbox"/> F <sup>-</sup>                 | <input type="checkbox"/> Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>           |
| <input type="checkbox"/> Hg(OH) <sub>2</sub>                         | <input type="checkbox"/> I <sup>-</sup>                               | <input type="checkbox"/> K <sup>+</sup>                   | <input type="checkbox"/> La <sup>3+</sup>               | <input type="checkbox"/> Li <sup>+</sup>                         |
| <input type="checkbox"/> Mg <sup>2+</sup>                            | <input type="checkbox"/> Mn <sup>2+</sup>                             | <input type="checkbox"/> Mn <sup>3+</sup>                 | <input type="checkbox"/> MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | <input checked="" type="checkbox"/> Na <sup>+</sup>              |
| <input type="checkbox"/> NH <sub>2</sub> OH                          | <input type="checkbox"/> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                 | <input type="checkbox"/> Ni <sup>2+</sup>                 | <input type="checkbox"/> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>   | <input checked="" type="checkbox"/> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |
| <input type="checkbox"/> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> | <input type="checkbox"/> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>5-</sup> | <input type="checkbox"/> Pb <sup>2+</sup>                 | <input type="checkbox"/> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>  | <input type="checkbox"/> Rb <sup>+</sup>                         |

**Εικόνα 21:** Παράδειγμα επιλογής των συστατικών στο λογισμικό περιβάλλον του MINEQL+ (Select Component tool).

Στην περίπτωση που ο χρήστης θελήσει να δημιουργήσει κάποια συστατικά τα οποία δεν περιέχονται στην θερμοδυναμική βάση του MINEQL+ ,τα επιλέγει ως NULL και στην συνέχεια τους δίνει ονομασία και σθένος με την επιλογή edit mode (εικόνα 22).



**Εικόνα 22:** Παράδειγμα δημιουργίας νέων συστατικών στο λογισμικό περιβάλλον του MINEQL+.

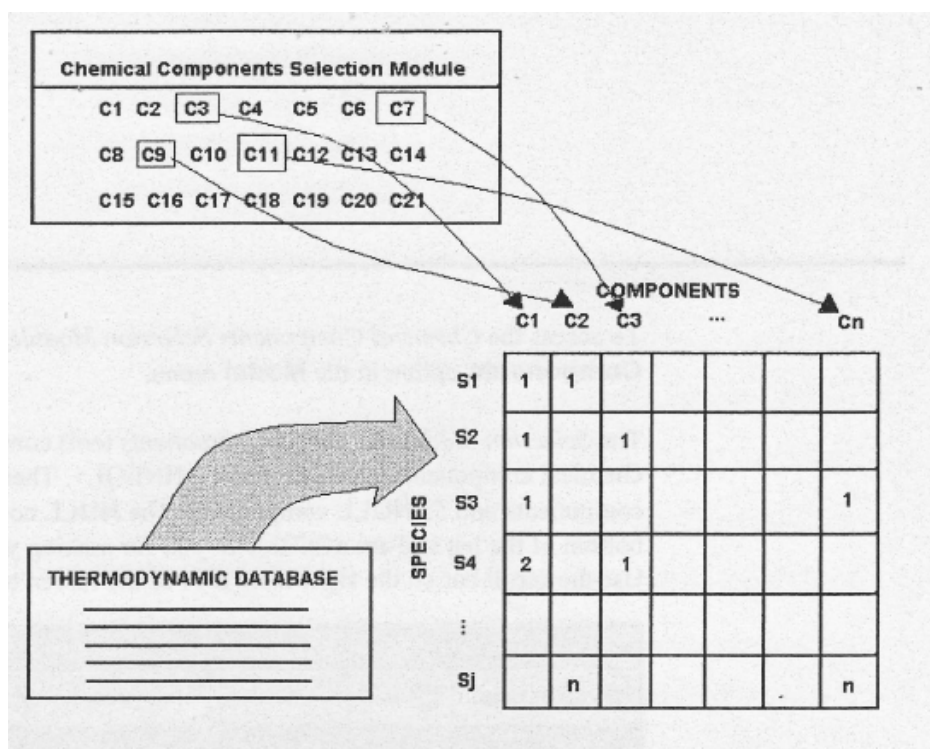
### 5.2.3.2 Δημιουργία χημικών ειδών

Η δημιουργία των χημικών ειδών γίνεται αυτόματα από το πρόγραμμα πατώντας την επιλογή scan thermo κατά την επιλογή των συστατικών (βλέπε εικόνα 36). Από την στιγμή που γίνεται η σάρωση της θερμοδυναμικής βάσης το πρόβλημα παίρνει μορφή και αναδιατυπώνεται κάνοντας τις παρακάτω παραδοχές:

- Όλες οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι μηδέν
- Η επιλογή επίλυσης πολλαπλών εφαρμογών (multirun option) ρυθμίζεται στην επιλογή μοναδικής επίλυσης (single run).
- Η επιλογή διόρθωσης της ιοντικής ισχύος απενεργοποιείται.
- Η λειτουργία όλων των μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης αναστέλλεται

Οι πληροφορίες που προκύπτουν από την σάρωση της θερμοδυναμικής βάσης του προγράμματος (είδη που σχηματίζονται) οργανώνονται σε πίνακα Tableau. Ο πίνακας Tableau είναι ένας πίνακας στοιχειομετ-

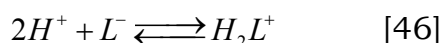
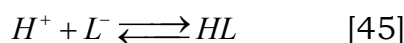
ρικών συντελεστών. Η κάθε στήλη αφορά ένα συγκεκριμένο συστατικό ενώ η κάθε γραμμή αφορά ένα ξεχωριστό είδος. Καθώς επιλέγουμε χημικά συστατικά από το κατάλληλο λογισμικό περιβάλλον (Select Component tool) προσθέτουμε στήλες στον πίνακα Tableau. Όταν σαρώνουμε την θερμοδυναμική βάση ή προσθέτουμε μόνοι μάζ χημικά είδη (η πρόσθεση χημικών ειδών περιγράφεται παρακάτω) προσθέτουμε σειρές στον πίνακα Tableau (εικόνα 23).



**Εικόνα 23:** Σχηματική απεικόνιση του τρόπου διάταξης των δεδομένων από το υπολογιστικό πρόγραμμα MINEQL+[Πηγή:Schecher και McAnoy, 2003].

Ο καλύτερος τρόπος για να καταλάβουμε τα βήματα κατασκευής ενός πίνακα Tableau είναι να τα παρουσιάσουμε μέσω ενός παραδείγματος.

Έστω ότι σε ένα υδατικό σύστημα λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:





Ο πίνακας Tableau για αυτές τις αντιδράσεις μπορεί να γραφτεί σαν:

| ΕΙΔΗ                             | H <sup>+</sup> | L <sup>-</sup> | M <sup>2+</sup> | LogK           |
|----------------------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| HL                               | 1              | 1              |                 | K <sub>1</sub> |
| H <sub>2</sub> L <sup>+</sup>    | 2              | 1              |                 | K <sub>2</sub> |
| MOH <sup>+</sup>                 | -1             |                | 1               | K <sub>3</sub> |
| <b>Ολικές Συγκεντρώσεις (M)→</b> | H <sub>T</sub> | L <sub>T</sub> | M <sub>T</sub>  |                |

Έτσι με έναν απλό τρόπο επεικόνισης της στοιχειομετρίας των αντιδράσεων, επιχειρώντας να τοποθετήσουμε την δεύτερη από τις τρεις παραπάνω αντιδράσεις στον πίνακα τοποθετούμε τον αριθμό 2 στην στήλη που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο και τον αριθμό 1 στην στήλη που αντιστοιχεί στον υποκαταστάτη L<sup>-</sup>. Με παρόμοιο τρόπο στην αντίδραση υδρόλυσης (3<sup>η</sup> αντίδραση) το αντίστοιχο ενός υδροξυλίου είναι η αφαίρεση ενός πρωτονίου από το μόριο του νερού το οποίο δεν εισάγεται στον πίνακα ως συστατικό. Έτσι ή αντίδραση της υδρόλυσης απεικονίζεται στον πίνακα εισάγοντας την τιμή -1 στην στήλη του πρωτονίου και την τιμή 1 στην στήλη του κατιόντος M<sup>2+</sup>. Ο πίνακας Tableau όπως απεικονίζεται στο λογισμικό περιβάλλον του MINEQL+ φαίνεται στην εικόνα 36.

Όπως προαναφέρθηκε στην υποενότητα 5.1.3 αρκετά μοντέλα χρησιμοποιούν μια διαμόρφωση (format) η οποία αναπτύχθηκε αρχικά για το REDEQL και η οποία κατατάσσει τα είδη που σχηματίζονται σε έξι διαφορετικούς τύπους. Παρόλα αυτά δεν χρειάζεται ο χρήστης να έχει πρόσβαση σε όλα τα είδη που σχηματίζονται κατά την εισαγωγή των μεταβλητών εισόδου. Οι 6 τύποι παρουσιάζονται στον πίνακα 8.

| ΤΥΠΟΣ ΧΗΜΙΚΟΥ ΕΙΔΟΥΣ | ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ   | ΠΡΟΣΒΑΣΙΜΟ ΑΠΟ ΤΟ TABLEAU TOOL |
|----------------------|---|--------------------------------|
| I                    | Όλες οι υδατικές ουσίες που προσδιορίζονται ως συστατικά  | OXI                            |
| II                   | Όλες οι υδατικές χημικές ουσίες που δεν ανήκουν στον τύπο I                                     | ΝΑΙ                            |
| III                  | Όλες οι σταθερές ποσοτικά ουσίες ή παράμετροι του συστήματος(στερεά, pH,αέρια)                  | ΝΑΙ                            |
| IV                   | Όλα τα στερεά τα οποία καθιζάνουν αλλά μπορούν να διαλυθούν αν το διάλυμα καταστεί υποκορεσμένο | OXI                            |
| V                    | Όλα τα στερεά τα οποία είναι διαλυμένα και δύναται να καθιζήσουν αν οι συνθήκες το επιτρέψουν   | ΝΑΙ                            |
| VI                   | Όλες τα χημικά είδη τα οποία δεν υπολογίζονται στην αριθμητική επίλυση του προβλήματος          | ΝΑΙ                            |

**Πίνακας 8: Τύποι χημικών ειδών στο MINEQL+ [Πηγή: Schecher και McAnoy, 2003].**

Στο MINEQL+ υπάρχει η δυνατότητα πρόσθεσης νέων χημικών ειδών από τον χρήστη με βάση την μεθοδολογία Tableau ανάλογα με τον τύπο στον οποίο ανήκουν. Η διαδικασία γίνεται μέσω της επιλογής Insert στο Tableau Tool. Όταν δημιουργούμε χημικά είδη πρέπει να

γνωρίσουμε τις σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης που εισάγουμε στον πίνακα Tableau. Οι σταθερές ισορροπίας βρίσκονται είτε στην διεθνή βιβλιογραφία είτε υπολογίζονται από το χρήστη με μοντελοποίηση στην περίπτωση που αυτός διαθέτει δεδομένα πεδίου. Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα να μεταφερθεί κάποια χημικό είδος σε μία ομάδα ειδών άλλου τύπου με την επιλογή MOVE στο Tableau Tool

Τέλος είναι δυνατόν να επιλέξουμε ποια από τα διαλυμένα στερεά κατηγορίας V επιθυμούμε να συμπεριληφθούν στους υπολογισμούς του MINEQL+ με την επιλογή Solids Mover από το περιβάλλον Calculations Wizard (εικόνα 37).

### **5.2.3.3 Καθορισμός ολικών συγκεντρώσεων για κάθε συστατικό ξεχωριστά.**

Ο καθορισμός των ολικών συγκεντρώσεων μπορεί να γίνει είτε με δήλωσή τους στην τελευταία γραμμή του πίνακα Tableau είτε με δήλωσή μέσω της επιλογής Wizard στο Tableau Tool (εικόνα 38).

#### **5.2.3.3.1 Το pH στο MINEQL+.**

Όταν αναφερόμαστε σε ολικές συγκεντρώσεις συστατικών δεν ξεχνάμε την συγκέντρωση των πρωτονίων τα οποία είναι προεπιλεγμένο συστατικό κάθε υδατικού συστήματος στο MINEQL+. Στο λογισμικό περιβάλλον του MINEQL+ υπάρχουν οι εξής επιλογές: α) Η τιμή του pH στο σύστημα παραμένει σταθερή και δίδεται από τον χρήστη. β) Το pH υπολογίζεται από το MINEQL+ με βάση την συνολική συγκέντρωση πρωτονίων στο σύστημα. γ) Το pH υπολογίζεται από το MINEQL+ με βάση την ηλεκτροουδετερότητα.

#### **5.2.3.4 Υπολογιστική διαδικασία**

Μια γενική επισκόπηση της διαδικασίας επίλυσης είναι η εξής. Αρχικά καθορίζουμε το χημικό σύστημα επιλέγοντας τα χημικά συστατικά. Το πρόγραμμα χρησιμοποιεί θερμοδυναμικά δεδομένα από την βάση του και άλλες μεταβλητές εισόδου που εισάγονται από τον χρήστη για να καθορίσει τα χημικά είδη που θα σχηματιστούν. Ο στόχος μας σε αυτό το σημείο είναι ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων όλων των χημικών ειδών που σχηματίζονται στο σύστημά μας σε μορφή δεδομένων εξόδου. Η υπολογιστική διαδικασία εκτελείται από τον Run Time Manager του MINEQL εικόνα 40. Στο λογισμικό περιβάλλον του Run Time Manager ο χρήστης έχει την δυνατότητα να προβεί σε: α) Διορθώσεις στην ιοντική ισχύ του διαλύματος, β) Διορθώσεις στην θερμοκρασία και γ) επιλογή μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης.

#### **5.2.3.4.1 Διορθώσεις ιοντικής ισχύος.**

Οι επιλογές που έχει ο χρήστης στον Run Time Manager είναι εξής:

- Η λειτουργία είναι απενεργοποιημένη.
- Οι διορθώσεις γίνονται από το πρόγραμμα και βασίζονται στις συγκεντρώσεις συγκεκριμένων χημικών ειδών.
- Οι διορθώσεις γίνονται από το πρόγραμμα και η ιοντική ισχύς δίδεται από τον χρήστη.

Οι σταθερές ισορροπίας δέχονται διορθώσεις ιοντικής ισχύος με χρησιμοποίηση του τύπου Davis:

$$\log \gamma_j = -Az_j^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - bI \right) \quad [48]$$

όπου:

$\gamma_j$ =ο συντελεστής ενεργότητας για το στοιχείο j.



$A = 1.82 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$  (όπου  $\epsilon$  είναι η διηλεκτρική σταθερά,  
 $T$  είναι η θερμοκρασία σε  $^{\circ}\text{K}$ )

$b$ =μία σταθερά η οποία κυμαίνεται από 0.2 έως 0.3  
 (στο MINEQL+ ρυθμισμένη στο 0.24)

$z_j$ =το φορτίο του στοιχείου  $j$ .

Η εξίσωση [48] είναι καλή για τιμές ιοντικής ισχύος μικρότερες του 0.5M. Το  $A$  παίρνει την τιμή 0.5 σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C}$ . Η σταθερά  $\epsilon$  προσαρμόζεται σε θερμοκρασία ( $^{\circ}\text{C}$ ) με βάση την εξίσωση:

$$\epsilon = 87.74 - 0.4008T + 9.398 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.141 \cdot 10^{-6}T^3 \quad [49]$$

Η ενεργότητα για ένα χημικό είδος ορίζεται ως:

$$\{C_j\} = [C_j] \gamma_j \quad [50]$$

όπου οι αγκίλες υποδεικνύουν ενεργότητα και οι παρενθέσεις μοριακή συγκέντρωση. Σε ιοντική ισχύ ίση με 0 η ενεργότητα και η συγκέντρωση ενός χημικού είδους είναι ίσες.

Στην περίπτωση μίας απλής χημικής αντίδρασης έστω την  $H^+ + A^- \rightleftharpoons HA$  η σταθερά ισορροπίας θα είναι:

$$K = \frac{\{HA\}}{\{H^+\}\{A^-\}} \quad [51]$$

Μία διορθωμένη σταθερά  $K'$  υπολογίζεται από την σχέση:

$$K' = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} = \frac{\{HA\} \gamma_H \gamma_A}{\{H^+\}\{A^-\} \gamma_{HA}} \quad [52]$$

$$\text{Άρα έχουμε } K' = K \frac{\gamma_H \gamma_A}{\gamma_{HA}} \quad [53]$$

Η τιμή  $K'$  υπολογίζεται για κάθε χημικό είδος με βάση την δομή του προβλήματος και στην συνέχεια εισάγεται στην εξίσωση [12] για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των ειδών.

### 5.2.3.4.2 Διορθώσεις θερμοκρασίας

Οι σταθερές ισορροπίας διορθώνονται και με βάση την θερμοκρασία μέσω της εξίσωσης του Van't Hoff.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad [54]$$

Η εξίσωση [54] μπορεί να αναπτυχθεί στην μορφή:

$$\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [55]$$

όπου:

R=η παγκόσμια σταθερά των αερίων (1.987cal/deg-mol)

T=η θερμοκρασία (°K)

$\Delta H^0$ =η ενθαλπία της αντίδρασης

Στο MINEQL+ οι σταθερές ισορροπίας είναι λογάριθμοι με βάση το 10, οι τιμές ενθαλπίας είναι σε Kcal/mol και η θερμοκρασία είναι σε (°C). Με βάση τα παραπάνω η εξίσωση [55] παίρνει την μορφή :

$$\log K_2 = \log K_1 - \frac{1000\Delta H^0}{2.303R} \left[ \frac{1}{273.15 + T_2} - \frac{1}{298.15} \right] \quad [56]$$

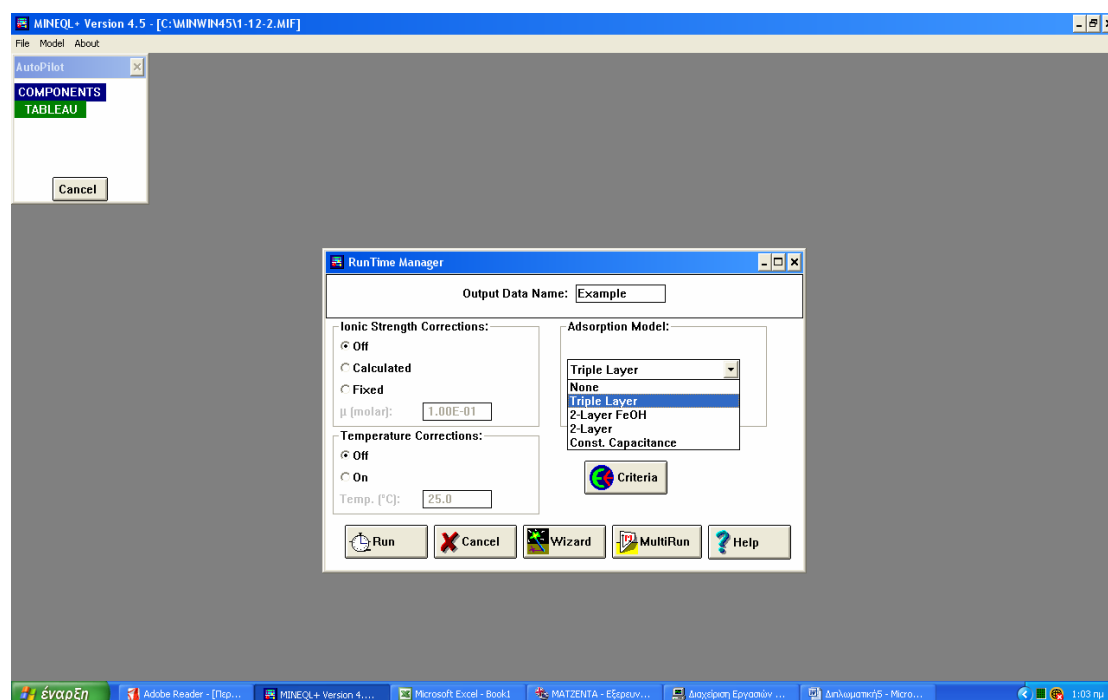
Θα πρέπει να γίνει σαφές ότι οι διορθώσεις θερμοκρασίας εξαρτώνται από δεδομένα ενθαλπίας για κάθε χημικό είδος. Η θερμοδυναμική βάση δεδομένων του MINEQL+ περιέχει τιμές ενθαλπίας για αρκετά χημικά είδη αλλά όχι για όλα. Αν ο χρήστης προβεί σε διορθώσεις θερμοκρασίας τα χημικά είδη για τα οποία δεν υπάρχουν δεδομένα ενθαλπίας θα διατηρήσουν σταθερά ισορροπίας στους 25°C. Επομένως δεν είναι συνετό από τον χρήστη να προβαίνει σε διορθώσεις θερμοκρασίας όταν δεν διαθέτει δεδομένα ενθαλπίας.

### 5.2.3.4.3 Επιλογή μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης.

Το λογισμικό περιβάλλον του Run Time Manager δίνει στον χρήστη την δυνατότητα επιλογής ενός μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Το MINEQL+ διαθέτει τις εξής επιλογές (εικόνα...):

- Κανένα
- Triple layer
- 2-Layer-FeOH
- 2-Layer
- Constant Capacitance

Ανάλογα με την επιλογή του μοντέλου ο χρήστης μπορεί να εισάγει τις παραμέτρους εισόδου του μοντέλου εκτός από το μοντέλο 2-Layer FeOH το οποίο δεν απαιτεί δεδομένα εισόδου.



**Εικόνα 24:** Παράδειγμα επιλογής μοντέλου επιφανειακής μοντελοποίησης στο λογισμικό περιβάλλον του MINEQL+ (Run Time Manager).

#### 5.2.3.4.4 Η υπολογιστική μηχανή του MINEQL+.

##### 5.2.3.4.4.1 Εξισώσεις χημικής ισορροπίας και αριθμητική σύγκλιση.

Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των ειδών που σχηματίζουν τα συστατικά ενός συστήματος είναι ένα μη-γραμμικό αλγεβρικό πρόβλημα. Κάθε αλγεβρική εξίσωση, αντιστοιχεί σε μία έκφραση ισορροπίας μάζας για ένα συγκεκριμένο χημικό συστατικό. Αυτό μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά ως εξής:

$$C_i = K_i \prod_{j=1}^n X_j^{a_{ij}} \quad [57]$$

για  $i=1, m$  και

$$Y_j = \sum_{i=1}^m a_{ij} C_i - T_j \quad [58]$$

για  $j=1, n$

Όπου:  $X_j$  = η συγκέντρωση του συστατικού  $j$

$C_i$  = η συγκέντρωση του είδους  $i$

$K_i$  = η σταθερά ισορροπίας για το είδος  $i$

$T_j$  = η ολική συγκέντρωση του συστατικού  $j$

$a_{ij}$  = ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού  $j$  στο είδος  $i$

$Y_j$  = η εξίσωση ισορροπίας της μάζας για το συστατικό  $j$

$m$  = ο αριθμός των ειδών

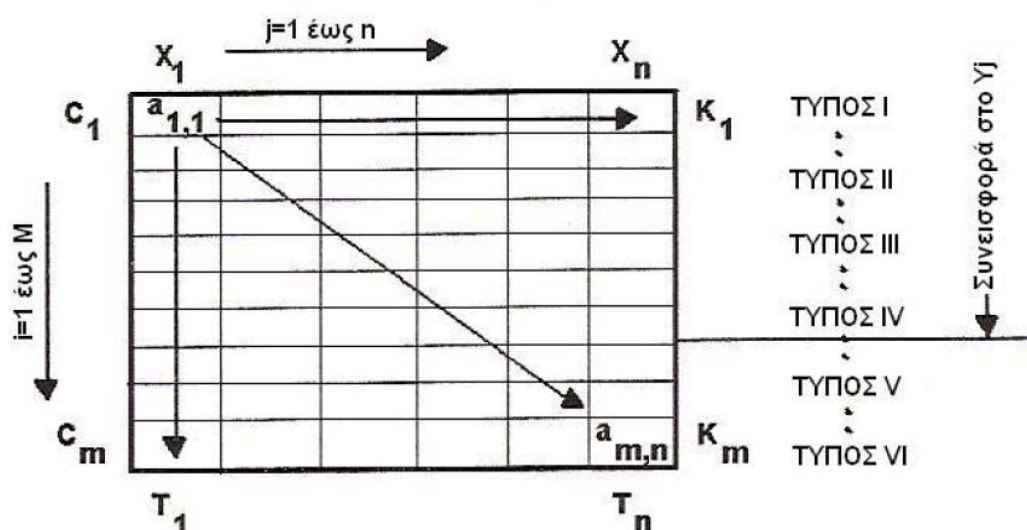
$n$  = ο αριθμός των συστατικών

Σε αυτό το σημείο ο στόχος μας είναι ο υπολογισμός των  $X_j$  όταν ισχύει  $Y_j=0$  και με δεδομένα τα  $K_i, a_{ij}$  και  $T_j$ . Προκειμένου να λύσουμε το πρόβλημα το πρόγραμμα κάνει ένα μια αρχική εκτίμηση του  $X_i$  και στην

συνέχεια υπολογίζει τις ρίζες της εξίσωσης χρησιμοποιώντας την επαναληπτική τεχνική Newton-Raphson.

Σημαντικό ρόλο για την σταθερότητα του προβλήματος χημικής ισορροπίας παίζει η επιλογή των αρχικών συνθηκών για τα  $X_i$ . Υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες η αριθμητική σύγκλιση δεν επιτυγχάνεται λόγω ανεπαρκούς αρχικού χαρακτηρισμού των συνθηκών του συστήματος. Εφόσον το MINEQL+ θα πρέπει να ανταποκρίνεται στην ανάγκη ικανοποιητικής προσέγγισης της λύσης του προβλήματος, αναπτύχθηκαν μέθοδοι υπολογισμού των αρχικών εκείνων  $X_i$ , τα οποία έχουν τις περισσότερες πιθανότητες να επιτρέψουν την σύγκλιση του συστήματος.

Η σχηματική απεικόνιση του προβλήματος είναι η εξής:



**Εικόνα 25:**Αριθμητική οργάνωση που απαιτείται για την χρήση της μεθόδου Newton-Raphson [Πηγή: Περουλάκη Ε., 2007].

Η επιλογή των αρχικών συνθηκών για τα  $X_j$  παίζει ένα πολύ σημαντικό ρόλο στην σταθερότητα των συστημάτων χημικής ισορροπίας όσον αφορά την αριθμητική τους σύγκλιση. Υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες η σύγκλιση δεν μπορεί να επιτευχθεί λόγω ανεπαρκούς ορισμού αρχικών συνθηκών στο σύστημα. Το MINEQL+ θα πρέπει να μπορεί να ανταπεξέλθει στις απαιτήσεις για επίλυση του προβλήματος.

Για αυτόν τον λόγο, αναπτύχθηκε μία μέθοδος εκτίμησης των αρχικών συνθηκών αυτών οι οποίες έχουν τις περισσότερες πιθανότητες να επιφέρουν την σύγκληση του συστήματος. Η μέθοδος έχει ως εξής: Αρχικά το πρόγραμμα υποθέτει ότι τα  $X_j$  είναι ίσα με τα  $T_j$  και ότι το pH του συστήματος είναι ίσο με 7. Το πρόγραμμα χρησιμοποιεί τις εξισώσεις [57] και [58] για να υπολογίσει τις τιμές των  $Y_j$ . Στην συνέχεια το πρόγραμμα εντοπίζει την μεγαλύτερη τιμή  $Y_j$  η οποία είναι ενδεικτική του συστατικού το οποίο απέχει περισσότερο από την ισορροπία. Το συστατικό αυτό στιγματίζεται με ένα δείκτη  $K$ . Στην συνέχεια η τιμή του  $X_K$  μειώνεται κατά 0.1 λογαριθμικές μονάδες και οι τιμές για τα  $Y_j$  υπολογίζονται ξανά. Οι τιμές των  $X$  για τα πρωτόνια δεν προσαρμόζονται. Η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου όλες οι τιμές των  $Y_j$  να είναι μικρότερες ή ίσες με μηδέν.

#### 5.2.3.4.4.2 Η μέθοδος Newton-Raphson

Η μέθοδος Newton-Raphson είναι μία τεχνική εύρεσης των ριζών ενός συστήματος μη γραμμικών εξισώσεων. Χρησιμοποιώντας συμβολισμό πινάκων, η πολυδιάστατη μορφή την οποία χρησιμοποιεί το MINEQL+ είναι:

$$[Z]^{-1} \begin{bmatrix} \Delta Y_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \Delta Y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta X_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \delta X_n \end{bmatrix} \quad [59]$$

Όπου:  $[Z]=O$  ιακωβιανός πίνακας όπως περιγράφεται παρακάτω

$\Delta Y_j$ =η διαφορά του υπολογισμένης ολικής συγκέντρωσης του συστατικού  $j$  με την τιμή που παρέχεται από τον χρήστη.

$\delta X_j$ =η αυξητική προσθήκη στο  $X_j$  αναγκαία για την επόμενη επανάληψη.

Ο Ιακωβιανός πίνακας ορίζεται ως εξής:

$$[Z] = \begin{bmatrix} \frac{\partial Y_1}{\partial X_1} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{\partial Y_1}{\partial X_n} & \cdot & \frac{\partial Y_n}{\partial X_n} \end{bmatrix} \quad [60]$$

Η τιμή κάθε στοιχείου του Ιακωβιανού πίνακα υπολογίζεται ως:

$$\frac{\partial Y_j}{\partial X_k} = \frac{\sum_{i=1}^m a_{ij} a_{ik} C_i}{X_k} \quad [61]$$

Σε κάθε επανάληψη της μεθόδου Newton Raphson λαμβάνει χώρα μία διόρθωση στο  $X_j$  ( $\delta X_j$ ). Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου

$$\frac{|Y_j|}{\max(C_i)} < \epsilon$$

Όπου σύμφωνα με τα κριτήρια της σύγκλισης, το  $\epsilon$  έχει τιμή εξ' ορισμού  $10^{-4}$ .

Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, η τιμή του  $X_j^{N+1}$  μπορεί να πάρει αρνητικές τιμές. Σε αυτήν την περίπτωση το πρόγραμμα ρυθμίζει εκ' νέου το  $X_j^{N+1}$  να είναι ίσο με  $\frac{X_j^N}{10}$ .

#### 5.2.3.4.5 Καθορισμός κριτηρίων σύγκλισης στο MINEQL+.

Η επιλογή των κριτηρίων σύγκλισης γίνεται μέσω της επιλογής Criteria στο λογιστικό περιβάλλον του Run Time Manager. Δύο από

τα κριτήρια σύγκλησης (το έψιλον της ισορροπίας μάζας και το έψιλον της ιοντικής ισχύος) παίζουν ρόλο στην ακρίβεια των υπολογισμών. Επίσης είναι δυνατόν να καθορίσουμε τον αριθμό των δεκαδικών ψηφίων που θα έχουν οι ποσοστιαίες αναλύσεις που θα εξάγει το πρόγραμμα καθώς και τον μέγιστο αριθμό των επαναλήψεων που θα επιχειρεί το MINEQL+ για την εύρεση της λύσης του προβλήματος.

#### **5.2.3.4.6 Επιλογή πολλαπλών λειτουργιών**

Το MINEQL+ έχει την δυνατότητα να εκτελεί πολλαπλές λειτουργίες ταυτόχρονα. Στις προηγούμενες παραγράφους εξηγήθηκε η μεθοδολογία για την εκτέλεση απλών λειτουργιών του προγράμματος. Οι πληροφορίες οι οποίες εισάγονται στο πρόγραμμα για τις περιπτώσεις απλών λειτουργιών χρησιμοποιούνται ως 'κορμός' για την εκτέλεση πολλαπλών λειτουργιών χρησιμοποιώντας το λογισμικό περιβάλλον MultiRun Manager. Η χρησιμοποίηση αυτού του υπολογιστικού εργαλείου επιτρέπει την εκτέλεση τιτλοδοτήσεων, ανάλυσης ευαισθησίας και αυτοματοποιημένης επεξεργασίας δεδομένων πεδίου. Η μελέτη της συμπεριφοράς ενός υδατικού συστήματος σε διαφορετικές συνθήκες pH η οποία αποτελεί βασικό στόχο της παρούσας εργασίας, στηρίζεται στην ικανότητα του MINEQL+ να κάνει πολλαπλούς υπολογισμούς ταυτόχρονα.

Η διενέργεια πολλαπλών υπολογισμών γίνεται με την επιλογή Multi Run του λογισμικού περιβάλλοντος Run Time Manager. Το λογισμικό περιβάλλον Multi-Run Manager το οποίο εμφανίζεται στην οθόνη περιέχει τρεις περιοχές ενδιαφέροντος.

1. Μια ράβδος εργαλείων στην περιοχή της οθόνης που σου επιτρέπει να προσθέσεις , να μετακινήσεις και να επεξεργαστείς μεταβλητές.
2. Ένα κουτί που περιέχει τα είδη πολλαπλών υπολογισμών τα οποία μπορεί να επιλέξει ο χρήστης.



3. Ένα παράθυρο το οποίο περιέχει τις μεταβλητές την σειρά και της τιμές τους (εικόνα 42).

Η επιλογή των μεταβλητών γίνεται κάνοντας κλικ με το ποντίκι την επιλογή Select Variable. Οι μεταβλητές κατηγοριοποιούνται σε 4 γενικές τάξεις.

- Ολικές συγκεντρώσεις (Total Concentrations).
- Σταθερές ισορροπίας για κάθε είδος(LogK).
- Τιμές ενθαλπίας για κάθε χημικό είδος(Delta H).
- Τιμές διάφορων μεταβλητών όπως θερμοκρασία και εμβαδόν επιφάνειας (Special) (εικόνα 42).

Όταν γίνει η επιλογή της μεταβλητής ο χρήστης παρέχει στο πρόγραμμα την αρχική και τελική τιμή του πολλαπλού υπολογισμού, καθώς και τον αριθμό των σημείων που ο χρήστης επιθυμεί να εξάγει στην οθόνη.

### **5.2.3.5 Εξαγωγή δεδομένων εξόδου**

#### **5.2.3.5.1 Το Αντικείμενο βάσης δεδομένων του MINEQL (MINEQL Data Object).**

Κάνοντας όλα τα αναγκαία βήματα που περιγράφηκαν στις προηγούμενες παραγράφους ο χρήστης φτάνει στο τελικό σημείο εξαγωγής των δεδομένων υπολογισμού σε αναγνώσιμη μορφή. Όλα τα δεδομένα τα οποία έχουν προκύψει από τα προηγούμενα βήματα οργανώνονται σε ένα σύνολο υπο-αρχείων τα οποία ο χρήστης μπορεί να διαχειριστεί με ένα λογικό τρόπο και τα οποία αποθηκεύονται σε ένα αρχείο MDO. Η διαχείριση των αρχείων MDO γίνεται μέσω του λογισμικού περιβάλλοντος Output Manager (εικόνα 43).

Κάθε αρχείο MDO περιέχει τέσσερις βασικούς τύπους δεδομένων οργανωμένων στα εξής υπο-αρχεία:

- The header: Παρέχει πληροφορίες που αφορούν δεδομένα εισόδου καθώς και την στοιχειομετρία των εκφράσεων ισορροπίας μάζας.
- The log: Παρέχει διάφορα δεδομένα όπως για παράδειγμα το συνολικό φορτίο στο διάλυμα, καθώς και προειδοποιητικά μηνύματα για σφάλματα τα οποία έχουν γίνει.
- The Multirun Table: Περιέχει δεδομένα τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλαπλούς υπολογισμούς των προηγούμενων βημάτων. Αν δεν έχουν λάβει χώρα πολλαπλοί υπολογισμοί η επιλογή αυτή δεν υπάρχει στον Output Manager.
- Components Objects: Περιέχει τιμές συγκεντρώσεων C, logC, logK, και ποσοστά επί του συνολικού για είδη σχηματιζόμενα από συγκεκριμένο συστατικό.

Σε γενικές γραμμές ο Output Manager επιτρέπει στον χρήστη να:

- Εξάγει δεδομένα από διαφορετικές προοπτικές απεικόνισης για τα είδη που σχηματίζονται σε μορφή πίνακα ή λίστας.
- Απεικονίσει τα αρχεία Header, Log και Multirun.
- Παράγει γραφικές αναλύσεις που αφορούν τα σχηματιζόμενα είδη.
- Παράγει ειδικού τύπου αναλύσεις (π.χ να υπολογίσει την αλκαλικότητα ή να εξάγει ειδικούς τύπους δεδομένων όπως ιοντικής ισχύος και δεικτών κορεσμού).

#### **5.2.3.5.2 Εξαγωγή υπολογισμένων συγκεντρώσεων.**

Για να δούμε συγκεντρώσεις των σχηματιζόμενων ειδών πρέπει πρώτα να επιλέξουμε το συστατικό που μας ενδιαφέρει από τον Output Manager. Πριν γίνει αυτό πρέπει πρώτα να κάνουμε κλικ στην επιλογή Component Groups (εικόνα 43). Στην συνέχεια επιλέγουμε τον τρόπο εξαγωγής δεδομένων. Οι επιλογές είναι:

- Παρατηρήσεις ως προς μεταβλητές.
- Είδη ως προς μεταβλητές.

- Παρατηρήσεις ως προς είδη

#### **5.2.3.5.3 Δημιουργία γραφημάτων**

Η επιλογή Graph it του Output Manager εισάγει τον χρήστη στο γραφικό περιβάλλον Graphics Manager. Ο Graphics Manager είναι σχεδιασμένος για να εξάγει δεδομένα υπό την μορφή γραφημάτων και χρησιμοποιεί τις πληροφορίες του MDO ως μέσο για να παράγει τον κατάλληλο τύπο γραφήματος. Υπάρχουν 2 βασικοί τύποι γραφημάτων στο MINEQL+.

- Τα ραβδογράμματα (Bar Charts) τα οποία εξάγονται στην περίπτωση απλών υπολογισμών.
- Τα διαγράμματα τύπου X-Y τα οποία εξάγονται στην περίπτωση πολλαπλών υπολογισμών.

Τα διαγράμματα τύπου X-Y παράγονται στο MINEQL+ συνδυάζοντας δεδομένα από την επιλογή Component Groups (η εξαρτημένη μεταβλητή Y) με δεδομένα από το αρχείο multirun (ανεξάρτητη μεταβλητή X).

### **5.3 ΜΟΝΤΕΛΑ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ.**

Πολλές φορές κρίνεται απαραίτητο να λάβουμε υπ' όψη την κίνηση του νερού καθώς και τις χωρικές διαφορές στην χημική και ορυκτολογική σύσταση του εδάφους προκειμένου να μπορέσουμε να περιγράψουμε τα φυσικά συστήματα με ένα πιο ρεαλιστικό τρόπο. Μία προσέγγιση μοντελοποίησης η οποία χρησιμοποιείται για την περιγραφή των εδαφικών συστημάτων όταν έχουμε υπόγεια κίνηση νερού είναι η συμμεταφορά.

### **5.3.1 Συμμεταφορά πολλών συστατικών. Περίπτωση κορεσμένου εδάφους και /ή σταθερής ροής νερού.**

Ένα από τα πρώτα μοντέλα συμμεταφοράς είναι αυτό των Jury et al. (1978), το οποίο συνδυάζει την ύπαρξη συνθηκών σταθερής ροής νερού και ενός μοντέλου χημικής ισορροπίας. Το μοντέλο λειτουργεί λαμβάνοντας υπ' όψη βασικές αρχές ιοντικής χημείας, την ανταλλαγή ιόντων, καθώς και την πιθανότητα να διαλυθεί ή να καθιζήσει ασβεστίτης ή γύψος στην χημική ισορροπία. Άλλα μοντέλα που ανήκουν στην ίδια κατηγορία είναι το μοντέλο των Schultz και Reardon (1983) και το μοντέλο CALDEP (Marion et al., 1985). Το μοντέλο CALDEP, το οποίο περιγράφεται λεπτομερώς από τους Marion και Schlesinger (1994), περιλαμβάνει την ύπαρξη ψηφιακών κελιών, όπου το νερό ρέει προς το επόμενο κελί μόλις επέλθει κορεσμός στο προηγούμενο. Επίσης περιλαμβάνει ένα απλοποιημένο χημικό μοντέλο για την επίτευξη μακροπρόθεσμων προσομοιώσεων (Suarez&Goldberg, 1994).

Άλλα περισσότερο γενικευμένα μοντέλα συμμεταφοράς πολλών συστατικών είναι τα HYDROGEOCHEM (Yeh&Tipathi, 1989), DYNAMIX (Liu&Narasimham, 1989) και FASTCHEM (Hostetler&Erikson, 1989). Το μοντέλο HYDROGEOCHEM έχει το επιπλέον πλεονέκτημα ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ροή σε μη κορεσμένο έδαφος, 'τρέχοντας' ένα ξεχωριστό μοντέλο το οποίο απαιτεί τα αποτελέσματα του HYDROGEOCHEM ως μεταβλητές εισόδου. Αυτά τα γενικευμένα προγράμματα είναι πολύ ευέλικτα όσον αφορά την διαχείριση ενός χημικού περιβάλλοντος, αλλά απαιτούν την δήλωση χημικών συστατικών και θερμοδυναμικών σταθερών για τις αντιδράσεις. Τα παραπάνω μοντέλα μπορούν να λάβουν υπ' όψη είδη τα οποία εξαρτώνται από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες του συστήματος, καθώς και αναθρακικά και πυριτικά άλατα. Επίσης, όλα τα παραπάνω μοντέλα απαιτούν δήλωση τιμών για το pH ή το  $pCO_2$ . Για αυτό τον λόγο δεν ενδείκνυται η χρησιμοποίησή τους για μακροπρόθεσμες προσομοιώσεις όπου οι μεταβλητές αυτές ενδέχεται να μεταβληθούν (Suarez&Goldberg, 1994).

Τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στα μοντέλα συμμεταφοράς. Το υπολογιστικό μοντέλο TRANQL (Cederberg et al., 1985) και ένα ανώνυμο μοντέλο που δημιουργήθηκε από τους Jennings et al. (1982) ενσωματώνουν το μοντέλο CCM. Τα υπολογιστικά μοντέλα συμμεταφοράς HYDROGEOCHEM (Yeh & Tripathi, 1990) και HM-1D (Nikolaidis&Shen,1997) περιλαμβάνουν το μοντέλο TLM (Suarez & Goldberg, 1994).

## **5.4 ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ HM-1D.**

### **5.4.1 Γενικά.**

Το HM-1D είναι ένα υπολογιστικό μοντέλο το οποίο χρησιμοποιείται για την προσομοίωση της μονοδιάστατης συμμεταφοράς των βαρέων μετάλλων σε πορώδες μέσο. Η υπολογιστική μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων περιγράφεται από τους Νικολαΐδη και Shen (1997). Το μοντέλο μπορεί επίσης να προσομοιώσει διαδικασίες υδατικής συμπλοκοποίησης, επιφανειακής συμπλοκοποίησης (ρόφηση/εκρόφηση) και καθίζησης /διαλυτοποίησης εντός των πλαισίων της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Επίσης το μοντέλο μπορεί να προσομοιώσει την διάχυση των βαρέων μετάλλων στο κύριο μέρος του διαλύματος αλλά και εντός της εδαφικής μήτρας. Αυτή η μέθοδος είναι αργή και έχει περιγραφεί ως κινητική διαδικασία εντός του μοντέλου. Η διαδικασία προσρόφησης μοντελοποιείται με την βοήθεια του μοντέλου επιφανειακής μοντελοποίησης Triple Layer Model καθώς και με την ισόθερμη του Langmuir. Οποιοσδήποτε συνδυασμός των δύο μοντέλων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μία συγκεκριμένη προσομοίωση (Nikolaidis&Shen, 1997).

Το μοντέλο χρησιμοποιεί την μέθοδο Tableau όπως και το MINEQL για τον καθορισμό των δημιουργούμενων χημικών συστατικών

καθώς και τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων τους κατά την ισορροπία και σε κάθε χρονικό βήμα (Nikolaidis&Shen, 1997).

Το πρόγραμμα απαιτεί από τον χρήστη την παροχή θερμοδυναμικών δεδομένων, το μήκος και την διακριτοποίηση της στήλης, του πορώδους, της διασποράς και της ταχύτητας του Darcy. Αν η διαδικασία της διάχυσης περιλαμβάνεται στους υπολογισμούς, ο χρήστης θα πρέπει να εισάγει τις απαραίτητες σταθερές. Επίσης ο χρήστης θα πρέπει να εισάγει αρχικές και συνοριακές συνθήκες (Nikolaidis&Shen, 1997).

#### **5.4.2 Το κύριο πρόγραμμα και οι υπορουτίνες που διαθέτει.**

Το κύριο πρόγραμμα είναι το HM-1D. Το HM-1D εκτελεί τις παρακάτω λειτουργίες:

1. Προσδιορίζει δύο διατάξεις δεδομένων τις  $y$  και  $iy$  καθώς και τα μήκη τους για την προσομοίωση, μέσω της υπορουτίνας ALLOCT. Η ALLOCT προσδιορίζει τον χώρο (όγκο δεδομένων) της διάταξης  $y$  η οποία περιέχει τις ακέραιες μεταβλητές εισόδου που απαιτούνται καθώς και της διάταξης  $iy$  η οποία περιέχει τις πραγματικές.
2. Διαβάζει τις παράμετρους εισόδου για να καθορίσει τον χώρο που χρειάζεται για την προσομοίωση. Οι μεταβλητές που σχετίζονται με την διάχυση των βαρέων μετάλλων στο διάλυμα αλλά και την εδαφική μήτρα διαβάζονται από την υπορουτίνα KINETC.
3. Προσδιορίζει τον χώρο που απαιτεί κάθε μεταβλητή ξεχωριστά. Η υπορουτίνα ALLODF υπολογίζει τον χώρο που απαιτούν οι μεταβλητές που σχετίζονται με την διάχυση των βαρέων μετάλλων.
4. Διαβάζει τα θερμοδυναμικά δεδομένα μέσω της υπορουτίνας THERMO.

5. Διαβάζει τις αρχικές συνθήκες μέσω της υπορουτίνας CNINIT. Οι αρχικές συνθήκες της διαδικασίας της διάχυσης διαβάζονται μέσω της υπορουτίνας DFINIT.
6. Διαβάζει τις συνοριακές συνθήκες σε κάθε χρονικό βήμα μέσω της υπορουτίνας UPBC.
7. Υπολογίζει τους συντελεστές για τις εξισώσεις μεταφοράς μέσω της υπορουτίνας FLOW1D.
8. Επιλύει το σύστημα των εξισώσεων πολλών συστατικών και για κάθε χρονικό βήμα μέσω της υπορουτίνας PTGS1D .
9. Υπολογίζει τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών σε κάθε χρονικό βήμα, ελέγχει για τυχόν ύπαρξη καθίζησης ή διάλυσης και προσθέτει τις υδατικές, προσροφημένες και καθιζάνοντες συγκεντρώσεις των υδατικών συστατικών μέσω της υπορουτίνας SPECIA.
- 10.Ενημερώνει τα ψηφιακά χωρικά κελιά για τις χρονικές αλλαγές στις αρχικές συγκεντρώσεις των συστατικών μέσω της υπορουτίνας TUPDAT.
- 11.Υπολογίζει τις διαχεώμενες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε κάθε χρονικό βήμα μέσω της υπορουτίνας DIFFUS.
- 12.Τυπώνει τα αποτελέσματα για κάθε χρονικό βήμα αν το ζητήσει ο χρήστης μέσω της υπορουτίνας CPRINT.
- 13.Επαναλαμβάνει τα βήματα 6-11 για κάθε χρονικό βήμα.
- 14.Τυπώνει τις τιμές των μεταβλητών τελικής κατάστασης για την περίπτωση που ο χρήστης θελήσει να συνεχίσει την προσομοίωση από εκείνο το σημείο μέσω της υπορουτίνας XSPSTO.

#### **5.4.3 Η αριθμητική μέθοδος που χρησιμοποιεί το HM-1D για την προσομοίωση της μονοδιάστατης ροής.**

#### 5.4.3.1 Γενικά για την μέθοδο.

Η συμμεταφορά των διαλυμένων ειδών στο διάλυμα περιγράφεται από μερικές διαφορικές εξισώσεις (PDE's), ενώ οι αντιδράσεις ισορροπίας περιγράφονται από μη γραμμικές αλγεβρικές εξισώσεις (AE's). Αυτά τα δύο είδη εξισώσεων συνδυάζονται για την προσομοίωση της συμμεταφοράς πολλών συστατικών και ως εκ τούτου πρέπει να λυθούν ταυτόχρονα. Επιπλέον, ο αριθμός των καθιζανόντων ειδών μπορεί να διαφέρει χωρικά αλλά και χρονικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αλλάζει συνεχώς ο αριθμός των εξισώσεων που απαιτούνται για την προσομοίωση του συστήματος, καθιστώντας το πρόβλημα της συμμεταφοράς πολλών συστατικών ένα κινούμενο συνοριακό πρόβλημα (Rubin, 1993)(Shen&Nikolaidis, 1997).

Κατά την μέθοδο που χρησιμοποιείται για την αριθμητική προσομοίωση της μονοδιάστατης συμμεταφοράς πολλών συστατικών στο HM-1D, οι μη γραμμικές αλγεβρικές εξισώσεις των χημικών αντιδράσεων ενσωματώνονται απευθείας στις εξισώσεις συμμεταφοράς με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός συνόλου μη γραμμικών μερικών διαφορικών εξισώσεων (Direct Substitution Approach-DSA). Η επιλογή των κυρίως εξαρτημένων μεταβλητών (Primary Dependent Variables-PDV's) έχει μεγάλη σημασία κατά την μέθοδο DSA (Yeh&Tripath, 1989). Κατά τις πιο σύγχρονες ερευνητικές προσπάθειες ως PDV's χρησιμοποιήθηκαν ολικές συγκεντρώσεις συστατικών καθώς και υδατικές συγκεντρώσεις συστατικών(Shen&Nikolaidis, 1997).

Κατά την προσέγγιση DSA ο αριθμός των προς επίλυση εξισώσεων μειώνεται σημαντικά. Τυπικά το σύστημα των εξισώσεων που προκύπτει από ένα πρόβλημα συμμεταφοράς πολλών συστατικών επιλύεται με χρήση της μεθόδου Newton-Raphson ενώ ο Ιακωβιανός πίνακας υπολογίζεται αριθμητικά(Lichtner, 1985;Kirkner&Reeves, 1988) (Shen &Nikolaidis, 1997).



#### 5.4.3.2 Μαθηματική περιγραφή της συμμεταφοράς πολλών συστατικών.

Η μονοδιάστατη εξίσωση διασποράς-συμμεταφοράς ουσιών διαλυμένων στο νερό γράφεται ως εξής (Marsily, 1986):

$$\omega \frac{\partial T_j}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (u C_j - D \frac{\partial C_j}{\partial z}) = Q_j \quad [62]$$

Όπου:  $T_j$ =η συνολική συγκέντρωση του συστατικού  $j$ .

$C_j$ =το άθροισμα των υδατικών συγκεντρώσεων των ειδών του συστατικού  $j$ .

$u$ =η ροή του Darcy (flux)

$\omega$ =το πορώδες

$D$ =ο συντελεστής διασποράς

Η εξίσωση μάζας [62] μπορεί να διαχωριστεί σε δύο επί μέρους εξισώσεις:

$$\omega \frac{\partial T_j}{\partial t} + \frac{\partial q_j}{\partial z} = Q_j \quad [62a]$$

$$u C_j - D \frac{\partial C_j}{\partial z} = q_j \quad [62b]$$

Όπου:  $q_j$ = άθροισμα όλων των ροών (flux) συμμεταφοράς και διασποράς.

Το σύστημα χημικής ισορροπίας μπορεί να περιγραφεί από ένα σύνολο μη γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των συστατικών είναι το άθροισμα των συγκεντρώσεων των υδατικών, προσροφημένων και καθιζάνοντων ειδών τους.

$$T_j = C_j + S_j + P_j \quad [63]$$

Όπου:  $T_j, C_j, S_j, P_j$ =συγκεντρώσεις συνολικές, υδατικές, προσρόφησης και καθίζησης του συστατικού  $j$  αντίστοιχα. Η υδατική συγκέντρωση ενός συστατικού είναι το άθροισμα των συγκεντρώσεων των ειδών που περιέχουν το συστατικό.

$$C_j = \sum_{i=1}^{n_c} a_{i,j}^c c_i \quad [64]$$

Με παρόμοιο τρόπο το ίδιο ισχύει και για τις συγκεντρώσεις των συστατικών σε προσρόφηση και καθίζηση.

$$S_j = \sum_{i=1}^{n_s} a_{i,j}^{sx} s_i \quad [65]$$

$$P_j = \sum_{i=1}^{n_p} a_{i,j}^p p_i \quad [66]$$

Όπου:  $c_i, s_i, p_i$  = οι συγκεντρώσεις των υδατικών, προσροφημένων και καθιζάνοντων ειδών του συστατικού  $j$  αντίστοιχα,

$a_{i,j}^c, a_{i,j}^{sx}, a_{i,j}^p$  = οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των υδατικών, προσροφημένων και καθιζάνοντων ειδών του συστατικού  $j$  αντίστοιχα,

$n_c, n_s, n_p$  = ο αριθμός των υδατικών, προσροφημένων και καθιζάνοντων ειδών του συστατικού  $j$  αντίστοιχα.

Οι συγκεντρώσεις των υδατικών και προσροφημένων ειδών υπολογίζονται από τον τύπο:

$$c_i = k_i^c \prod_{j=1}^{n_x} x_j a_{i,j}^c \quad [67]$$

$$s_i = k_i^s \prod_{j=1}^{n_x} x_j a_{i,j}^{sx} \prod_{j=1}^{n_\xi} x_\xi a_{i,j}^{s\xi} \quad [68]$$

Όπου:  $x_j, \xi_j$  = οι συγκεντρώσεις των υδατικών και προσροφημένων συστατικών  $j$  αντίστοιχα.

$a_{i,\xi}^{s\xi}$  = ο στοιχειομετρικός συντελεστής του προσροφημένου συστατικού  $j$  αντίστοιχα.

$K_i^c, K_i^s$  = οι συντελεστές ισορροπίας σχηματισμού των υδατικών και προσροφημένων ειδών των συστατικών  $j$  αντίστοιχα,

$n_s, n_\xi$  = ο αριθμός των υδατικών και προσροφημένων συστατικών αντίστοιχα.

Αν στο σύστημα σχηματίζεται κάποιο είδος που καθιζάνει, τότε οι συγκεντρώσεις των συστατικών του θα πρέπει να ικανοποιούν τις εξισώσεις του γινομένου διαλυτότητας:

$$I_i = K_i^p \prod_{j=1}^{n_x} x_j a_{i,j}^p \quad [69]$$

Όπου:  $K_i^p = \eta$  σταθερά ισορροπίας σχηματισμού των ειδών που καθιζάνουν.

Για να διευκολύνουμε την ανάπτυξη της μεθόδου εισάγουμε την μεταβλητή  $H_i$ :

$$H_i = K_i^p \prod_{j=1}^{n_x} x_j a_{i,j-1}^p \quad [70]$$

Όπου:  $H_i$  = το υπόλοιπο της εξίσωσης [69]. Το  $H$  ορίζεται ως διάνυσμα του  $H_i$ .

Είναι αξιοσημείωτο ότι στις εξισώσεις [67] έως [69] χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις των ειδών και όχι οι ενεργότητες τους. Αυτό γίνεται διότι οι σταθερές ισορροπίας έχουν διορθωθεί με τους συντελεστές ενεργότητας των ειδών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις.

Οι εξισώσεις [63] έως [66] αντιπροσωπεύουν την εξίσωση ισορροπίας για κάθε συστατικό σε υδατική, προσροφημένη ή καθιζάνουσα φάση εντός του εδαφικού διαλύματος. Οι εξισώσεις [67] και [68] υπολογίζουν τις συγκεντρώσεις των υδατικών και προσροφημένων ειδών ενώ η εξίσωση [69] είναι το γινόμενο διαλυτότητας για τα καθιζάνοντα είδη  $i$ . Αν ένα καθιζάνων είδος παρουσιαστεί στο διάλυμα, η συγκέντρωσή του θεωρείται άγνωστη και η αντίστοιχη εξίσωση γινόμενου διαλυτότητας προστίθεται στο σύστημα των εξισώσεων. Όταν ένα υπάρχων καθιζάνων είδος είναι σε κατάσταση πλήρους διάλυσης, η συγκέντρωσή του μηδενίζεται και η εξίσωση του γινομένου διαλυτότητας για το συγκεκριμένο είδος απομακρύνεται από το σύστημα εξισώσεων. Επομένως ο αριθμός των εξισώσεων δεν είναι γνωστός όταν οι αντιδράσεις διάλυσης καθίζησης εισαχθούν στο πρόγραμμα.

Για την προσομοίωση της προσρόφησης το μοντέλο HM-1D χρησιμοποιεί το μοντέλο επιφανειακή συμπλοκοποίησης TLM (Browns&Alison, 1987; Davis&Leckie,1978). Οι παρακάτω εξισώσεις απαιτούνται για να ολοκληρωθεί το σύστημα.

α.) Η εξίσωση που δίνει την ισορροπία του αριθμού των ενεργών θέσεων προσρόφησης.

$$G_1 = \theta_1 - T_s = 0 \quad [71]$$

β.) Η εξίσωση ισορροπίας του φορτίου της εσωτερικής στοιβάδας.

$$G_2 = \theta_2 - \frac{T_s A}{F} c_1 (\psi_0 - \psi_b) = 0 \quad [72]$$

γ.) Η εξίσωση ισορροπίας του φορτίου της εξωτερικής στοιβάδας.

$$G_3 = \theta_3 - \frac{T_s A}{F} c_1 (\psi_b - \psi_0) + \frac{T_s A}{F} c_2 (\psi_b - \psi_d) = 0 \quad [73]$$

δ.) Η εξίσωση ισορροπίας του φορτίου της στοιβάδας διάχυσης.

$$E = c_2 (\psi_d - \psi_b) + (8 \epsilon_0 \epsilon RIT)^{1/2} \sinh\left(\frac{F\psi_d}{2RT}\right) = 0 \quad [74]$$

Όπου:  $T_s$ =η συνολική επιφανειακή συγκέντρωση θέσεων προσρόφησης.

$\theta_1$ =συνολική προσροφημένη συγκέντρωση ενός συστατικού στην επιφάνεια.

$\theta_2, \theta_3$ =συνολικές προσροφημένες συγκεντρώσεις ενός συστατικού στις στοιβάδες 0 και b αντίστοιχα.

$G_1, G_2, G_3, E$ =υπόλοιπα των εξισώσεων ισορροπίας μάζας για τις επιφανειακές θέσεις προσρόφησης, και τις θέσεις των στοιβάδων 0, b και d αντίστοιχα.

$\psi_0, \psi_b, \psi_d$ =τα ηλεκτρικά δυναμικά των στοιβάδων 0, b και d αντίστοιχα.

$c_1, c_2$ =η ηλεκτρική χωρητικότητα των στοιβάδων 0 και b αντίστοιχα.

$F$ =η σταθερά του Faraday.

$R$ =η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

$T$ =η θερμοκρασία.

$I$ =η ιοντική ισχύς.

$A$ =εμβαδόν επιφάνειας

$\epsilon_0$ =διηλεκτρική σταθερά του νερού.

$\epsilon$ = σχετική διηλεκτρική σταθερά σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (Shen&Nikolaidis, 1997).

#### 5.4.3.3. Διακριτοποίηση της εξίσωσης συμμεταφοράς.

Στο HM-1D λαμβάνει χώρα αντικατάσταση του χημικού συστήματος στο σύστημα συμμεταφοράς αφού πρώτα η εξίσωση συμμεταφοράς έχει διακριτοποιηθεί. Για την διακριτοποίηση χρησιμοποιείται μια πεπλεγμένη μαθηματική διάταξη που αποτελείται από κεντροποιημένα κελιά πεπερασμένων διαφορών όπου οι μεταβλητές τοποθετούνται στο κέντρο του κελιού και οι ροές (flux) τοποθετούνται στα σύνορα του κελιού. Το πλεονέκτημα που έχει η αντικατάσταση μετά την διακριτοποίηση είναι ότι η διατήρηση της μάζας εντός του κελιού μπορεί να προστατευτεί-διατηρηθεί. Το μοντέλο το οποίο αναπτύχθηκε για σε αυτήν την μελέτη χρησιμοποιείται για μονοδιάστατη ροή πολλών συστατικών. Η διακριτοποίηση των εξισώσεων [62a] και [62b] παράγει τις εξισώσεις:

$$T_k - T_k^0 + \frac{\Delta t}{\omega \Delta z_k} [q_{k+1/2} - q_{k-1/2}] - \frac{\Delta t}{\omega} Q_k = 0 \quad [75]$$

$$q_{k+1/2} = u_{k+1/2} \frac{1}{2} (C_{k+1} + C_k) - \frac{D_{k+1/2}}{\Delta z_{k+1/2}} (C_{k+1} - C_k) \quad [76]$$

$$q_{k-1/2} = u_{k-1/2} \frac{1}{2} (C_{k-1} + C_k) - \frac{D_{k-1/2}}{\Delta z_{k-1/2}} (C_k - C_{k-1}) \quad [77]$$

Όπου:  $T, q, C$  = τα διανύσματα των  $T_j, q_j, C_j$  αντιστοιχα.

$T_k^0$  = είναι η συνολική συγκέντρωση του συστατικού από το προηγούμενο βήμα.

$Q_k$  = είναι το διάνυσμα της πηγής  $Q_i$  στο κελί  $k$ .

$\Delta z_k$  = είναι το μήκος του κελιού.

$\Delta t$  = το χρονικό βήμα.

Η εξίσωση [75] αντιπροσωπεύει την ισορροπία μάζας των συστατικών. Η εξίσωση [76] αντιπροσωπεύει την ροή (flux) της διασποράς συμμεταφοράς στα σύνορα των κελιών  $k$  και  $k+1$ . Η εξίσωση [77] αντιπροσωπεύει την ροή (flux) της διασποράς-συμμεταφοράς στα σύνορα των κελιών  $k$  και  $k-1$ . Η αντικατάσταση των εξισώσεων [76] και [77] στην [75] παράγει την εξίσωση:

$$F_k = T_k + e_k C_{k-1} + f'_k C_k + g_k C_{k+1} - T_k^0 - \frac{\Delta t}{\omega} Q_k = 0 \quad [78]$$

$$\text{Όπου: } e_k = -\frac{\Delta t}{\omega \Delta z_k} \left( \frac{1}{2} u_{k-1/2} + \frac{D_{k-1/2}}{Dz_{k-1/2}} \right) \quad [79]$$

$$f'_k = \frac{\Delta t}{\omega \Delta z_k} \left( \frac{1}{2} (u_{k+1/2} - u_{k-1/2}) \frac{D_{k+1/2}}{Dz_{k+1/2}} - \frac{D_{k-1/2}}{Dz_{k-1/2}} \right) \quad [80]$$

$$g_k = \frac{\Delta t}{\omega \Delta z_k} \left( \frac{1}{2} u_{k+1/2} - \frac{D_{k+1/2}}{Dz_{k+1/2}} \right) \quad [81]$$

Όπου:  $F_k$  = το υπόλοιπο της εξίσωσης συμμεταφοράς για το κελί  $k$ .

$T_k = C_k + S_k + P_k$  όπου  $S$  είναι το διάνυσμα του  $S_i$ .

Η αντικατάσταση της έκφρασης  $T_k$  στην εξίσωση [78] δίνει:

$$F_k = e_k C_{k-1} + f_k C_k + g_k C_{k+1} + S_k + P_k - T_k^0 - \frac{\Delta t}{\omega} Q_k = 0 \quad [82]$$

Όπου  $f_k = f'_k + 1$ .

Από τις εξισώσεις [63] έως [67] έχουμε ότι:

$C = f_c(x)$ ,  $S = f_s(x, s)$ , και  $P = f_p(p)$  όπου  $f_c$ ,  $f_s$  και  $f_p$  αντιπροσωπεύουν εκφράσεις συναρτήσεων. Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις [63] έως [67] στην [82] τότε έχουμε για το συστατικό  $j$ :

$$\begin{aligned} (F_j)_k &= c_k \left( \sum_{i=1}^{n_c} a_{i,j}^c K_j^c \prod_{j=1}^{n_c} x_j^{a_{i,j}^c} \right)_{k-1} \\ &+ f_k \left( \sum_{i=1}^{n_c} a_{i,j}^c K_j^c \prod_{j=1}^{n_c} x_j^{a_{i,j}^c} \right)_k \\ &+ g_k \left( \sum_{i=1}^{n_c} a_{i,j}^c K_j^c \prod_{j=1}^{n_c} x_j^{a_{i,j}^c} \right)_{k+1} \\ &+ \left( \sum_{i=1}^{n_c} a_{i,j}^{sx} K_j^s \prod_{j=1}^{n_s} x_j^{a_{i,j}^{sx}} \prod_{j=1}^{\Pi_\xi} \xi_j^{a_{i,j}^{sx}} \right)_k \\ &+ \left( \sum_{i=1}^{n_p} a_{i,j}^p p_i \right)_k - (T_j)_k^0 - \frac{\Delta t}{\omega} (Q_j)_k = 0 \end{aligned} \quad [83]$$

Οι άγνωστοι στην εξίσωση [83] είναι τα  $x_j, \xi_j$  και  $p_j$ . Μέσω των εξισώσεων [63] έως [67] οι εξισώσεις μπορούν να λυθούν ως προς  $x, \xi$  και  $p$  τα οποία είναι τα PDV's σύμφωνα με την μέθοδο DSA (Shen & Nikolaidis, 1997).

#### 5.4.3.4. Επίλυση του συστήματος συμμεταφοράς πολλών συστατικών.

Οι εξισώσεις [82], και [63] έως [74] πρέπει να επιλυθούν ταυτόχρονα για την μοντελοποίηση του συστήματος πολλών συστατικών. Οι άγνωστοι της εξίσωσης [83] είναι οι συγκεντρώσεις των υδατικών συστατικών  $x$ , των προσροφημένων συστατικών  $\xi$  και των καθιζάνοντων συστατικών  $p$ . Όταν χρησιμοποιείται το Triple Layer Model (Davis et al., 1978; Davis&Leckie, 1978) για την μοντελοποίηση της προσρόφησης, οι συγκεντρώσεις των προσροφημένων συστατικών  $\xi$  τα οποία αποτελούνται από τα  $\xi_1, \xi_2$  και  $\xi_3$  (όπου  $\xi_1=[SOH]$ ,  $\xi_2=[PSIO]$  και  $\xi_3=[PSIB]$ ) καθώς και το ηλεκτρικό δυναμικό της στοιβάδας διάχυσης  $\psi_d$  είναι επίσης PDV's. Αν  $n$  είναι ο αριθμός των κελιών του συστήματος τότε θα υπάρχουν  $n \times n_x$  από  $x$ ,  $n \times n_\xi$  από  $\xi$ , και  $n \times n_p$  από  $p$ . Ο συνολικός αριθμός του συστήματος σε PDV's θα είναι ίσος με  $(n_x + n_\xi + n_p + 1) \times n$ .

Το σύστημα των μη γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων που προκύπτει επιλύεται με την επαναληπτική μέθοδο Newton-Raphson. Η εξίσωση για το κελί  $k$  της μίας επανάληψης είναι:

$$\begin{bmatrix} c_k \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{k-1} \left( f_k \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_k + \frac{\partial S}{\partial x} \Big|_k \right) \frac{\partial S}{\partial \xi} \Big|_k & 0 & \frac{\partial P}{\partial p} \Big|_k & g_k \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{k+1} \\ 0 & \frac{\partial G}{\partial x} \Big|_k & \frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_k & \frac{\partial G}{\partial \psi_2} \Big|_k & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial E}{\partial \xi} \Big|_k & \frac{\partial E}{\partial \psi_2} \Big|_k & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial H}{\partial x} \Big|_k & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_{k-1} \\ \Delta x_k \\ \Delta \xi_k \\ \Delta \psi_{2,k} \\ \Delta p_k \\ \Delta x_{k+1} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} F_k \\ G_k \\ E_k \\ H_k \end{bmatrix} \quad [84] \quad k=2, \dots, n-1$$

Το σύστημα επιλύεται κελί προς κελί με την μέθοδο χαλάρωσης Gauss-Seidel χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις των ειδών των γειτονικών

κελιών ως τις γνωστές συγκεντρώσεις. Έτσι η εξίσωση [84] παίρνει την μορφή:

$$\begin{bmatrix} \left( f_k \frac{\partial C}{\partial x}_k + \frac{\partial S}{\partial x}_k \right) \frac{\partial S}{\partial \xi}_k & 0 & \frac{\partial P}{\partial p}_k \\ \frac{\partial G}{\partial x}_k & \frac{\partial G}{\partial \xi}_k & \frac{\partial G}{\partial \psi_2}_k & 0 \\ 0 & \frac{\partial E}{\partial \xi}_k & \frac{\partial E}{\partial \psi_2}_k & 0 \\ 0 & \frac{\partial H}{\partial x}_k & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_k \\ \Delta \xi_k \\ \Delta \psi_{2,k} \\ \Delta p_k \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} F_k \\ G_k \\ E_k \\ H_k \end{bmatrix} \quad [85]$$

(Shen&Nikolaidis, 1997).

#### 5.4.3.5 Συνοριακές συνθήκες.

Υπάρχουν τρία είδη συνοριακών συνθηκών στα μοντέλα συμμεταφοράς: (1)προσδιορισμένη συγκέντρωση, (2) προσδιορισμένη ροή (flux) και (3) ένας προσδιορισμένος γραμμικός συνδυασμός συγκέντρωσης και ροής. Για τα άνω σύνορα οι συνθήκες περιγράφονται από τις παρακάτω εξισώσεις.

$$C_l = C_b \quad [86]$$

$$uC_1 + D \frac{\partial C}{\partial x} = f_1 \quad [87]$$

$$aC_1 + b(uC_1 + D \frac{\partial C}{\partial x}) = g_1 \quad [88]$$

Όπου:  $C_b$ =οι ανάντη συνοριακές συνθήκες.

$f_1$ =η ανάντη συνοριακή ροή (flux).

$a, b, g_1$ =οι παράμετρος των συνοριακών συνθηκών τρίτου τύπου.

Διακριτοποιώντας τον πρώτο παραγόμενο όρο παίρνουμε:



$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_2 - C_1}{\Delta x_{1/2}} \quad [89]$$

Αντικαθιστώντας την [89] στις εξισώσεις [85] έως [88] αυτές μπορούν να πάρουν την γενική μορφή:

$$F_1 = a_1 C_1 + \beta_1 C_2 = 0 \quad [90]$$

Αντίστοιχα για τις κατάντη συνοριακές συνθήκες θα ισχύει:

$$F_n = a_n C_{n-1} + \beta_n C_n = 0 \quad [91]$$

Επιλύοντας τις εξισώσεις [90] και [91] με την μέθοδο Newton-Raphson έχουμε:

$$a_1 \frac{\partial C}{\partial x_1} \Delta x_1 + \beta_1 \frac{\partial C}{\partial x_2} \Delta x_2 = -F_1 \quad [92]$$

$$a_n \frac{\partial C}{\partial x_{n-1}} \Delta x_{n-1} + \beta_n \frac{\partial C}{\partial x_n} \Delta x_n = -F_n \quad [93]$$

Όπου:  $a_1, \beta_2$   $a_n$  και  $\beta_n$  είναι πίνακες συντελεστών τους οποίους καθορίζουν οι συνοριακές συνθήκες. Όταν χρησιμοποιείται η μέθοδος χαλάρωσης Gauss-Seidel οι εξισώσεις [92] και [93] παίρνουν την μορφή:

$$a_1 \frac{\partial C}{\partial x_1} \Delta x_1 = -F_1 \quad [95]$$

$$\beta_n \frac{\partial C}{\partial x_n} \Delta x_n = -F_n \quad [96]$$

Στην περίπτωση προσομοίωσης μιας στήλης οι ανάντη συνοριακές συνθήκες είναι οι υδατικές συγκεντρώσεις των συστατικών ενώ οι κατάντη συνοριακές συνθήκες ικανοποιούνται θέτοντας τις ροές διασποράς ίσες με μηδέν. Σε αυτήν την περίπτωση οι  $a_1$  και  $a_n$  είναι ταυτοτικοί πίνακες, ο  $\beta_1$  είναι ο μηδενικός πίνακας ενώ ο  $\beta_n$  είναι ο αρνητικός ταυτοτικός πίνακας. Το  $F$  είναι το διάνυσμα των συγκεντρώσεων των υδατικών συστατικών στα ανάντη και το  $F_n$  είναι ένα μηδενικό διάνυσμα (Shen & Nikolaidis, 1997).

#### 5.4.4 Η διάχυση στο HM-1D.

Οι Nikolaidis et al. (1999) συνέδεσαν την αργή εκχύλιση των μετάλλων στο έδαφος με διεργασίες οι οποίες σχετίζονται με διάχυση των μετάλλων στους εδαφικούς πόρους και στην συνέχεια την προσρόφησή τους στο εσωτερικό τους. Ο ρυθμός της εκχύλισης εξαιτίας της αργής διαδικασίας της διάχυσης μοντελοποιήθηκε ως μία διαφορική εξίσωση πρώτου βαθμού.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \gamma[(C_{im} / k_d) - C] \quad [97]$$

Όπου: C=η υδατική συγκέντρωση του βαρέως μετάλλου.

C<sub>im</sub>=η συγκέντρωση του βαρέως μετάλλου στην εδαφική μήτρα.

γ=ο φαινομενικός συντελεστής μεταφοράς μάζας (η τιμή του είναι συνάρτηση της επιφάνειας των πόρων των εδαφικών κόκκων, της σύστασης της εδαφικής μήτρας, του μεγέθους των κόκκων κτλ.).

k<sub>d</sub>=ο φαινομενικός συντελεστής κατανομής.

Η εξίσωση [97] περιλαμβάνεται στο HM-1D για την μοντελοποίηση της διάχυσης των βαρέων μετάλλων. Οι παράμετροι γ και k<sub>d</sub> βαθμονομούνται κατά την μοντελοποίηση.

#### **5.4.5 Τα αρχεία εισόδου του HM-1D-Δήλωση μεταβλητών εισόδου.**

Η λειτουργία του μοντέλου HM-1D είναι ιδιαίτερα απλή για τον χρήστη. Το HM-1D απαιτεί την δήλωση των μεταβλητών εισόδου σε 4 διαφορετικά αρχεία. Όταν αυτό γίνει λαμβάνει χώρα η υπολογιστική διαδικασία από το πρόγραμμα και οι μεταβλητές εξόδου τυπώνονται σε 2 αρχεία εξόδου. Τα αρχεία εισόδου και εξόδου περιγράφονται αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους.

#### 5.4.5.1 Το αρχείο THERM.DAT

Το αρχείο αυτό είναι ουσιαστικά μία διάταξη Tableau ίδια με αυτή του MINEQL+. Η γενική δομή του ενός αρχείου THERM.DAT παρουσιάζεται στην εικόνα 26.

| ταυτότη.<br>ειδών | logK   | h<br>50 | na<br>5 | no3<br>157 | cu<br>161 | roh<br>170                       | feoh<br>162 | xph0<br>198 | xph1<br>199 | --> όνομα συστατικού<br>--> ταυτότητα συστατικού<br>--> φορτίο συστατικού<br>--> παράμετρος ion size |
|-------------------|--------|---------|---------|------------|-----------|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|--|
| 50                | 0.00   | 1       | 0       | 0          | 0         | 0                                | 0           | 0           | 0           |  |
| 5                 | 0.00   | 0       | 1       | 0          | 0         | 0                                | 0           | 0           | 0           |  |
| 157               | 0.00   | 0       | 0       | 1          | 0         | 0                                | 0           | 0           | 0           |  |
| 161               | 0.00   | 0       | 0       | 0          | 1         | 0                                | 0           | 0           | 0           |  |
| 13595             | -14.00 | -1      | 0       | 0          | 0         | 0                                | 0           | 0           | 0           |  |
| 14567             | 0.50   | 0       | 0       | 1          | 1         | 0                                | 0           | 0           | 0           |  |
| 170               | 0.00   | 0       | 0       | 0          | 0         | 1                                | 0           | 0           | 0           | στοιχειομετρικός πίνακας   |
| 162               | 0.00   | 0       | 0       | 0          | 0         | 0                                | 1           | 0           | 0           |  |
| 13910             | -0.50  | -1      | 0       | 0          | 1         | 1                                | 0           | 0           | 0           |  |
| 13911             | -12.30 | -2      | 0       | 0          | 1         | 1                                | 0           | 0           | 0           |  |
| 13920             | -3.80  | -1      | 0       | 0          | 0         | 1                                | 0           | 0           | 0           |  |
| 1393              | -12.30 | -2      | 0       | 0          | 1         | 0                                | 1           | -1          | 1           |  |
| 14001             | 7.29   | 1       | 0       | 0          | 0         | 0                                | 1           | 1           | 0           |  |
| 14002             | -8.93  | -1      | 0       | 0          | 0         | 0                                | 1           | -1          | 0           |  |
| 14021             | 1.30   | -1      | 0       | 0          | 1         | 0                                | 1           | -1          | 2           |  |
| 4                 |        |         |         |            | iddif     | -->ταυτότητα συστ που διαχέονται |             |             |             |  |
| 3.e-8             |        |         |         |            | difcf     | -->σταθερά διάχυσης (1/sec)      |             |             |             |  |
| 0.0031            |        |         |         |            | partn     | -->kd                            |             |             |             |  |

**Εικόνα 26: Παράδειγμα ενός αρχείου THERM.DAT**

Κατά την δημιουργία του αρχείου THERM.DAT θα πρέπει να τοποθετούνται στην στήλη των χημικών ειδών πρώτα τα υδατικά είδη, κατόπιν τα προσροφημένα είδη και τελευταία τα είδη που δύναται να καθιζήσουν. Οι παράμετροι ion size επιλέγονται από τον πίνακα 9. Οι ταυτότητες των ειδών είναι το πολύ πενταψήφιοι ακέραιοι αριθμοί τυχαίας επιλογής.

| Ion Size<br>Parameter $\alpha$<br>$\left(\text{\AA}\right)^{\alpha}$ | Ion   |
|--|---|
| 9  | H <sup>+</sup><br>Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup>   |
| 8  | Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>   |
| 6  | Ca <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup><br>Fe <sup>2+</sup>  |
| 5  | Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  |
| 4  | Na <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup><br>SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> |
| 3  | K <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup><br>ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup>                              |

**Πίνακας 9:** Οι παράμετροι ιονικού μεγέθους για διάφορα ιόντα[Πηγή: Shen&Nikolaidis, 1997].

#### 5.4.4.2 Το αρχείο MTR1D.CONTR

Η βασική δομή ενός αρχείο MTR1D.CONTR παρουσιάζεται στην εικόνα 27.

|       |      |     |     |                             |
|-------|------|-----|-----|-----------------------------|
| 4     | 4    | 2   |     | nx,ns,nsite                 |
| 1     |      |     |     | ih                          |
| 6     | 9    | 0   | 0   | ncc,ncs,np0,npfix           |
| 1     |      |     |     | ndif                        |
| 12    |      |     |     | nodes                       |
| 500   | 0.01 | 0.2 | 0.8 | itermx,tol,w0,w1            |
| 1440  | 240  | 2   |     | ntime,ipr,npcomp            |
| 1     | 4    |     |     | idcomp                      |
| 240   | 4    |     |     | iprout,nsput                |
| 4     | 6    | 9   | 10  | idspout                     |
| 0.004 | 0.42 |     |     | alf,pore                    |
| 1.0e5 | 7.0  | 2.5 |     | area,c1,c2 (t1m parameters) |
| 1400  |      |     |     | rousl                       |

**Εικόνα 27:**Παράδειγμα ενός αρχείου MTR1D.CONTR

Οι μεταβλητές που εισάγει ο χρήστης στο αρχείο είναι οι εξής:

- nx,ns,nsite=αριθμός υδατικών συστατικών, προσροφημένων συστατικών και τύπων θέσεως προσρόφησης αντίστοιχα.
- ih=η θέση που κατέχει το H<sup>+</sup> στη γραμμή των συστατικών.

- `ncc, ncs, npr0, nprfix`=αριθμός υδατικών ειδών, προσροφημένων ειδών, ειδών που έχουν την δυνατότητα να καθιζήσουν, ειδών με σταθερή ενεργότητα.
- `ndif`=αριθμός συστατικών που διαχέονται στην εδαφική μήτρα.
- `nodes`=αριθμός κελιών τα οποία απαρτίζουν την στήλη έκπλυσης
- `itermx, tol, w0, w1`=μέγιστος αριθμός επαναλήψεων της μεθόδου Newton-Raphson, ανέχεια σφάλματος, τιμές παραμέτρων χαλάρωσης της μεθόδου Gauss-Seidel.
- `ntime, ipr, nprcomp`=αριθμός συνολικών χρονικών βημάτων στα οποία θα λαμβάνουμε αποτελέσματα, κάθε πόσα χρονικά βήματα επιθυμούμε να εκτυπώνεται το αποτέλεσμα, αριθμός συστατικών που θέλουμε να εμφανίζονται στο αποτέλεσμα.
- `idcomp`=η θέση που καταλαμβάνουν στην γραμμή των συστατικών, τα συστατικά που δηλώσαμε ότι θέλουμε να τυπώνονται ως δεδομένα εξόδου.
- `iprout, nspout`=κάθε πόσα χρονικά βήματα θέλουμε να εκτυπώνονται τα χημικά είδη που μας ενδιαφέρουν.
- `idsprout`= η θέση που καταλαμβάνουν στην στήλη των χημικών ειδών, τα είδη που δηλώσαμε ότι θέλουμε να τυπώνονται ως δεδομένα εξόδου.
- `alf, pore`=διασπορά σε  $m$ , πορώδες του εδάφους.
- `area, c1, c2`=επιφανειακό εμβαδό σε  $m^2/mol$ , δυναμικό των στοιβάδων 0 και  $b$  του TLM ( $F/m^2$ ).
- `rous`=πυκνότητα ξηρού εδάφους( $gr/lt$ ).

#### 5.4.4.3 Το αρχείο UPBC.IN

Το αρχείο UPBC.IN περιέχει τις ανάντη συνοριακές συνθήκες για την προσομοίωση. Η βασική δομή ενός αρχείου UPBC.IN παρουσιάζεται στην εικόνα 28.

|       |        |       |          |                |
|-------|--------|-------|----------|----------------|
| 1440  |        |       |          | ind=time steps |
| 360.0 | 4.2e-3 |       |          | dt, ux         |
| 1.e-7 | .1e-1  | .1e-1 | 1.00e-10 | aqu            |

**Εικόνα 28: Παράδειγμα ενός αρχείου UPBC.IN**

Οι μεταβλητές που εισάγει ο χρήστης στο αρχείο είναι:

- ind=αριθμός χρονικών βημάτων
- dt, ux= διάρκεια του ενός χρονικού βήματος σε sec, ταχύτητα του Darcy σε (m/sec)
- aqu=συγκεντρώσεις των υδατικών συστατικών (M).

#### 5.4.4.4 Το αρχείο MTR1D.INIT

Στο αρχείο MTR1D.INIT ο χρήστης εισάγει τις αρχικές συνθήκες του συστήματος, δηλαδή τις συγκεντρώσεις των συστατικών. Η γενική δομή ενός αρχείου MTR1D.INIT περιγράφεται στην εικόνα 29.

|   |        |   |           |
|---|--------|---|-----------|
| 0 | .037   | 0 | dl        |
| 0 | .67e-3 | 0 | site-roh  |
| 0 | 8.3e-2 | 0 | site-feoh |
| 0 | 1.0e-7 | 0 | tot-H     |
| 0 | .1     | 0 | tot-Na    |
| 0 | .1     | 0 | tot-NO3   |
| 0 | 9.8e-3 | 0 | tot-cu    |
| 0 | 1.0e-7 | 0 | H         |
| 0 | .1     | 0 | x-na      |
| 0 | .1     | 0 | x-no3     |
| 0 | 1.0e-9 | 0 | x-cu      |
| 0 | 3.0e-2 | 0 | s-roh     |
| 0 | 2.0e-2 | 0 | s-feoh    |
| 0 | 1.3e-3 | 0 | s-xpho    |
| 0 | 1.3e-3 | 0 | s-xph1    |
| 0 | .1     | 0 | phid      |
| 0 | .00    | 0 | xionbk    |
| 0 | 4.0e-6 | 0 | dif-cu    |

**Εικόνα 29: Παράδειγμα ενός αρχείου MTR1D.INIT**

Οι μεταβλητές οι οποίες εισάγει ο χρήστης περιγράφονται παρακάτω.

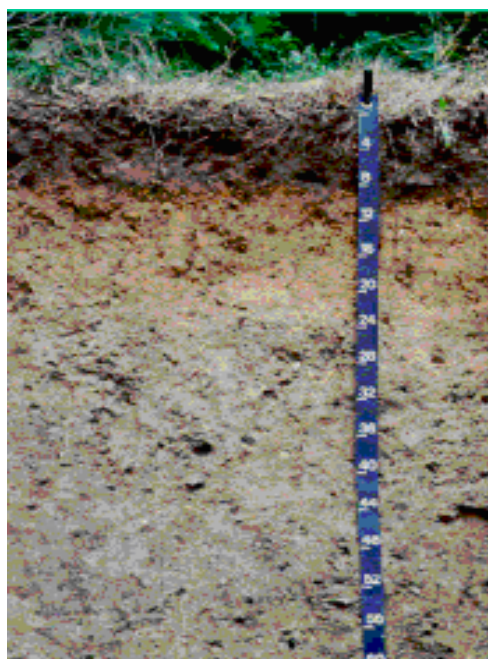
- dl=το μήκος του ενός κελιού σε m.
- site-roh, site-feoh, tot-H, tot-Na, tot-NO3, tot-cu,= ολικές συγκεντρώσεις του αντίστοιχου συστατικού.Η

- H, x-na, x-no3, x-cu= αρχικές συγκεντρώσεις των υδατικών συστατικών.
- sroh, s-feoh, s-xpho, s-xph1= αρχικές συγκεντρώσεις των προσροφημένων συστατικών.
- phid=ηλεκτρικό δυναμικό της στοιβάδας διάχυσης στο TLM.
- xionbk=ιοντική ισχύς πριν την έναρξη της έκπλυσης.
- dif-cu=η συγκέντρωση που θεωρούμε πως βρίσκεται διαχεώμενη στο εσωτερικό των εδαφικών κόκκων.

## 6 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Και οι τέσσερις περιοχές μελέτης οι οποίες επιλέχθηκαν από το CT D.E.P. αντιπροσωπεύουν περιπτώσεις ισχυρής ρύπανσης από βαρέα μέταλλα. Τα εδάφη που επιλέχθηκαν είναι κατά βάση αμμώδη και περιέχουν μικρό ποσοστό λεπτόκοκκου υλικού (<15%). Επίσης περιέχουν χαμηλά επίπεδα οργανικού άνθρακα και αργίλου και αντιπροσωπεύουν τυπικές εδαφικές στρώσεις παγετώδη τιλίτη και λατυπών οι οποίες συναντώνται στην Νέα Αγγλία. Ορισμένα από τα βασικά χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου τύπου εδάφους είναι τα εξής:

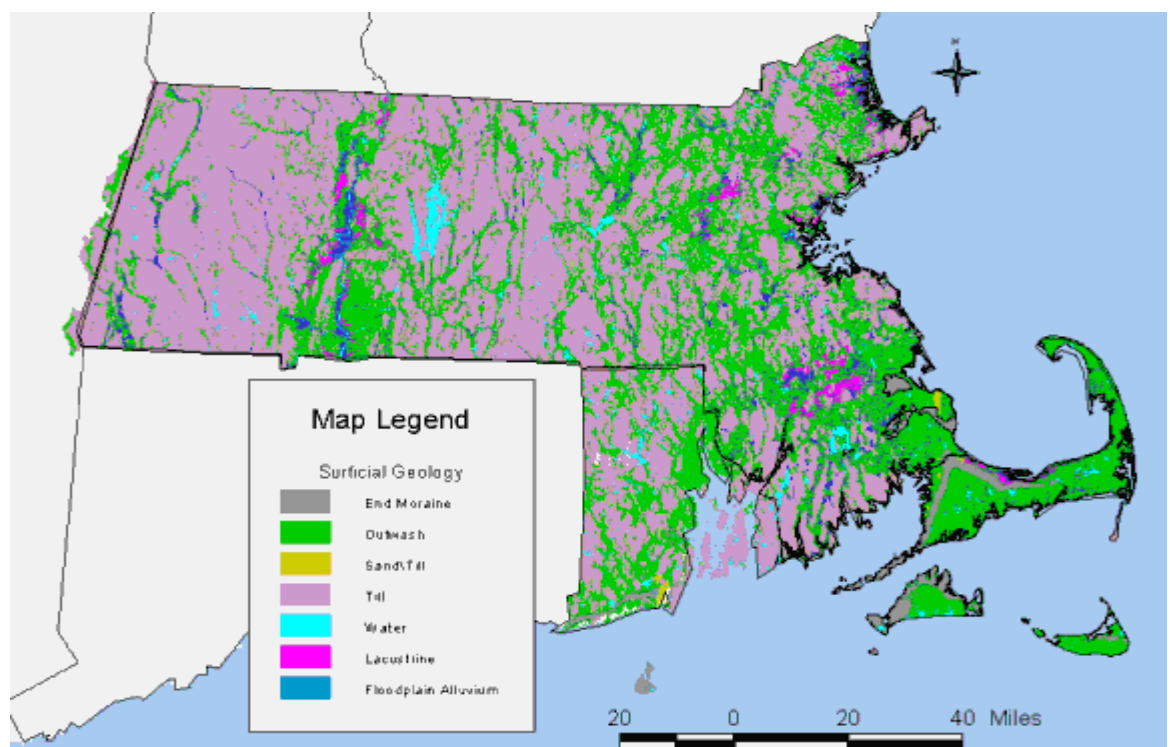
- Μη στρωματοποιημένο εδαφικό υλικό αποθεμένο κάτω και στο εσωτερικό των πάγων (εποχή παγετώνων). Με το λιώσιμο των πάγων, μέρος του υλικού μεταφέρθηκε μέσω της ποτάμιας κίνησης του νερού σχηματίζοντας εδαφικές στρώσεις άμμου, αμμοχάλικου και λεπτόκοκκων κατά μήκος καθώς και στο δέλτα των ποταμών .
- Ετερογενές μείγμα εδαφικών σωματιδίων διαφόρων μεγεθών. (Σχηματίζονται ογκόλιθοι αργίλου).
- Είναι το γηραιότερο επιφανειακό εδαφικό απόθεμα.



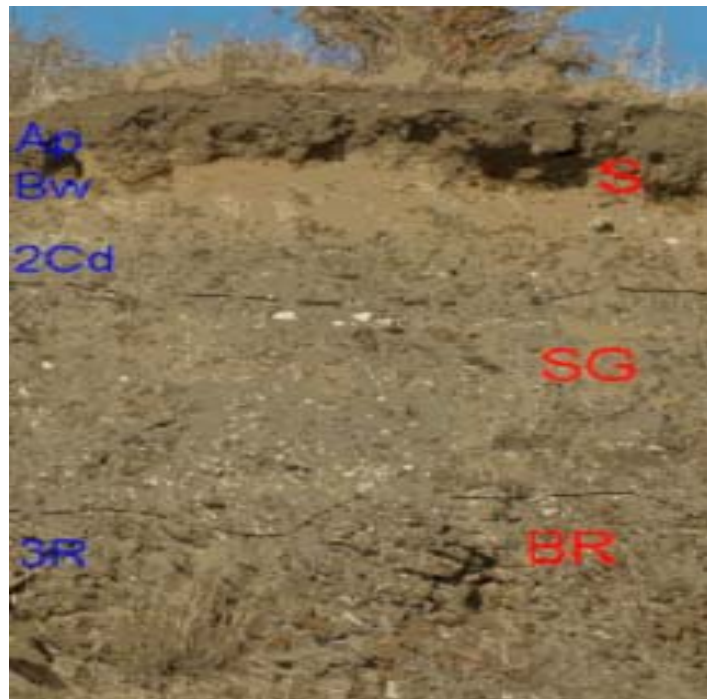


**Εικόνα 30: Ο τιλίτης αναγνωρίζεται από την παρουσία μεγάλων κομματιών γωνιώδους βράχου στο εσωτερικό και στην επιφάνεια του εδάφους[πηγή: [www.nesoil.com](http://www.nesoil.com)].**

Ο συγκεκριμένος εδαφικός τύπος δεν έχει αυξημένη ικανότητα συγκράτησης του δεσμευμένου μετάλλου λόγω της μικρής ειδικής επιφάνειάς του. Για αυτό τον λόγο οι εδαφικοί κόκκοι μεγέθους μεγαλύτερου από 2mm αφαιρέθηκαν με κόσκινα και μόνο το κλάσμα του εδάφους με διάμετρο <2mm χρησιμοποιήθηκε στα τεστ εκχύλισης. Όπως έχει προαναφερθεί, η εργασία αυτή μελετάει την ρύπανση στην 3<sup>η</sup> περιοχή μελέτης (site-3) η οποία βρίσκεται στο κεντρικό Connecticut και αποτελεί τμήμα των προσχωσιγενών κοιτασμάτων της Αμερικάνικης πολιτείας. Η ρύπανση στην περιοχή έχει προέρθει από την λειτουργία μίας βιομηχανίας ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης. Στην περιοχή γύρω από την βιομηχανία έχουν εντοπιστεί ποσότητες Cd, Cr, Cu, Pb, Ni και Zn οι περισσότερες δεσμευμένες στο έδαφος.



**Εικόνα 31:** Επιφανειακή γεωλογία περιοχής νέας Αγγλίας.( Οι επί της εποχής των παγετώνων αποθέσεις περιλαμβάνουν: τιλίτη, ποταμίσιες αποθέσεις, λιμναίες αποθέσεις ,αποθέσεις από επαφή παγετώνων. Οι μετά της εποχής των παγετώνων αποθέσεις περιλαμβάνουν: αιολικές αποθέσεις, οργανικό υλικό, αποθέσεις από πλημμύρες, μεταφερόμενα από τον άνθρωπο υλικά.) [πηγή: [www.nesoil.com](http://www.nesoil.com)].



**Εικόνα 32:** Τυπικός γεωλογικός σχηματισμός στην Νέα Αγγλία [S: Soil (έδαφος), SG: Surficial Geologic Deposits (Μη αποσαθρωμένο υλικό παγετώδους προέλευσης αποθεμένο κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και πάνω από το βραχώδες υπόστρωμα), BR: Bedrock (Βραχώδες υπόστρωμα. Βρίσκεται τοποθετημένο σε βάθος ακόμα και 300 πόδια κάτω από την επιφάνεια.)] [πηγή: [www.nesoil.com](http://www.nesoil.com)].

Η λήψη επιστημονικών πληροφοριών για την επιτυχή διαχείριση της ρύπανσης ανατέθηκε στο πανεπιστήμιο του Connecticut. Από την περιοχή 3 έγινε λήψη εδαφικών δειγμάτων τα οποία υποβλήθηκαν σε

πλήθος εργαστηριακών αναλύσεων υπό την επίβλεψη του καθηγητή Νίκου Νικολαΐδη και των συνεργατών του. Η πειραματική διαδικασία λήψης των στοιχείων περιγράφεται στο κεφάλαιο 7. Τα πειραματικά δεδομένα τα οποία προέκυψαν θα χρησιμοποιηθούν στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία για την μοντελοποίηση του χαλκού.

**7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ-ΛΗΨΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ  
ΑΠΟ ΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΤΟΥ CONNECTICUT.**
**7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ.**

Το πρώτο κομμάτι της μελέτης του D.E.P. ήταν να χαρακτηρίσει το έδαφος της κάθε μιας από τις 4 υπό μελέτη περιοχές. Ο συνολικός χαρακτηρισμός του εδάφους διακρίνεται σε φυσικό και χημικό. Ο φυσικός χαρακτηρισμός περιελάμβανε τα εξής :

- Κοκκομετρική διαβάθμιση των εδαφικών κόκκων (grain size analysis)
- Υπολογισμό της εδαφικής υγρασίας (soil moisture)
- Υπολογισμό της εδαφικής ξηρής και υγρής πυκνότητας (dry and wet bulk density)
- Υπολογισμό του ποσοστού των κενών (void ratio)
- Υπολογισμό του πορώδους (porosity)
- Υπολογισμό της ειδικής βαρύτητας (specific gravity).
- Μέτρηση του εδαφικού p.H.

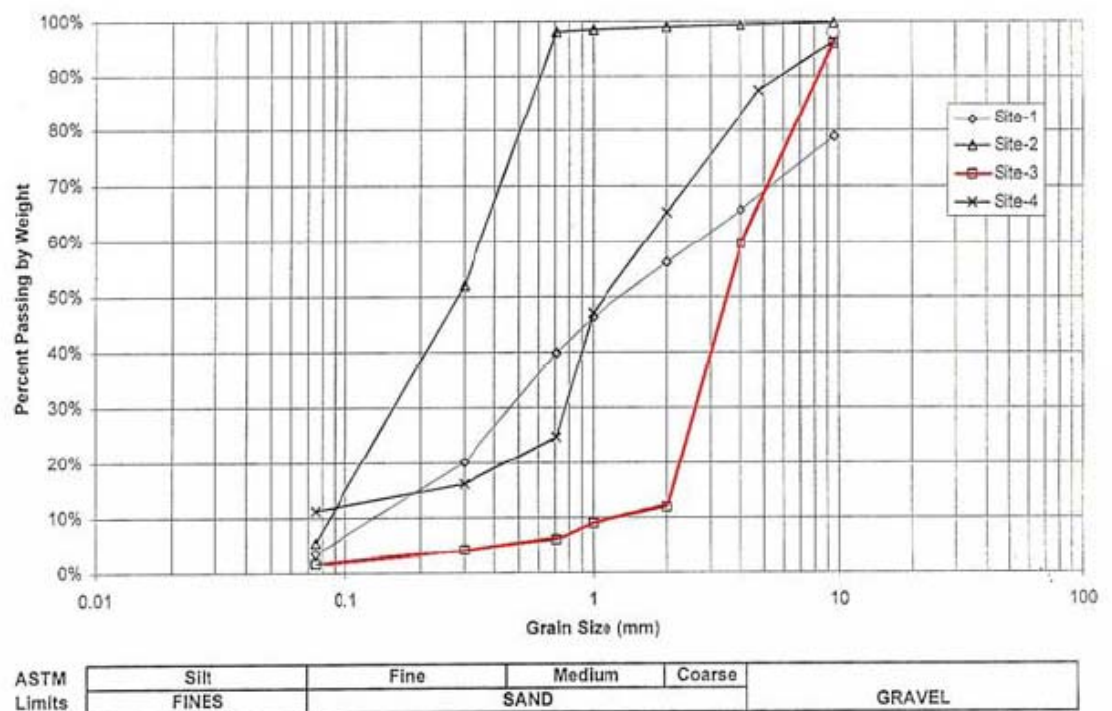
Ο χημικός προσδιορισμός περιελάμβανε την μέτρηση των παρακάτω μεγεθών:

- Του συνολικού οργανικού άνθρακα (total organic carbon)
- Του συνολικού δεσμευμένου μετάλλου στο έδαφος (total metal analysis)
- Της δεσμευμένης ποσότητας του μετάλλου στα επιμέρους συστατικά του εδαφικού υλικού (sequential chemical extraction)
- Τίτλοδότηση εδάφους (soil titration)

**7.2 ΦΥΣΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ**

### 7.2.1 Κοκκομετρική διαβάθμιση (Grain Size Analysis).

Η κοκκομετρική διαβάθμιση είναι μια μέθοδος προσδιορισμού της κατανομής των εδαφικών κόκκων με βάση την διάμετρό τους. Ένα αποξηραμένο ομογενοποιημένο δείγμα εδάφους (1-20kg), περνάει διαμέσου 7 κόσκινων διαφορετικών διαμέτρων (3/8 (9/5mm), #4 (4.0mm), #10(2.00mm), #18(1.00mm), #25(710μm), #50(350μm), #200(75 μm)). Το βάρος που κατακρατείται σε κάθε κόσκινο, υπολογίζεται σαν ποσοστό επί του συνολικού βάρους. Μετά το πέρας της κοκκομετρικής διαβάθμισης το εδαφικό κομμάτι που έχει διάμετρο > 2mm διαχωρίστηκε και απορρίφθηκε ενώ το εδαφικό μέρος μεγέθους <2mm ομογενοποιήθηκε περαιτέρω με μία split pan τεχνική. Το ομογενοποιημένο έδαφος μεταφέρθηκε σε ειδικά μπουκάλια 1lt για συντήρηση και στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε στα εργαστηριακά πειράματα εκχύλισης. Η κατανομή του μεγέθους των εδαφικών κόκκων δίδεται στο παρακάτω γράφημα.



**Γράφημα 11: Καμπύλες κοκκομετρικής διαβάθμισης των τεσσάρων εδαφών μελέτης**[Πηγή: Lackovic et al., 1996] .

Η καμπύλη είναι ενδεικτική της φτωχής διαβάθμισης και της αμμώδους σύστασης του συγκεκριμένου εδαφικού δείγματος. Το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται από 0.1 έως 10 mm με το 50% των κόκκων να έχουν διάμετρο μεταξύ 2 και 4 mm (χονδρόκοκη άμμος) και το 30% διάμετρο >4mm (αμμοχάλικο). Μόνο το 10% των κόκκων έχει μέγεθος <2mm και επομένως χρησιμοποιείται περαιτέρω στα πειράματα εκχύλισης.

### **7.2.2 Εδαφική υγρασία (SOIL MOISTURE)**

Το συγκεκριμένο test υπολογισμού της περιεχόμενης υγρασίας σε εδαφικό δείγμα, βασίζεται στην μέθοδο D2216(1992) του ASTM (American Society for Testing and Materials). Το περιεχόμενο νερό προσδιορίζεται ως το επί τοις εκατό (%) ποσοστό της μάζας του νερού των πόρων σε μια δοσμένη εδαφική μάζα ως προς την ξηρή μάζα του εδαφικού υλικού. Η μάζα της υγρασίας υπολογίζεται με ξήρανση του εδαφικού υλικού για 16 ώρες στους  $110 \pm 5$  °C .

### **7.2.3 Ιδιότητες του εδαφικού όγκου (BULK SOIL PROPERTIES)**

Στις ιδιότητες αυτές συμπεριλαμβάνονται η υγρή και ξηρή πυκνότητα (dry and wet bulk density), ο λόγος των κενών (void ratio), το πορώδες (porosity) και η ειδική βαρύτητα (specific gravity) του χονδρόκοκκου υλικού. Η μέθοδος υπολογισμού των παραπάνω μεγεθών βασίζεται στις σχέσεις του Bowles (1986) (volumetric-gravimetric relationships). Κατά την μέθοδο αυτή ξηρό εδαφικό δείγμα τοποθετείται σε ειδικό γυάλινο δοχείο γνωστού βάρους μέχρις ότου φτάσει την ένδειξη

όγκου 200ml. Με ζύγιση υπολογίζουμε το ξηρό εδαφικό βάρος (dry weight) του εδαφικού δείγματος και στη συνέχεια το γεμίζουμε με νερό σε σημείο κορεσμού. Μετράμε τον όγκο του νερού που προσθέσαμε και υπολογίζουμε το υγρό βάρος του εδαφικού δείγματος (wet weight).

Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων του εδάφους γίνεται ως εξής:

### **1. Ξηρή πυκνότητα (dry density)**

$$Y_{\text{dry}} = \frac{\text{dry weight of soil}}{200 \text{ ml of soil}} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$$

### **2. Υγρή πυκνότητα (wet density)**

$$Y_{\text{sat}} = \frac{\text{wet weight of soil}}{200 \text{ ml of soil}} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$$

### **3. Λόγος των κενών (void ratio)**

$$e = \frac{V_v}{V_s} \text{ όπου:}$$

$e$ : void ratio

$V_v$ : Όγκος κενών (όγκος νερού που προστέθηκε (ml) )

$V_s$ : Όγκος στερεού εδαφικού υλικού (ml)

$V_s = 200\text{ml}$  - όγκος νερού που προστέθηκε

### **4. Πορώδες (porosity)**

$$h = \frac{e}{e+1} * 100 (\%) \text{ όπου:}$$

$h$ : πορώδες

### **5. Ειδική βαρύτητα (specific gravity)**

$$G_s = \frac{W_s}{V_s - Y_w} \text{ όπου:}$$

$W_s$ : Υγρό βάρος εδαφικού δείγματος (gr)

$Y_w$ : Πυκνότητα του νερού, 1gr/ml @ 20°C

#### **7.2.4 Εδαφικό pH.**

Η μέθοδος μέτρησης του εδαφικού pH βασίζεται στην EPA Method 9045A και είναι μια ηλεκτρομετρική διαδικασία. Το pH προσδιορίζεται από μια ηλεκτρονική συσκευή η οποία αποτελείται από πολυμερές ηλεκτρόδιο γεμισμένο με ειδικό gel το οποίο διαβιβάζει της πληροφορίες μέσω ενός Ag/Ag/Cl διαβιβαστή σε ειδικό αναλυτή ιόντων (model EA 920. Η ανάγνωση των πληροφοριών γίνεται από ψηφιακή οθόνη. Κατά την διαδικασία, 20 gr εδαφικού υλικού τοποθετούνται σε ειδικό φιαλίδιο όγκου 50 ml το οποίο περιέχει 20 ml απιονισμένου νερού. Το δείγμα αναδεύεται τακτικά για διάστημα 30 min. Αμέσως μετά το δείγμα τίθεται σε ηρεμία για να κατακαθίσουν οι εδαφικοί κόκκοι για διάστημα μίας ώρας. Ακολουθεί η μέτρηση με τη βοήθεια του μηχανήματος. Το pH προσδιορίζεται ως ο μέσος όρος μίας τριπλής σειράς δειγμάτων.

#### **7.2.5 Φυσικός χαρακτηρισμός-Αποτελέσματα**

Τα αποτελέσματα του φυσικού προσδιορισμού του εδαφικού δείγματος παρατίθενται στον πίνακα 10.



| <b>Φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους</b> | <b>Πεδίο-3</b> |
|--|----------------|
| Εδαφική υγρασία                          | 13,8%          |
| Εδαφικό pH                               | 6,62           |
| Ξηρή πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )      | 1,40           |
| Κορεσμένη πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> ) | 1,81           |
| Λόγος κενών                              | 0,72           |
| Πορώδες                                  | 0,42           |
| Ειδικό βάρος                             | 2,41           |

**Πίνακας 10: Φυσικός προσδιορισμός εδάφους site-3 (πηγή Lackovic et al., 1996)**

Το ποσοστό υγρασίας για το site-3 , 13.8%, είναι μία τυπική τιμή για αμμώδες εδαφικό δείγμα της ακόρεστης ζώνης. Ο λόγος των κενών , 0.72, είναι σχετικά μεγάλος, αλλά δικαιολογείται από την φτωχή διαβάθμιση, το μεγάλο μέγεθος και το ακανόνιστο σχήμα των εδαφικών κόκκων.

### **7.3 ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ**

#### **7.3.1 Συνολικός οργανικός άνθρακας (TOTAL ORGANIC CARBON)**

Ο συνολικός οργανικός στο εδαφικό δείγμα προσδιορίστηκε με την χρήση στοιχειακού αναλυτή (Parkin Elmer, Model 2400 CHN). Τα εδαφικά δείγματα επεξεργάστηκαν με υδροχλωρικό οξύ για να αφαιρεθεί ο ανθρακικός άνθρακας. Το δείγμα υποβλήθηκε σε καύση σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου για να παραχθούν τα CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και N<sub>2</sub> . Τα

παραπάνω στοιχειακά αέρια προϊόντα της καύσης μετρήθηκαν ποσοτικά από ένα υπέρυθρο φασματοσκόπιο. Κατά την διαδικασία αρχικά το όργανο βαθμονομείται, επιλέγεται το κατάλληλο πρόγραμμα για την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας, και τοποθετείται ειδική θήκη στην οποία εισάγεται το δείγμα με τρόπο ο οποίος περιγράφεται στο εγχειρίδιο διαδικασίας του μηχανήματος. Το δείγμα καίγεται και ακολουθεί στοιχειακή ανάλυση του περιεχόμενου άνθρακα (C), υδρογόνου ( $H_2$ ) και αζώτου ( $N_2$ ) του εδαφικού δείγματος από το μηχάνημα.

### **7.3.2 Μέτρηση συνολικού δεσμευμένου μετάλλου στο έδαφος (TOTAL METAL ANALYSIS).**

Το πρώτο βήμα για τον χημικό προσδιορισμό της περιοχής μελέτης ήταν να επιλεγούν τα μέταλλα κύριου ενδιαφέροντος με βάση τον βαθμό ρύπανσης, δηλαδή με βάση το αν η συγκέντρωσή τους στο έδαφος ξεπερνάει τα φυσιολογικά επίπεδα και αν ναι σε ποιο βαθμό υπερβαίνεται το περιβαλλοντικό όριο. Η ανάλυση του δείγματος έγινε με δύο διαφορετικές μεθόδους χώνευσης με οξύ.

#### **7.3.2.1 Μέθοδος χώνευσης EPA 3050A (EPA Method 3050A)**

Πρόκειται για μία μέθοδο χώνευσης με την χρησιμοποίηση οξέως κατά την οποία αρχικά ένα ομογενοποιημένο εδαφικό δείγμα βάρους 1 με 2 gr τοποθετείται σε ειδικό γυάλινο δοχείο όπου υποβάλλεται σε οξείδωση με χρήση  $HNO_3$  και θέρμανσης. Ακολουθούνται δύο παρόμοιες διαδικασίες μόνο που στη πρώτη το οξειδωτικό μέσο είναι το  $H_2O_2$  και στην δεύτερη το  $HCl$ . Στην τελική φάση το δείγμα φιλτράρεται και το απόσταγμα θα πρέπει να περιέχει οξύ στις παρακάτω συγκεντρώσεις, 5%

(v/v) HCl και 15% (v/v) HNO<sub>3</sub>. Αποθηκεύεται στους 4°C όποτε και είναι έτοιμο για ανάλυση από ειδικό φασματογράφο.

### **7.3.2.2 Μέθοδος Hydrofluoric Acid Digestion (HF Acid Digestion).**

Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται και στο τελευταίο βήμα της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων (sequential chemical extraction), για την απομάκρυνση του υπολειμματικού κλάσματος (residual fraction). Κατά την διαδικασία 0.5 gr εδαφικού δείγματος μαζί με 10ml υδροφθορικού οξέως μεταφέρονται σε μία κάψουλα χώνευσης από Teflon. Η κάψουλα θερμαίνεται σε φούρνο μικροκυμάτων για χρόνο <9min μέχρις ότου να μην μπορεί να αγγιχτεί από γυμνό χέρι. Στη συνέχεια η κάψουλα αφήνεται να κρυώσει για 8 τουλάχιστον ώρες και μετά την ψύξη της ανοίγεται για 10 min για να επιτραπεί η διέλευση του αέρα. Προσθέτουμε 10ml νιτρικό οξύ και 5ml πυκνό υδροχλωρικό οξύ και επαναλαμβάνουμε τα προηγούμενα βήματα. Τέλος το δείγμα φιλτράρεται και φυλάσσεται στους 4°C ,όπου και είναι έτοιμο για ανάλυση από ειδικό φασματογράφο

### **7.3.3 Μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων (Sequential Chemical Extraction)**

Η σύνθετη φύση της εδαφικής μήτρας, κατέστησε αναγκαία την δημιουργία μίας σειράς από διαδοχικά test εκχύλισης προκειμένου να αξιολογηθεί η διαθεσιμότητα των διαφορετικών μορφών του μετάλλου κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Η Sequential Chemical Extraction είναι μία αποτελεσματική μέθοδος για την εκτίμηση της κινητικότητας και της ποσοτικής κατανομής των μετάλλων στα διάφορα συστατικά της εδαφικής μήτρας. Η μέθοδος αποτελείται από διαδοχικά στάδια όπου κάθε επόμενο στάδιο είναι ισχυρότερο από το προηγούμενο. Έτσι

μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες σχετικά με την ισχύ της δέσμευσης του κάθε μετάλλου στα διάφορα εδαφικά συστατικά, βάσει του κλάσματος που εκχυλίζεται. Παρόλα αυτά η τεχνική αυτή έχει δεχτεί κριτικές επειδή δεν υπολογίζει ικανοποιητικά την συγκέντρωση των διάφορων μορφών του μετάλλου καθώς και επειδή δεν αντιπροσωπεύει συνθήκες που πραγματικά υπάρχουν στο φυσικό περιβάλλον (Nirel and Morel 1990). Για αυτό τον λόγο, τα αποτελέσματα της μεθόδου Sequential Chemical Extraction θεωρούνται ημι-ποσοτικά και χρησιμοποιούνται για να κατηγοριοποιήσουν τα μέταλλα της εδαφικής μήτρας, σε διάφορα χαρακτηρισμένα και λειτουργικά γεωχημικά κλάσματα (Mc Lean and Bledsoe 1992).

Δύο διαφορετικές μέθοδοι διαδοχικής εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό του εδάφους. Η πρώτη (Modified Tessier Method), η οποία αναπτύχθηκε από τον Tessier et al.(1979), χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση συγκεκριμένων μεταλλικών κατιόντων. Κατά την διαδικασία το εδαφικό δείγμα υπόκειται σε πέντε διαδοχικές εκχυλίσεις αυξανόμενης ισχύος υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Μέσο της διαδικασίας το μέταλλο κατηγοριοποιείται σε πέντε κλάσματα. Τα κλάσματα είναι τα εξής:

- 1.) Το ανταλλάξιμο κλάσμα (exchangeable fraction). Πιθανολογείται ότι αυτό το κλάσμα σχηματίζει σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας με την εδαφική επιφάνεια. Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται είναι ασταθή και επομένως το μέταλλο μπορεί να αλλάζει μορφή αναλόγως με τις συνθήκες που επικρατούν. Το ανταλλάξιμο κλάσμα μπορεί να θεωρηθεί δείκτης της κινητικότητας του μετάλλου.
- 2.) Το κλάσμα του μετάλλου που είναι προσροφημένο σε ανθρακικά άλατα (carbonate fraction) και σε επιφανειακές επιστρώσεις οξειδίων (εκτός από οξείδια σιδήρου και μαγγανίου ) (surface oxide fraction-other than iron and manganese oxides).
- 3.) Το κλάσμα του μετάλλου που είναι προσροφημένο σε οργανική ύλη (organic bound fraction).

- 4.) Το κλάσμα του μετάλλου που είναι προσροφημένο σε επιφανειακές επιστρώσεις οξειδίων σιδήρου και μαγγανίου.
- 5.) Το υπολειμματικό κλάσμα (residual fraction). Πρόκειται για ελάχιστη εκτίμηση της συγκέντρωσης του ισχυρά δεσμευμένου-αδρανούς μετάλλου που υπάρχει στην εδαφική μήτρα.

Η δεύτερη μέθοδος αναπτύχθηκε από τους Νικολαΐδη και Asikainen για την αφαίρεση του χρωμίου από αμμώδες εδαφικό υλικό της κορεσμένης ζώνης. Σε αντίθεση με την προηγούμενη μέθοδο αποτελείται από τέσσερα βήματα αφού το δεσμευμένο κλάσμα του μετάλλου σε επιστρώσεις οξειδίων άλλων από σιδήρου και μαγγανίου, δεν υπολογίζεται. Κάθε βήμα και στις δύο μεθόδους εκτελείται εις τριπλούν.

#### **7.3.4 Τιτλοδότηση εδάφους (soil titration)**

Η τιτλοδότηση είναι μία μέθοδος την οποία χρησιμοποιούμε για να μετρήσουμε ποσοτικά την ικανότητα του εδάφους να εξουδετερώνει μία ενδεχόμενη εισροή οξέων (ικανότητα εξουδετέρωσης). Τα αποτελέσματα της τιτλοδότησης μας βοηθάνε να κατανοήσουμε αν το έδαφος μπορεί να “αντιμετωπίσει” όξινες απορροές για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε αναπτύχθηκε από τον Sobek (Sobek et al.)(1978) και χρησιμοποιήθηκε από το California Regional Water Quality Board. Η ποσότητα των βάσεων που υπάρχουν στο έδαφος, υπολογίζονται τιτλοδοτώντας το έδαφος με γνωστή ποσότητα τυποποιημένου οξέως. Το εδαφικό δείγμα και το οξύ θερμαίνονται για να ενισχύσουμε την διάλυση των πυριτικών αλάτων, για να εξασφαλίσουμε ότι το σύνολο των ανθρακικών αλάτων μετρώνται αλλά και για να ενισχύσουμε την απελευθέρωση των μετάλλων τα οποία επηρεάσουν το pH. Η ικανότητα εξουδετέρωσης υπολογίζεται μέσω του

προσδιορισμού του ποσού του μη-καταναλισκόμενου οξέως της τιτλοδότησης.

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής. Αρχικά ζυγίζουμε 2 γραμμάρια εδάφους και τα τοποθετούμε σε ένα φιαλίδιο Erlenmeyer όγκου 250ml. Προσεκτικά προσθέτουμε 20ml HCl 0.1N και θερμαίνουμε το δείγμα μέχρι το σημείο βρασμού για 15 λεπτά αναδεύοντας το μείγμα κάθε 5 λεπτά. Προσθέτουμε απιονισμένο νερό μέχρι όγκου 125ml. Βράζουμε το μείγμα για ένα λεπτό και το αφήνουμε να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Τιτλοδοτούμε χρησιμοποιώντας NaOH 0.1N μέχρι να φτάσουμε το εδαφικό pH ή το pH=7 (όποιο είναι μεγαλύτερο). Κάθε βήμα θεωρείται ολοκληρωμένο όταν το pH παραμένει σταθερό για 30 sec τουλάχιστον. Επαναλαμβάνουμε με τυφλό δείγμα για σύγκριση.

#### 7.3.5 Χημικός προσδιορισμός-Αποτελέσματα.

Κάθε προσδιορισμός συνολικής συγκέντρωσης μετάλλων διενεργήθηκε εις τριπλούν. Τα αποτελέσματα για το site 3 παρατίθενται στον πίνακα 11.

| SITE-3 |               |                                |   |
|--------|---------------|--------------------------------|---|
| METAL  | TOTALS METHOD | Average<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | $\pm 95\% \text{C.I.}$<br>( $\mu\text{g/g}$ ) |
| COPPER | EPA 3050A     | 409                            | 33  |
|        | HF ACID       | 396                            | 79  |

**Πίνακας 11: Σύγκριση των δύο εφαρμοζόμενων μεθόδων για τον προσδιορισμό της ολικής συγκέντρωσης του χαλκού.[Πηγή Lackovic et al.,1996]**

Γενικά η HF Digestion Method αναμένεται να δίδει υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλου λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας που αναπτύσσεται και του ισχυρότερου οξέως που χρησιμοποιείται. Σε αντίθεση με την μέθοδο EPA 3050A στην μέθοδο HF Digestion συμβαίνει πλήρη διάλυση του εδαφικού υλικού συμπεριλαμβανομένων και των πυριτικών ορυκτών. Μία στατιστική ανάλυση που έγινε χρησιμοποιώντας το student's t-test με 95% διάστημα εμπιστοσύνης, έδειξε ότι για τον χαλκό οι δύο μέθοδοι έδωσαν στατιστικά όμοια αποτελέσματα. Για την μοντελοποίηση του χαλκού που θα περιγραφεί σε επόμενο κεφάλαιο, η HF digestion method θεωρήθηκε ως η πιο αξιόπιστη εκ των δύο και η συγκέντρωση του χαλκού 396μg/g λήφθηκε υπόψη.

| SITE-3 |            |          |        |
|--------|------------|----------|--------|
| METAL  | TOTALS     | t-values | Result |
| COPPER | $T$        | 0,49     | Same   |
|        | $t_{crit}$ | 4,54     |        |

**Πίνακας 12: Στατιστική σύγκριση των δύο εφαρμοζόμενων μεθόδων για τον προσδιορισμό της ολικής συγκέντρωσης του χαλκού με χρησιμοποίηση του student's t-test και διάστημα εμπιστοσύνης 95% [Πηγή Lackovic et al.,1996].**

Τα αποτελέσματα της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων περιγράφονται στον πίνακα 13. Οι τιμές του πίνακα είναι οι μέσες τιμές των test που διενεργήθηκαν. Ο χαλκός είναι στο μεγαλύτερο μέρος του

(περίπου το 1/3 του συνολικού) προσροφημένος στην οργανική ύλη του εδάφους. Μόνο ένα μικρό ποσοστό του χαλκού (<2% του συνολικού) είναι σε ανταλλάξιμη μορφή. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με προγενέστερες μελέτες των Hickey και Kittrick(1984) και επιβεβαιώνουν την γνωστή συγγένεια του χαλκού προς την οργανική ύλη. Επίσης ένα σημαντικό ποσοστό του χαλκού (20-30%) ανήκει στο υπολειμματικό κλάσμα. Όπως έχει προαναφερθεί τα test διαδοχικών εκχυλίσεων δεν χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των διάφορων μορφών των μετάλλων καθώς τα αποτελέσματα που δίδουν δεν είναι ικανοποιητικά ακριβή. Όμως δίδουν χρήσιμες πληροφορίες για το ποιες μορφές του μετάλλου επικρατούν καθώς και για την ισχύ της δέσμευσης του μετάλλου στα εδαφικά συστατικά.

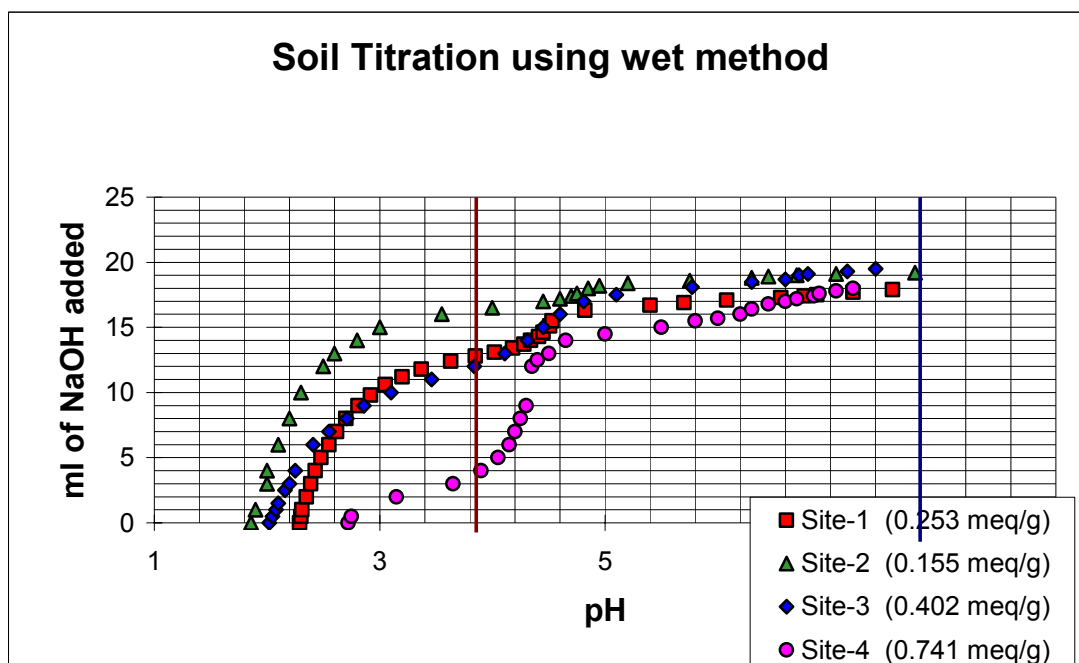
|                                    | <b>Method</b>                  |                                    |
|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
|                                    | <b><i>Modifier Tessier</i></b> | <b><i>Asikainen-Nikolaidis</i></b> |
| <b><i>Geochemical fraction</i></b> | <b><i>Cu % Total</i></b>       | <b><i>Cu % Total</i></b>           |
| <i>Exchangable</i>                 | 1.5%                           | 13.8%                              |
| <i>Carbonate bound</i>             | 25.7%                          | No data                            |
| <i>Organic bound</i>               | 33.2%                          | 55.8%                              |
| <i>Fe/Mn Oxide bound</i>           | 17.8%                          | 26.2%                              |
| <i>Residual</i>                    | 21.9%                          | 4.1%                               |

**Πίνακας 13:** Στατιστική σύγκριση των δύο εφαρμοζόμενων μεθόδων με χρησιμοποίηση του student's t-test και διάστημα εμπιστοσύνης 95% [Πηγή Lackovic et al.,1996].

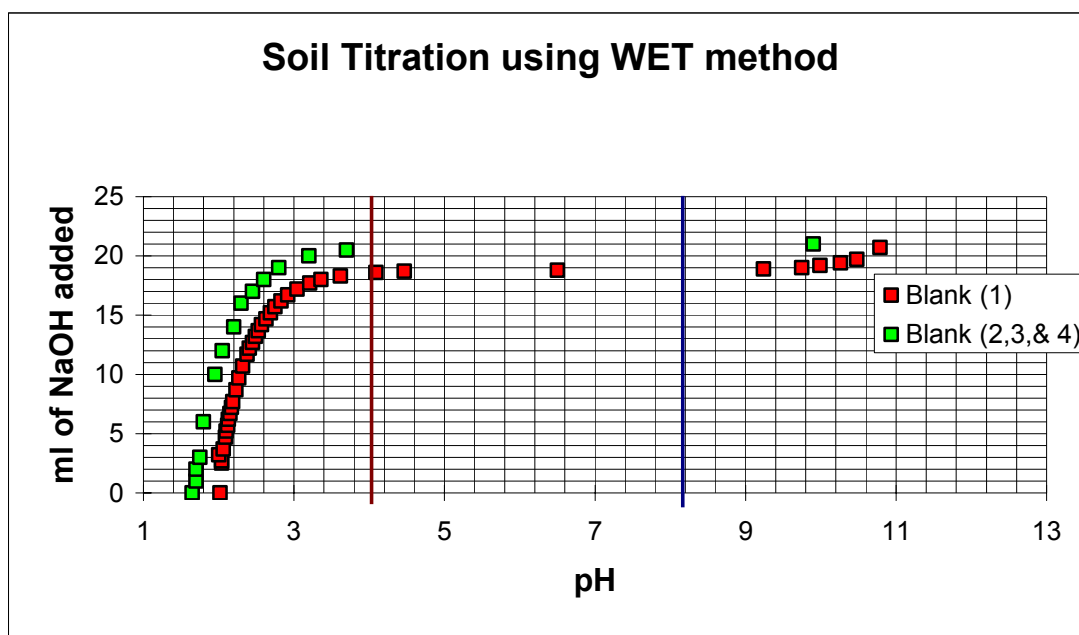
Η τιτλοδότηση του εδάφους διενεργήθηκε για να προσδιοριστεί η ικανότητα εξουδετέρωσης του εδάφους. Η μεγάλη ικανότητα της περιοχής μελέτης 3 (site-3) να εξουδετερώνει όξινες εισροές οφείλεται στο σχετικά μεγάλο pH της. Επίσης μετρήθηκε η ικανότητα του κάθε



εδάφους να εξουδετερώνει ένα οξύ με  $\text{pH}=4$  και τα αποτελέσματα δίδονται στο υπόμνημα του γραφήματος 3. Τα αποτελέσματα εξήχθησαν μετρώντας τα γραμμοϊσοδύναμα οξέως που απαιτούνται για να μειώσουν το εδαφικό  $\text{pH}$  σε τιμή ίση με 4. Τέλος υπολογίστηκε ο χρόνος που χρειάζεται για να εξασθενήσει σημαντικά η ικανότητα εξουδετέρωσης στήλης εδάφους μήκους ενός ποδιού (1100 έτη για το site-3). Τα αποτελέσματα βασίστηκαν στην τιτλοδότηση και στις τιμές της εδαφικής πυκνότητας που μετρήθηκαν αλλά και στην υπόθεση ότι ο ρυθμός της όξινης απόθεσης είναι  $120\text{meq}/\text{m}^2\text{-year}$ .



**Γράφημα 12:** Γράφημα τιτλοδότησης εδάφους(2gr εδάφους σε 20ml  $\text{HCl}$  0.1N τιτλοδοτούνται με 0.1N  $\text{NaOH}$ )[Πηγή Lackovic et al.,1996].



**Γράφημα 13:** Γράφημα τιτλοδότησης τυφλού διαλύματος HCl 0.1N με 0.1N NaOH)[Πηγή Lackovic et al.,1996].

#### 7.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΤΥΠΟΥ BATCH (Batch Leaching Experiments)

Μετά τον χαρακτηρισμό του εδάφους το επόμενο βήμα είναι η μελέτη της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων στο έδαφος κάτω από μια πλειάδα διαφορετικών συνθηκών. Οι Lackovic et al., 1996, πραγματοποίησαν μία σειρά πειραμάτων εκχύλισης τύπου batch προκειμένου να εξάγουν χρήσιμες πληροφορίες που αφορούν την εκχύλιση των βαρέων μετάλλων στην κορεσμένη ζώνη. Τα πειράματα αφορούσαν την επίδραση του χρόνου στην εκρόφιση του χαλκού από εδαφικό υλικό το οποίο αιωρείται σε διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.1M  $\text{NaNO}_3$ . Το πείραμα έγινε για 4 διαφορετικά pH (3 ,4 ,5.5 και 7) καθώς και για 5 διαφορετικούς λόγους εδάφους/διαλύματος (solid/solution) ( $s/s=2\%$  ,  $s/s=4\%$  ,  $s/s=6\%$  ,  $s/s=8\%$  ,  $s/s=10\%$ ). Κατά την

μοντελοποίηση μόνο οι λόγοι  $s/s=2\%$  και  $s/s=10\%$  μελετήθηκαν. Τα πειράματα έδειξαν πως ο χρόνος σταθεροποίησης των αποτελεσμάτων ήταν οι 12 μέρες για τον χαλκό. Κάθε πείραμα διενεργήθηκε εις τριπλούν και υπολογίστηκε ο μέσος όρος καθώς και η τυπική απόκλιση των τιμών. Η συγκέντρωση του χαλκού δίδεται σε  $\mu\text{g}$ -χαλκού ανά  $\text{gr}$  εδάφους. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων για το site-3 και για τον χαλκό παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 14.

|           | pH         | $\mu\text{g/g}$ | $\pm 95\% \text{ ε.ε.}$ | $\mu\text{g/g}$ | $\pm 95\% \text{ ε.ε.}$ |
|-----------|------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|
| <b>Cu</b> | <b>3</b>   | 237,81          | 15,17                   | 186,08          | 29,73                   |
|           | <b>4</b>   | 2458,0          | 441,6                   | 4436,7          | 420,5                   |
|           | <b>5,5</b> | 8,95            | 0,93                    | 3,05            | 0,32                    |
|           | <b>7,0</b> | 2,53            | 0,15                    | 0,91            | 0,08                    |

**Πίνακας 14: Επίδραση του pH στην εκχύλιση του χαλκού και για 2 διαφορετικές αναλογίες εδάφους/διαλύματος [Πηγή Lackovic et al.,1996].**

## **7.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΜΕ ΣΤΗΛΕΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΟΗΣ (Continues Column Leaching Study)**

Ο σκοπός της διενέργειας πειραμάτων με στήλες συνεχούς ροής είναι ο υπολογισμός της ποσότητας του μετάλλου που εκχυλίζεται κάτω από διαφορετικές συνθήκες pH και παροχής. Τα τεστ αυτού του τύπου είναι περισσότερο αντιπροσωπευτικά των πραγματικών περιβαλλοντικών συνθηκών από ότι τα τεστ τύπου batch. Η μέθοδος των στηλών δημιουργήθηκε έτσι ώστε να επιτρέπεται η σταδιακή μελέτη της εκχύλισης των βαρέων μετάλλων από την ακόρεστη ζώνη του εδάφους. Κατά την διενέργεια των πειραμάτων το pH εισροής ήταν ελεγχόμενο και επιλέχθηκαν δύο τιμές, 4 και 7. Η τιμή του  $\text{pH}=7$  επιλέχθηκε για το

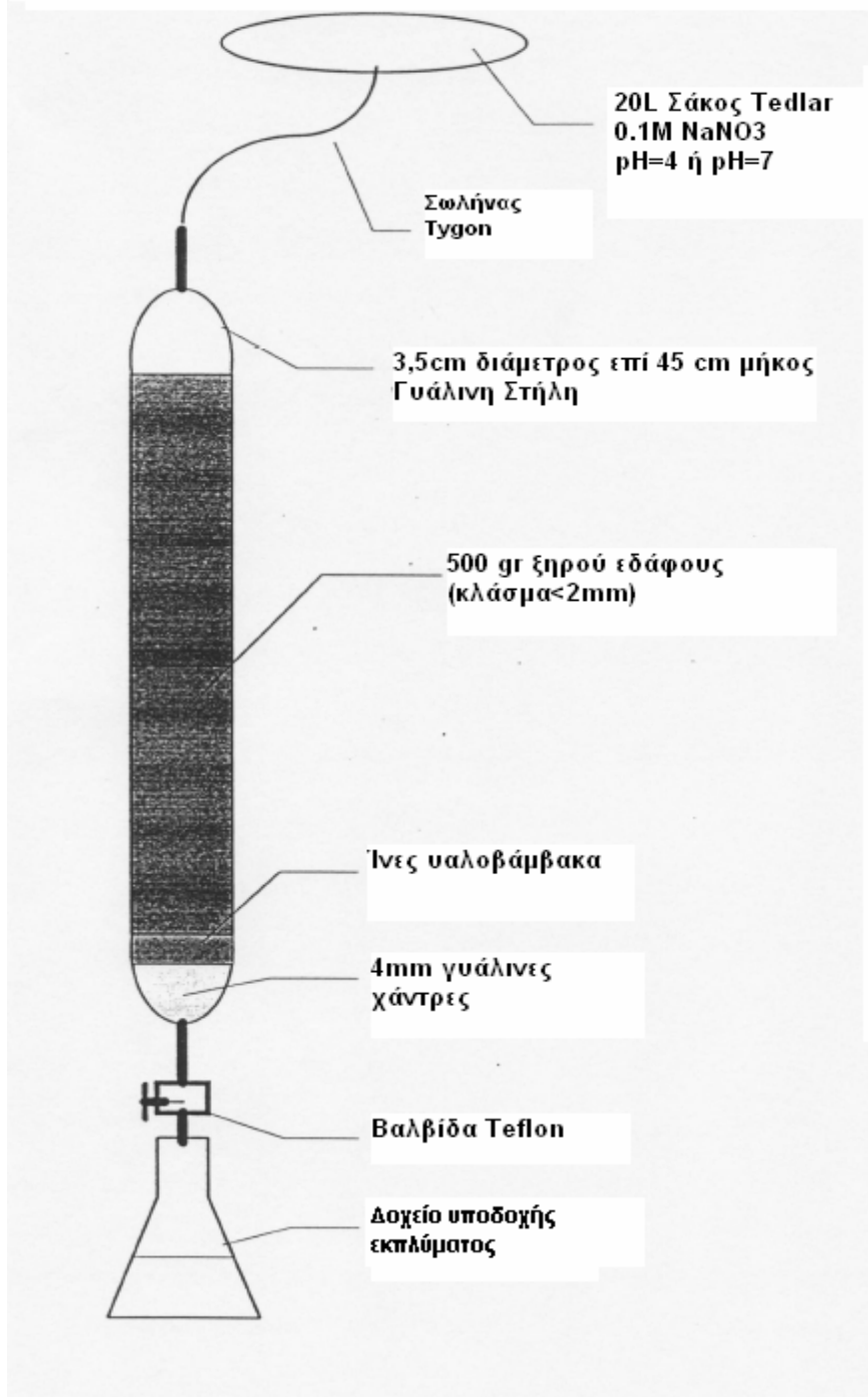
σενάριο όπου βρόχινο νερό διηθείται στην ακόρεστη ζώνη ενώ η τιμή  $pH=4$  για να περιγράψει την περίπτωση όξινης κατακρήμνισης. Σε γενικές γραμμές η αποσάθρωση του εδάφους ευνοείται σε όξινες συνθήκες (Asolekar et al. 1991). Αφού η αποσάθρωση συνεπάγεται κατανάλωση ιόντων υδρογόνου, αναμένεται η αποσάθρωση να αυξάνει με την μείωση του  $pH$  του διαλύματος. Αποτέλεσμα της αύξησης αυτής είναι και η απελευθέρωση μέρους των μετάλλων που έχουν κατακρημνιστεί στην επιφάνεια των εδαφικών κόκκων ή έχουν προσροφηθεί σε επιφανειακές επιστρώσεις οξειδίων. Κατά την διενέργεια των πειραμάτων, το  $pH$  της απορροής καταγραφόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα για να προσδιορίζεται το μέγεθος της αποσάθρωσης. Για να αποτραπεί βιολογική ανάπτυξη χρησιμοποιήθηκε αζίδιο του νατρίου. Η βιολογική ανάπτυξη είναι ανεπιθύμητη διότι ανεβάζει το  $pH$  του διαλύματος και μειώνει την απελευθέρωση των μετάλλων. Επίσης επιλέχθηκαν 2 διαφορετικές ονομαστικές τιμές παροχής εισροής διαφοράς μίας τάξης μεγέθους (0.1ml/min και 1.0ml/min) ,προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της παροχής στην εκχύλιση των μετάλλων. Το πείραμα διενεργήθηκε για να περιγράψει 50 τουλάχιστον έτη διηθούμενης στο έδαφος κατακρήμνισης. Η ιονική ισχύς του εκπλύματος ( $NaNO_3$  0.1M) και η συγκέντρωση του  $Na^+$  είχαν ως αποτέλεσμα η εκχύλιση στις στήλες να είναι αυξημένη σε σχέση με ένα φυσικό σύστημα. Αυτό συμβαίνει διότι το νάτριο δρα ανταγωνιστικά διεκδικώντας ενεργά κέντρα προσρόφησης (Harter 1992). Για αυτό τον λόγο τα πειράματα με στήλες θεωρούνται συντηρητικά αλλά και πιο ρεαλιστικά από τα πειράματα τύπου batch.

Η χρησιμοποίηση συνθηκών κορεσμού και συνθηκών συνεχούς ροής για αυτές τις στήλες χρειάζεται περαιτέρω συζήτηση. Οι συνθήκες κορεσμού αντιπροσωπεύουν ένα μέτωπο κατακρήμνισης διηθόμενης δια μέσο της ακόρεστης ζώνης. Οι στήλες παραμένουν κορεσμένες προκειμένου να αποφευχθεί πολυφασική ροή η οποία θα λάμβανε χώρα σε μία ημι-συνεχούς ροής στήλη. Έτσι αποτρέπεται η ροή προς συγκεκριμένες διόδους και ευνοείται η δημιουργία ομοιόμορφης ροής. Όσων αφορά το  $pH$ , ο χρόνος παραμονής στις στήλες δεν του επιτρέπει

να φτάσει σε ισορροπία. Αυτό συμβαίνει περισσότερο στις στήλες με  $\text{pH}=4$  όπου το όξινο περιβάλλον ευνοεί την εκχύλιση των μετάλλων από το έδαφος. Επίσης, η συνεχής έκπλυση των στηλών μειώνει τον σχηματισμό κατακρημνισμάτων στο εσωτερικό τους και αυξάνει τον ρυθμό απελευθέρωσης του μετάλλου από αυτές.

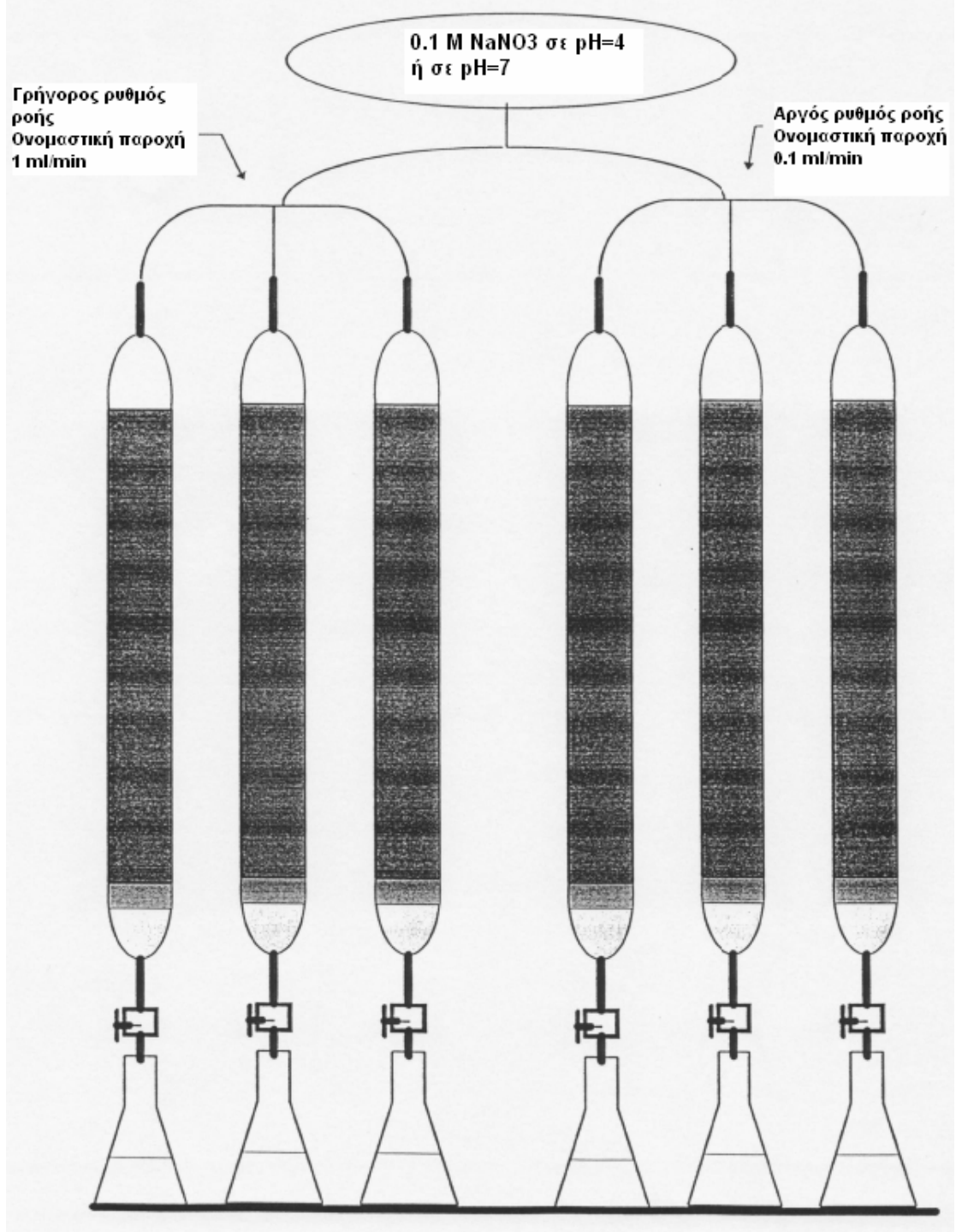
Η πειραματική διάταξη των στηλών παρουσιάζεται στις εικόνες 33 και 34.

### ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΗΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΟΗΣ



**Εικόνα 33:** Διάταξη του μηχανισμού που στήθηκε για την μελέτη της εκκύλισης των βαρέων μετάλλων σε συνθήκες συνεχούς ροής [Πηγή: Lackovic et al., 1996].

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΣΤΗΛΩΝ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΟΗΣ



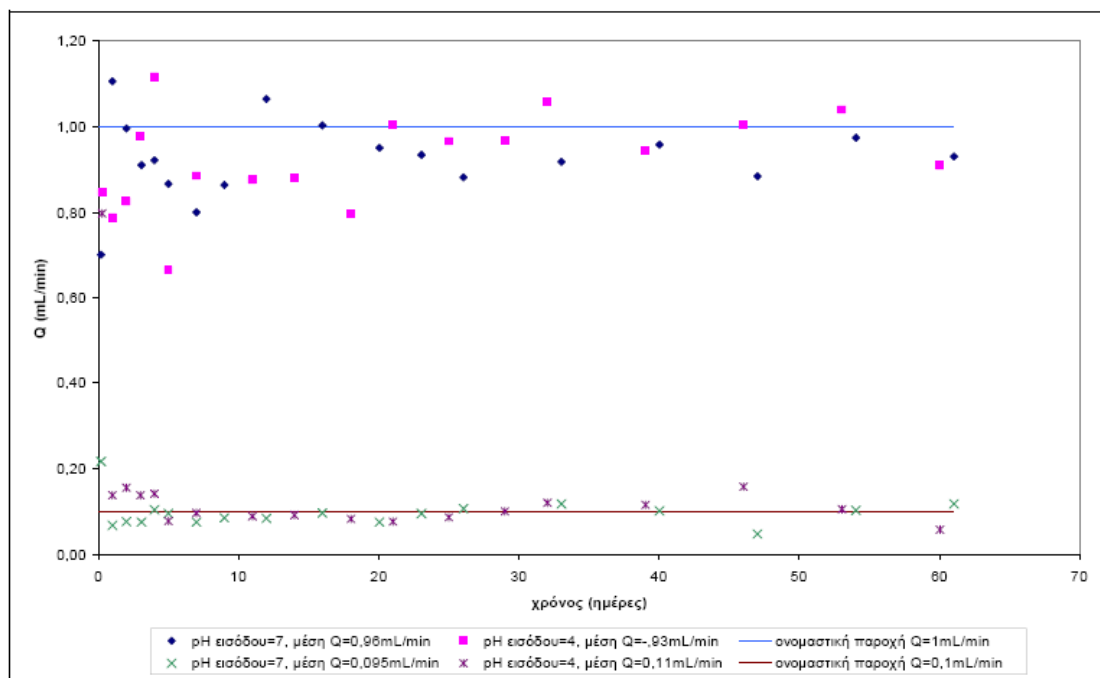
**Εικόνα 34:** Πειραματική διάταξη των στηλών συνεχούς ροής  
[Πηγή: Lackovic et al., 1996].

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής. Αρχικά προετοιμάζουμε 2 παρτίδες εκπλύματος, όγκου 20L η κάθε μία, συγκέντρωσης 0.1M

$\text{NaNO}_3$  , 0.02% αζίδιο νατρίου. Για την απελευθέρωση του οξυγόνου το διάλυμα καθαρίζεται με αέριο άζωτο επί 45 λεπτά προτού χρησιμοποιηθεί. Κατά την διάρκεια του καθαρισμού προσαρμόζουμε το pH της μίας παρτίδας στο 4 και της άλλης στο 7 προσθέτωντας 0.1M  $\text{HNO}_3$  και 0.1M  $\text{NaOH}$  αντίστοιχα. Το καθαρισμένο από οξυγόνο έκπλυμα μεταφέρεται σε ένα σάκο Tedlar μέσω περισταλτικής αντλίας για να αποφευχθεί η είσοδος οξυγόνου. Στην συνέχεια προετοιμάζουμε ένα σει 6 στηλών για την κάθε παρτίδα. Δια μέσου των τριών πρώτων στηλών ρέει έκπλυμα ονομαστικής παροχής 0.1ml/min ενώ στις άλλες τρεις 1.0ml/min (το πείραμα διενεργείται εις τριπλούν). Πριν την έναρξη της ροής το πάνω μέρος κάθε στήλης γεμίζεται έως βάθους 40mm με γυάλινες χάντρες διαμέτρου ~4mm. Για την συγκράτησή τους τοποθετείται ένα λεπτό στρώμα υαλοβάμβακα. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται και στον πάτο της στήλης. Οι γυάλινες χάντρες λειτουργούν ως αδρανές υλικό στήριξης του εδαφικού υλικού ενώ ο υαλοβάμβακας εμποδίζει τους εδαφικούς κόκκους να διαφύγουν. Προκειμένου να αποφευχθεί η είσοδος αέρα, η στήλη αρχικά γεμίζεται μερικώς με ένα καθαρισμένο από οξυγόνο έκπλυμα. Στη συνέχεια διοχετεύονται προσεκτικά 500gr εδαφικού υλικού, πάντα χωρίς να ξεπεραστεί η στάθμη του υγρού. Χτυπάμε ελαφρώς την στήλη για να κατακαθίσουν οι κόκκοι και στην συνέχεια πιέζουμε το εδαφικό υλικό με την βοήθεια μίας μεταλλικής βέργας προσπαθώντας να επιτύχουμε ομοιογένεια και σφικτό πακετάρισμα. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή ώστε να αποφευχθεί η είσοδος ατμοσφαιρικού αέρα στο εσωτερικό των στηλών. Όταν όλες οι στήλες είναι έτοιμες, το έκπλυμα ρέει από τον σάκο Tedlar ο οποίος είναι τοποθετημένος 3 πόδια πάνω από το άνω όριο του εδαφικού υλικού, για να τις διαπεράσει. Η ροή από τον σάκο Tedlar προς τις στήλες γίνεται δια μέσου ενός σωλήνα Tygon. Η ροή γίνεται με την βοήθεια της βαρύτητας και η παροχή ρυθμίζεται με βαλβίδες τοποθετημένες στο κάτω μέρος των στηλών. Οι παροχές παρακολουθούνται και ρυθμίζονται αν χρειαστεί δύο φορές την μέρα κατά την διάρκεια της πρώτης εβδομάδας και μία φορά από εκεί και πέρα. Οι ονομαστικές παροχές καθώς και οι πραγματικές παροχές που



μετρήθηκαν κατά την διάρκεια του πειράματος φαίνονται στο γράφημα 14. Όλα τα πειράματα γίνονται σε θερμοκρασία 20-25°C. Το εκχύλισμα συλλέγεται καθημερινά και μετράται η πραγματική ροή. Τα εκχυλίσματα υψηλής και χαμηλής ροής συλλέγονται σε φιάλες των 2 lt και 250 ml αντίστοιχα. Χονδρικά 18-20 δείγματα των 100 ml το καθένα συλλέγονται από τα αποστάγματα σε διάφορα χρονικά διαστήματα κατά την διάρκεια των οκτώ εβδομάδων που διαρκεί το πείραμα. Σε κάθε δείγμα μετράμε το pH και προβαίνουμε σε αναλύσεις των μετάλλων που μας ενδιαφέρουν. Ο όγκος των πόρων για το site-3 για 500gr εδάφους υπολογίστηκε ίσος με 100ml.



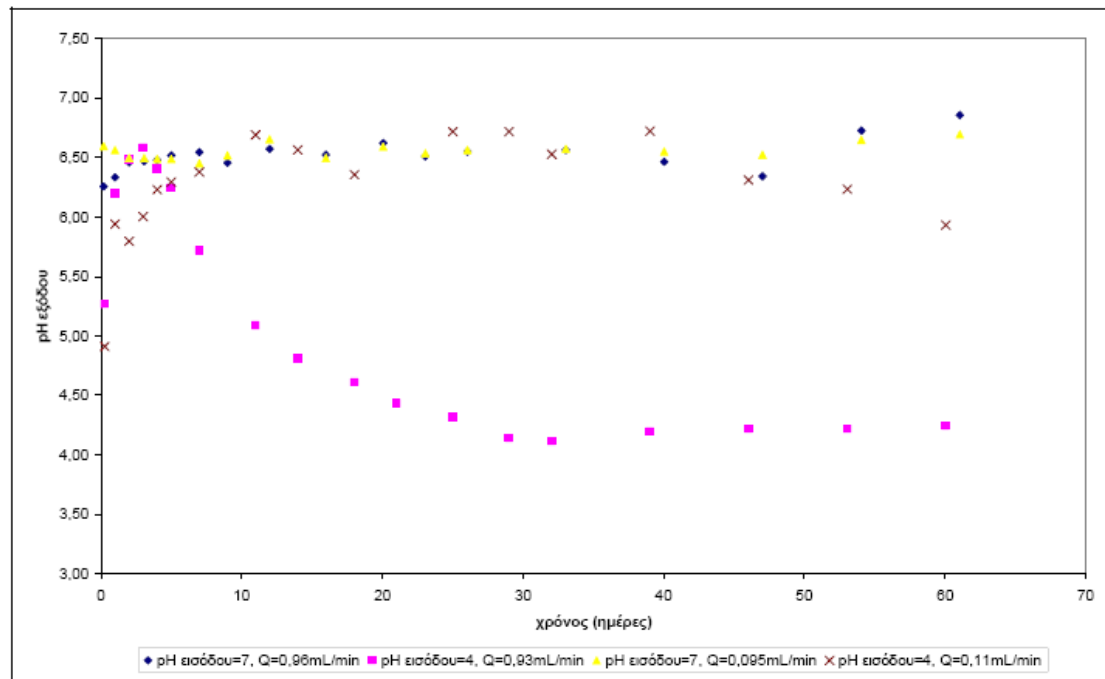
**Γράφημα 14: Τυπικές τιμές παροχής στις στήλες κατά την διάρκεια του πειράματος[Πηγή: Lackovic et al., 1996] .**

Το pH της εκροής εξαρτώταν από το pH της εισροής και την ικανότητα του εδάφους να εξουδετερώνει το οξύ που διηθούνταν μέσα από αυτό. Σε γενικές γραμμές οι στήλες με pH εισόδου ίσο με 7 έδιναν pH εκροής κοντά στο εδαφικό pH ( 6.62 για το site-3)  $\pm 1.0$  στην αρχή και πλησίαζαν το 7 προς το τέλος του πειράματος. Η πιο όξινη τιμή εκροής

ήταν αυτή του πρώτου δείγματος (αρχή έκπλυσης). Το όξινο pH απέφερε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων λόγω αύξησης της διαλυτοποίησής τους. Αυτό οφείλεται και σε απότομη απελευθέρωση των εύκολα ανταλλάξιμων ιόντων λόγω της ξαφνικής έκπλυσης του εδαφικού υλικού. Οι στήλες με pH=4 αρχικά έδιναν εκροή με pH κοντινό σε αυτό του εδάφους (για το site-3) λόγω της ικανότητας του εδάφους να εξουδετερώνει μέρος της όξινης εισροής. Το μέγιστο pH επιτυγχάνετο στα πρώτα 8 λίτρα εισροής. Στην συνέχεια και καθώς η ικανότητα εξουδετέρωσης του εδάφους εξασθενούσε, το pH άρχισε να μειώνεται. Η εξασθένιση αυτή είναι πολύ μικρότερη στις στήλες με ονομαστική παροχή 0.1ml/min και για τα δύο pH εισροής (Γράφημα 15). Η μείωση του pH με την σειρά της προκαλούσε αύξηση στη διαλυτότητα των μετάλλων. Οι μέγιστες τιμές του pH εκροής για pH εισροής 4, για το site-3 και για κάθε ονομαστική παροχή δίδονται στον πίνακα 15.

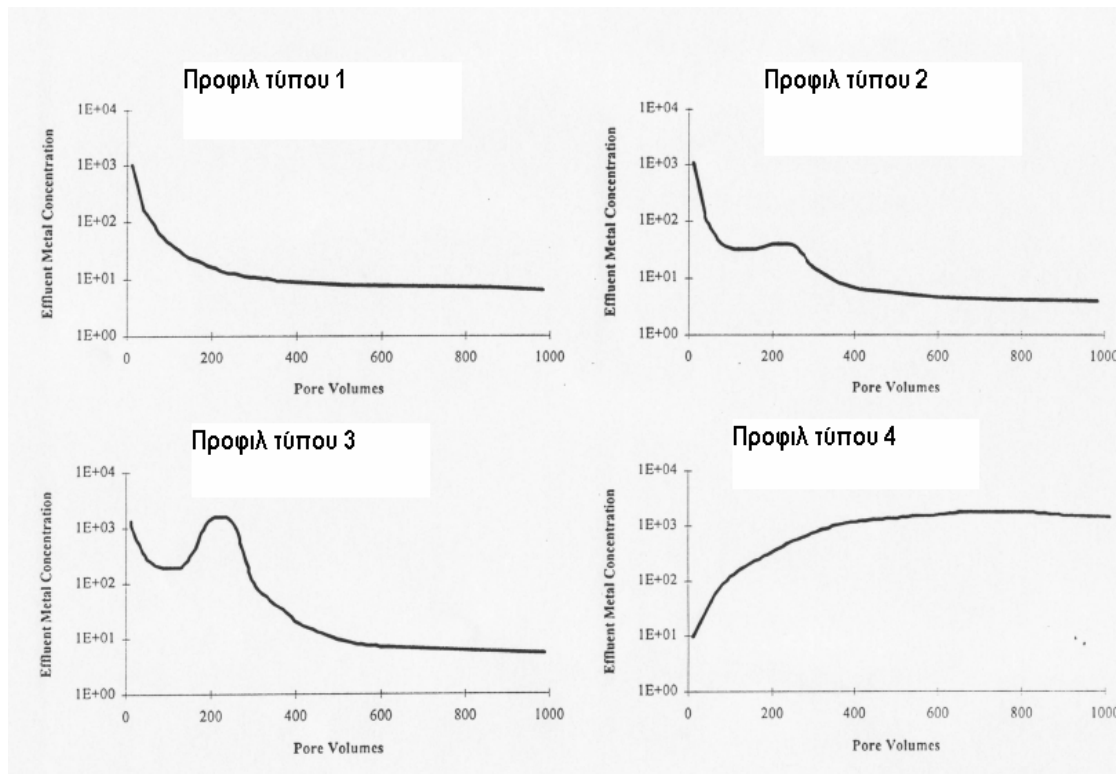
| <b>Maximum Effluent pH<br/>for High Flowrate</b> | <b>Maximum Effluent pH<br/>for Low Flowrate</b> |
|--|---|
| 6.6  | 6.7   |

**Πίνακας 15: Μέγιστες τιμές του pH εκροής για pH εισροής 4 (site-3) [Πηγή: Lackovic et al., 1996].**



**Γράφημα 15:Επίδραση του χρόνου στο pH της εκροής (site-3)[Πηγή: Lackovic et al., 1996].**

Το προφίλ συγκέντρωσης του χαλκού διαφέρει σε σχήμα και μέγεθος ανάλογα με την παροχή και το pH εισροής. Η μελέτη του CT D.E.P αφορούσε την εκχύλιση 17 μετάλλων και κατά την ανάλυση των στοιχείων εξήχθησαν 4 διαφορετικά προφίλ συγκεντρώσεως μετάλλου ως συνάρτηση του όγκου εκπλύματος. Τα προφίλ αυτά δίδονται στο γράφημα 16.



**Γράφημα 16:** Τυπικά προφίλ συγκεντρώσεως μετάλλου στην έξοδο ως συνάρτηση του όγκου εκπλύματος [Πηγή: Lackovic et al., 1996].

Όλα τα μέταλλα είχαν προφίλ συγκέντρωσης τύπου 1 στις στήλες με pH εισόδου ίσο με 7. Το προφίλ αυτό ξεκινάει με ένα αρχικό μέγιστο συγκέντρωσης μετάλλου το οποίο εξαρτάται από την ολική συγκέντρωση μετάλλου στο έδαφος, το pH και τον ρυθμό εκχύλισης του μετάλλου από το έδαφος. Οι πρώτοι δύο παράγοντες είναι γνωστοί και επομένως ο τρίτος μπορεί να υπολογιστεί. Παρόλα αυτά οι συσχετισμοί μεταξύ των τριών αυτών παραγόντων είναι περίπλοκοι και απαιτούν περαιτέρω μελέτη και μοντελοποίηση για να γίνουν. Μετά το αρχικό μέγιστο η συγκέντρωση μετάλλου μειώνεται συνεχώς καθώς υπάρχει όλο και λιγότερη διαθέσιμη εκχυλίσιμη ποσότητα. Το προφίλ του τύπου 3 είναι αντιπροσωπευτικό των περισσότερων μετάλλων στις στήλες με pH εισόδου ίσο με 4. Το προφίλ τύπου 3 διαφέρει με το τύπου 1 στο ότι εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ικανότητα εξουδετέρωσης του εδάφους. Το προφίλ εμφανίζει ένα τοπικό μέγιστο και η καμπύλη φθίνει μέχρι ενός τοπικού ελαχίστου. Αυτό συμβαίνει λόγω ταυτόχρονης αύξησης του pH

λόγω της εξουδετέρωσης του οξέως από το έδαφος. Η εξασθένιση της ικανότητας εξουδετέρωσης του εδάφους έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του pH και η καμπύλη αρχίζει να αυξάνει μέχρι ενός δεύτερου μεγίστου. Τέλος η μείωση της διαθέσιμης εκχυλίσιμης ποσότητας μετάλλου φέρει μία μη αναστρέψιμη συνεχή μείωση της συγκέντρωσης του στην έξοδο.

Το προφίλ του τύπου 3 είναι ένας συνδυασμός των προφίλ 1 και 3. Η διαφορά στο προφίλ 2 και 3 είναι το μέγεθος του δεύτερου μεγίστου το οποίο είναι πολύ μικρότερο στο προφίλ 2. Η διαφορά ανάμεσα στα προφίλ 1 και 2 είναι ακόμα μικρότερη ώστε πολλές φορές να είναι δύσκολο να διακρίνουμε αν οφείλεται σε πειραματικά σφάλματα.

Το προφίλ τύπου 4 διαφέρει από τα άλλα στο ότι οι αλλαγές του pH δεν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την συγκέντρωση. Το προφίλ αυτό συναντάται μόνο σε στήλες με pH εξόδου ίσο με 4. Σε γενικές γραμμές η συγκέντρωση αυξάνει καθώς το pH μειώνεται.

Σε γενικές γραμμές οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τον ρυθμό απελευθέρωσης του μετάλλου από το έδαφος και κατά συνέπεια τα προφίλ συγκέντρωσης είναι οι εξής:

1. Η ολική συγκέντρωση μετάλλου στο έδαφος.
2. Το pH του υγρού έκπλυσης.
3. Το κλάσμα του χαλαρά δεσμευμένου ή εύκολα ανταλλάξιμου μετάλλου στο έδαφος.
4. Η ικανότητα εξουδετέρωσης του εδάφους.

Επικεντρώνοντας στο site-3 και στον χαλκό το οποίο είναι το μέταλλο το οποίο μελετάει αυτή η διπλωματική εργασία έχουμε να τονίσουμε ότι η συγκέντρωση του χαλκού στις στήλες με pH εισόδου ίσο με 7 ήταν τύπου 1 όπως συνέβη και με όλα τα υπόλοιπα μέταλλα. Αυτό συνέβη διότι η διαφορά ανάμεσα στο pH του εδάφους και το pH εισόδου είναι ασήμαντη οπότε η ικανότητα εξουδετέρωσης του εδάφους δεν είναι παράγοντας ο οποίος επηρεάζει άμεσα το σχήμα του προφίλ συγκέντρωσης. Οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν το προφίλ είναι η ολική συγκέντρωση του χαλκού στο έδαφος και το ανταλλάξιμο κλάσμα

εδάφους οι οποίοι υπολογίστηκαν κατά τον χημικό χαρακτηρισμό του εδάφους. Υπολογίστηκε στις ότι στήλες με pH ίσο με 7 και παροχή ίση με 1ml/min εκχυλίστηκε το 2,3% του συνολικού χαλκού για το site-3 και για κατακρήμνιση 75.4 ετών (πίνακας 16). Το γεγονός αυτό κατατάσσει τον χαλκό σαν ένα μέταλλο μέσης κινητικότητας συγκρινόμενο με τα υπόλοιπα μέταλλα μελέτης σε αυτήν την περιοχή pH. Στις στήλες με pH ίσο με 4 το προφίλ της συγκέντρωσης του χαλκού είναι τύπου 3. Στο γεγονός αυτό παίζουν ρόλο το pH του εδάφους που είναι μεγάλο, η υψηλή ολική συγκέντρωση του χαλκού καθώς και η υψηλή ικανότητα του εδάφους να εξουδετερώνει την όξινη εισροή. Η μορφή της καμπύλης 3 έχει ήδη εξηγηθεί. Το ποσοστό του χαλκού που απομακρύνθηκε στις στήλες με pH ίσο με 4 και ροή ίση με 1ml/min μετρήθηκε με την μέθοδο HF Digestion και βρέθηκε ίσο με 55.9% του συνολικού για 72.2 έτη κατακρίμνισης (πίνακας 17). Και πάλι ο χαλκός κατατάσσεται σαν μέταλλο μέσης κινητικότητας σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μέταλλα που μελετήθηκαν σε αυτήν την περιοχή του pH.

| <b>Μέταλλο</b>                     | <b>Ποσοστό (%)</b> |
|------------------------------------|--------------------|
| Κάδμιο                             | 19,4               |
| Χρώμιο                             | 2,2                |
| Χαλκός                             | 2,3                |
| Νικέλιο                            | 29,0               |
| Ψευδάργυρος                        | 11,2               |
| <b>Ισοδύναμα έτη κατακρήμνισης</b> | <b>75,4</b>        |

**Πίνακας 16: Ποσοστό έκπλυσης των μετάλλων σε εισόδου 7 και ονομαστική παροχή 1.0ml/min. [Πηγή: Lackovic et al., 1996]**

| <b>Μέταλλο</b>                     | <b>Ποσοστό (%)</b> |
|------------------------------------|--------------------|
| Κάδμιο                             | 103,0              |
| Χρώμιο                             | 3,7                |
| Χαλκός                             | 55,9               |
| Νικέλιο                            | 73,0               |
| Ψευδάργυρος                        | 95,2               |
| <b>Ισοδύναμα έτη κατακρήμνισης</b> | <b>72,2</b>        |

**Πίνακας 17: Ποσοστό έκπλυσης των μετάλλων σε pH εισόδου 4 και ονομαστική παροχή 1.0ml/min. [Πηγή: Lackovic et al., 1996]**

Επίσης έγινε μία εκτίμηση του ελάχιστου χρόνου που απαιτείται για την εκχύλιση του 100% του μετάλλου από το έδαφος. Η εκτίμηση βασίστηκε στον ρυθμό μεταφοράς μάζας των μετάλλων για τις τελευταίες 30 μέρες του πειράματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως θα χρειαζόταν 261 έτη όξινης κατακρήμνισης (pH =4...χείριστο σενάριο) για να απομακρυνθεί πλήρως ο χαλκός από το site-3 (πίνακας 12). Ο πραγματικός χρόνος είναι ακόμα μεγαλύτερος αφού το έδαφος θα εξουδετέρωνε το κατακρήμνισμα πριν αυτό φτάσει στην ζώνη ρύπανσης και επειδή ο ρυθμός μεταφοράς μάζας μειώνεται συνεχώς.

| <b>Μέταλλο</b> | <b>Έτη</b> |
|----------------|------------|
| Κάδμιο         | 72         |
| Χρώμιο         | 2496       |
| Χαλκός         | 261        |
| Νικέλιο        | 265        |
| Ψευδάργυρος    | 133        |

**Πίνακας 18:** Ισοδύναμα έτη κατακρήμνισης σε pH 4 για την απομάκρυνση του 100% των μετάλλων από τις στήλες. [Πηγή: Lackovic et al., 1996].



## **8 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ.**

### **8.1 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ BATCH ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΤΟ MINEQL+.**

#### **8.1.1 Εισαγωγικά**

Η μοντελοποίηση της τύχης και κινητικότητας του χαλκού στην κορεσμένη ζώνη θα γίνει με την χρησιμοποίηση του υπολογιστικού προγράμματος MINEQL+. Υπενθυμίζουμε ότι προκειμένου να αξιολογηθεί ο βαθμός ρύπανσης της κορεσμένης ζώνης και η πιθανότητα το ρυπασμένο έδαφος να αποτελέσει δευτερογενή πηγή ρύπανσης του υδροφορέα διενεργήθηκαν από τους Lacovic et al. πειράματα τύπου batch. Τα batch πειράματα διενεργήθηκαν σε 4 διαφορετικά pH (3, 4.5, 5 και 7) και σε 2 διαφορετικούς λόγους εδάφους/περιεχόμενου νερού [soil to solution ratio (v/w%) 2% και 10%]. Επίσης το διάλυμα περιείχε  $\text{NaNO}_3$  0.1M. Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης θα συγκριθούν με τα πειραματικά δεδομένα. Η πειραματική διαδικασία λήψης των δεδομένων περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 7. Στόχος της μοντελοποίησης είναι ο εντοπισμός των κυρίαρχων ειδών του χαλκού σε διαφορετικά pH, η αποτίμηση του μεγέθους της ρύπανσης στην κορεσμένη ζώνη, και η στατιστική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

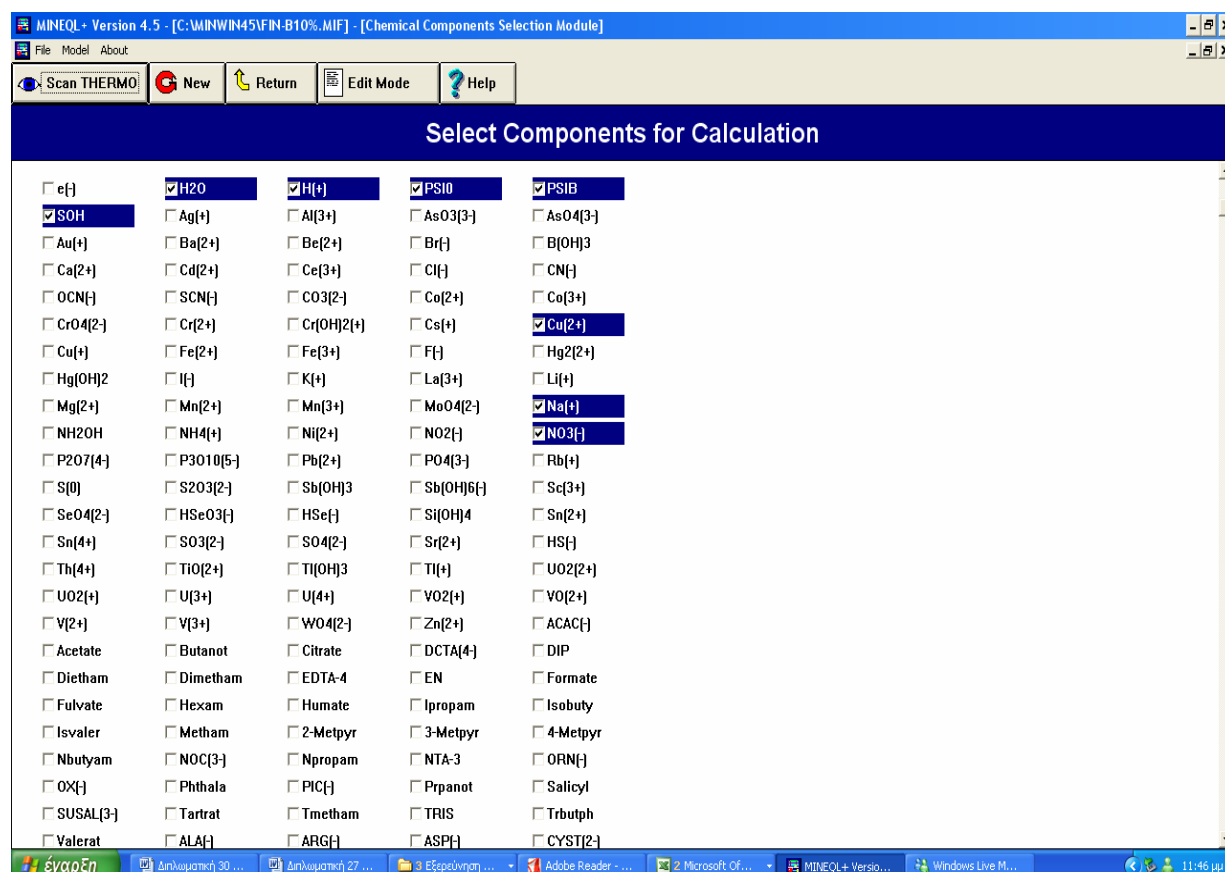
Κατά την μοντελοποίηση στο MINEQL+ ακολουθήθηκε η διαδικασία 5 βημάτων που περιγράφεται στο κεφάλαιο 5. Αρχικά επιλέγεται για μοντελοποίηση η περίπτωση αναλογίας εδάφους-διαλύματος 10% (w/V).

#### **8.1.2 Επιλογή χημικών συστατικών**

Τα συστατικά του συστήματός μας είναι τα εξής:

- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , τα οξείδια του σιδήρου (SOH), η εδαφική οργανική ύλη (ROH),  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  και τα PSIO και PSIB.

Τα PSIO και PSIB αναφέρονται στην έκφραση coulombic term του Triple Layer Model (βλέπε παράγραφο 5.1.2.2). Η επιλογή των συστατικών φαίνεται στην εικόνα 35.



**Εικόνα 35: Επιλογή των συστατικών στο λογισμικό περιβάλλον του MINEQL+ (Select Component tool).**

Θα πρέπει να αναφερθεί πως το συστατικό ROH δεν υπάρχει στην θερμοδυναμική βάση του MINEQL+ και για αυτό δημιουργήθηκε από εμάς.

### 8.1.3 Δημιουργία χημικών ειδών

Το επόμενο βήμα στην μοντελοποίηση είναι η σάρωση της θερμοδυναμικής βάσης δεδομένων του MINEQL+. Οι πληροφορίες που προκύπτουν οργανώνονται σε ένα πίνακα Tableau. Η θερμοδυναμική βάση δεδομένων του MINEQL+ δεν διαθέτει θερμοδυναμικά δεδομένα για όλα τα συστατικά τα οποία εμπεριέχονται στην λίστα του προγράμματος. Στην περίπτωση μας το πρόγραμμα δεν διαθέτει θερμοδυναμικά δεδομένα που αφορούν το συστατικό SOH. Επίσης το MINEQL+ δεν διαθέτει θερμοδυναμικά δεδομένα για οποιοδήποτε συστατικό έχει δημιουργηθεί από τον χρήστη κατά το βήμα 1 της μοντελοποίησης (επιλογή συστατικών). Υπενθυμίζουμε πως το συστατικό ROH δημιουργήθηκε από εμάς. Επομένως θα πρέπει ο χρήστης να εισάγει με μορφή Tableau όλες τις αντιδράσεις που εμπεριέχουν τα συστατικά SOH και ROH καθώς και τις σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων (logK).

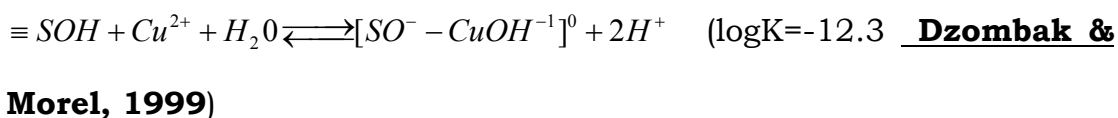
Οι αντιδράσεις οι οποίες εισάγαμε είναι οι εξής:

### ***Αντιδράσεις στην επιφάνεια οξειδίων***

- **Αντιδράσεις επιφανειακής οξύτητας**

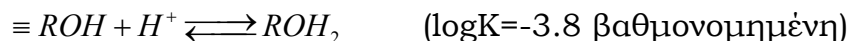


- **Αντιδράσεις προσρόφησης κατιόντων**



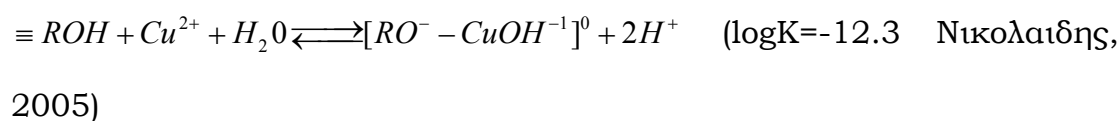
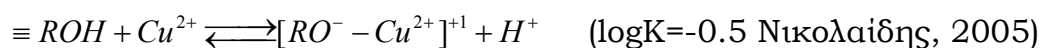
### **Αντιδράσεις στην οργανική ύλη του εδάφους**

- Αντιδράσεις επιφανειακής οξύτητας



**Παρατήρηση:** Κατά την μοντελοποίηση αρχικά είχε δοθεί η τιμή  $\log K = -4.5$ . Τελικά η βαθμονόμηση έδωσε τελικό αποτέλεσμα  $\log K = -3.8$ . Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί απόλυτα με τα αποτελέσματα της τιτλοδότησης του εδάφους τα οποία φαίνονται στο γράφημα 12. Βλέπουμε πως η καμπύλη έχει σημείο καμπής στην τιμή pH ίση με 3.8.

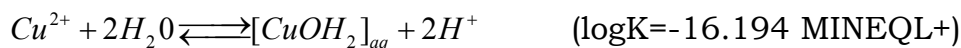
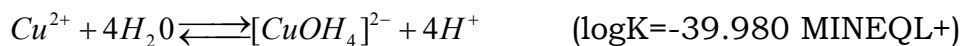
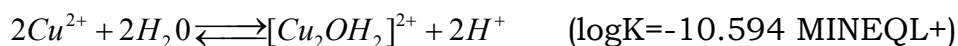
- Αντιδράσεις προσρόφησης κατιόντων



Η βαθμονόμηση είναι μία διαδικασία κατά την οποία ο χρήστης εισάγει δικές του τιμές σε μία προσπάθεια να προσαρμόσει την καμπύλη του μοντέλου ώστε να επαληθεύει τα εργαστηριακά αποτελέσματα. Υπενθυμίζουμε τα τρία επίπεδα στα οποία βασίζεται η μοντελοποίηση, τα οποία περιγράφονται στην παράγραφο 5.2.2 (Schecher and McAvoy, 1992). Το τρίτο επίπεδο μοντελοποίησης αναφέρεται σε αυτήν ακριβώς την διαδικασία.

Επίσης η θερμοδυναμική βάση εξάγει οκτώ ακόμα υδατικές αντιδράσεις για τις οποίες το MINEQL+ διαθέτει τις σταθερές ισορροπίας  $\log K$ . Οι αντιδράσεις είναι οι εξής:



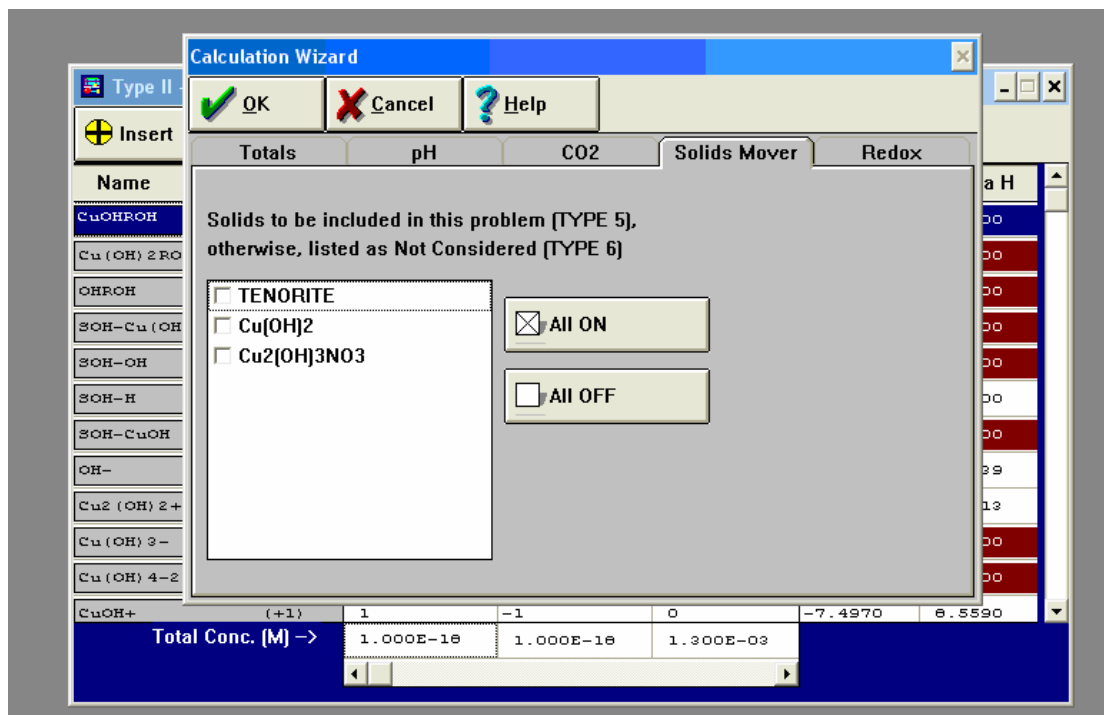


| Name               | H2O       | H(+)      | PSI0      | Log K    | Delta H |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|----------|---------|
| CuOHROH (+1)       | 0         | -1        | 0         | -0.50000 | 0.0000  |
| Cu(OH)2ROH         | 1         | -2        | 0         | -12.300  | 0.0000  |
| OHROH (-1)         | 0         | -1        | 0         | -3.8000  | 0.0000  |
| SOH-Cu(OH)2        | 1         | -2        | -1        | -12.300  | 0.0000  |
| SOH-OH (-1)        | 0         | -1        | -1        | -8.9300  | 0.0000  |
| SOH-H (+1)         | 0         | 1         | 1         | 7.2900   | -6.0000 |
| SOH-CuOH (+1)      | 0         | -1        | -1        | 1.3000   | 0.0000  |
| OH- (-1)           | 1         | -1        | 0         | -13.997  | 13.339  |
| Cu2(OH)2+2 (+2)    | 2         | -2        | 0         | -10.594  | 18.313  |
| Cu(OH)3- (-1)      | 3         | -3        | 0         | -26.879  | 0.0000  |
| Cu(OH)4-2 (-2)     | 4         | -4        | 0         | -39.980  | 0.0000  |
| CuOH+ (+1)         | 1         | -1        | 0         | -7.4970  | 8.5590  |
| Total Conc. [M] -> | 1.000E-16 | 1.000E-16 | 1.300E-03 |          |         |

**Εικόνα 36:** Ο πίνακας Tableau που δημιουργήθηκε από το MINEQL+ μετά την σάρωση των θερμοδυναμικών δεδομένων.

Επίσης το πρόγραμμα εμφανίζει την δημιουργία τριών στερεών μορφών του χαλκού οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία ειδών V (διαλυμένα στερεά). Τα στερεά αυτά είναι ο Τενορίτης, το  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  και το  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ . Εμείς δεν θέλουμε να συμπεριληφθούν στους

αριθμητικούς υπολογισμούς του MINEQL+ και για αυτό τον λόγο τα μετατρέπουμε σε είδη τύπου VI με την βοήθεια του Solids Mover (εικόνα 37).



**Εικόνα 37: Ο Solids Mover του MINEQL+.**

#### **8.1.4 Καθορισμός ολικών συγκεντρώσεων για κάθε συστατικό ξεχωριστά.**

##### **8.1.4.1 Περίπτωση αναλογίας εδάφους-διαλύματος 10%(w/V).**

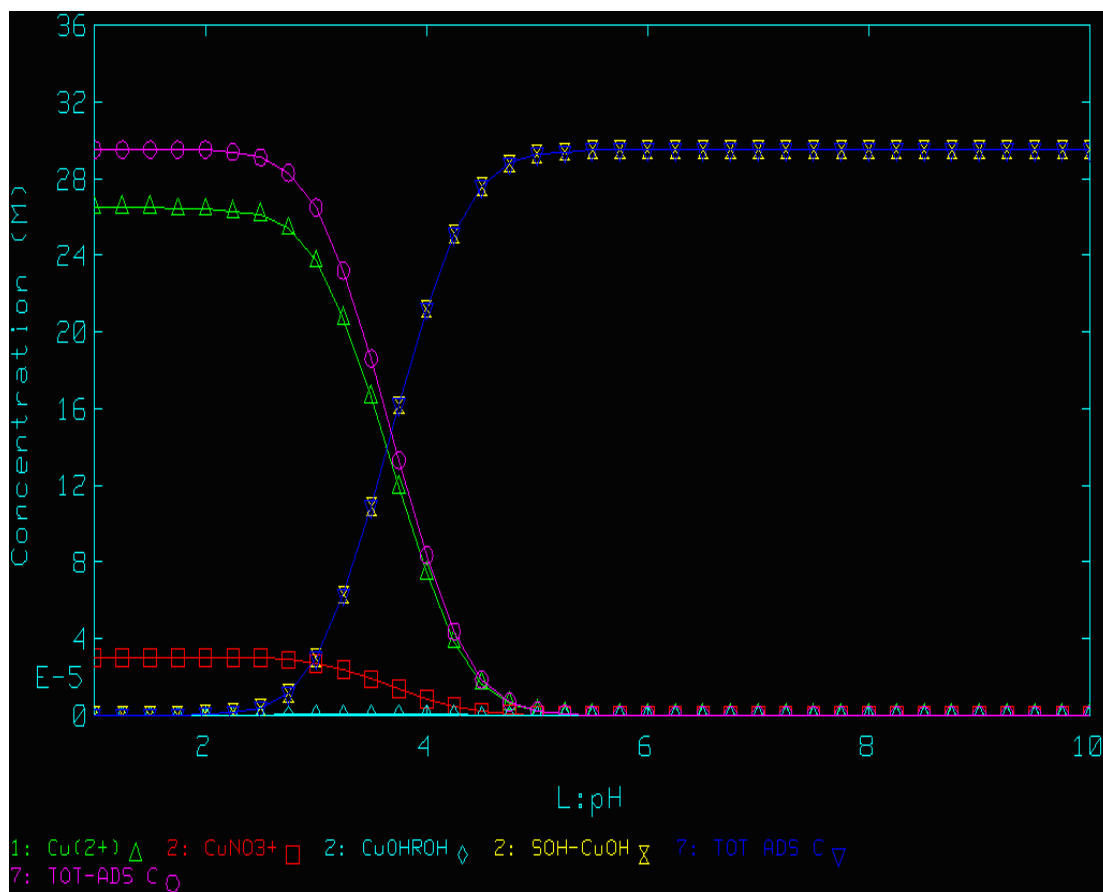
Η δήλωση των αρχικών συγκεντρώσεων γίνεται μέσω του λογισμικού περιβάλλοντος Calculation Wizard. Η αρχική συγκέντρωση του χαλκού βαθμονομήθηκε λαμβάνοντας υπ' όψη τα εξής:

- 1.) Σύμφωνα με την EPRI το γράφημα pH-προσοροφημένης συγκέντρωσης χαλκού εμφανίζει σημείο αιχμής και η προσρόφηση αυξάνει από 0 σε 100% μέσα σε 2 μονάδες pH.

Το εύρος pH εντός του οποίου συμβαίνει το φαινόμενο είναι μεταξύ 3 και 6. Άρα μπορούμε να θεωρήσουμε πως σχεδόν όλος ο μη-υπολλειματικός (non-residual) χαλκός θα βρίσκεται σε υδατική μορφή για  $\text{pH} \leq 3$  (όξινο περιβάλλον). Την παραπάνω υπόθεση επιβεβαιώνει το γράφημα 17. Στο γράφημα φαίνεται καθαρά ότι το προσροφημένο είδος του χαλκού το οποίο κυριαρχεί στο σύστημά μας είναι το  $[\text{SO}^- - \text{Cu}^{2+}]^{+1}$ . Ο  $[\text{SO}^- - \text{Cu}^{2+}]^{+1}$  αρχίζει να εμφανίζεται στο σύστημά μας σε  $\text{pH}=3$  και από το σημείο εκείνο η συγκέντρωσή του αυξάνει κατακόρυφα με την αύξηση του pH. Για  $\text{pH} \leq 3$  κυριαρχούν τα υδατικά είδη του χαλκού  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{CuNO}_3^{-1}$  και καθώς η καμπύλη σταθεροποιείται θεωρούμε πως όλος ο χαλκός που δύναται να εκροφηθεί βρίσκεται σε υδατική μορφή.

Επομένως, η βαθμονομημένη ολική συγκέντρωση του χαλκού δεν θα πρέπει είναι μικρότερη από την τιμή  $2.82 \times 10^{-4} \pm 4.45 \times 10^{-5}$  (επίπεδο εμπιστοσύνης 95%) ( $\text{mol/l}$ ) η οποία είναι η μετρημένη πειραματική τιμή της συγκέντρωσης του χαλκού από τους Lackovic et al. σε pH ίσο με 3 .

- 2.) Η ολική συγκέντρωση του χαλκού κατά την βαθμονόμηση δεν θα πρέπει να υπερβαίνει την τιμή  $6.23 \times 10^{-4}$  ( $\text{mol/l}$ ) η οποία είναι η ολική συγκέντρωση του χαλκού σύμφωνα με την HF Digestion Method.



**Γράφημα 17:** Οι συγκεντρώσεις των κυρίαρχων ειδών στο διάλυμα σε συνάρτηση με το pH.

Κατά την βαθμονόμηση καταλήξαμε σε ολική συγκέντρωση χαλκού  $[Cu]_{tot}=2.95e^{-4}$ . Η τιμή αυτή είναι απόλυτα αποδεκτή σύμφωνα με τα παραπάνω.

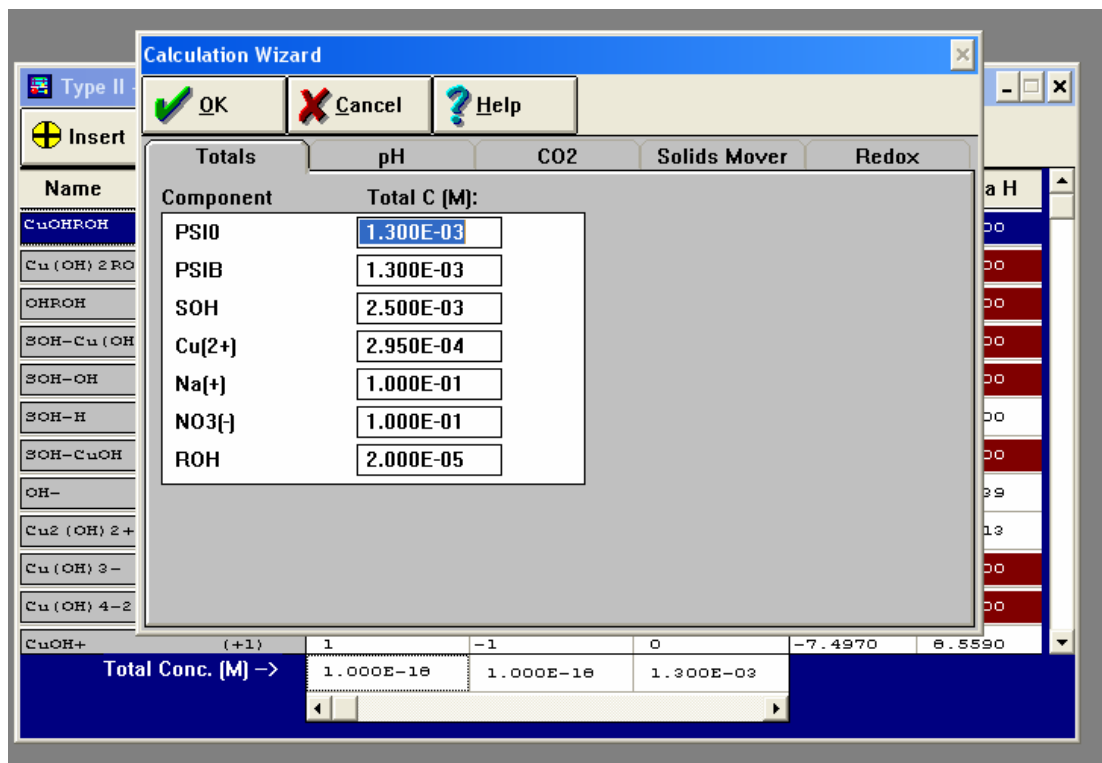
Οι ολικές συγκεντρώσεις  $[SOH]$  και  $[ROH]$  βαθμονομήθηκαν και υπολογίστηκαν ίσες με  $2.50e^{-3}$  (mol\lt) και  $2.00e^{-5}$  (mol\lt) αντίστοιχα. Δεν υπήρχαν βιβλιογραφικές αναφορές οι οποίες να αναφέρονται στις παραπάνω συγκεντρώσεις για το συγκεκριμένο έδαφος ώστε να γίνει σύγκριση.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων ( $NO_3$ ) και του  $Na^{+1}$  δόθηκαν ίσες με 0.1M αφού το διάλυμα περιείχε  $NaNO_3$  0.1M κατά την πειραματική διαδικασία.

Τέλος, οι συγκεντρώσεις των PSIO και PSIB βαθμονομήθηκαν και βρέθηκαν ίσες με  $1.3e^{-3}$ , τιμή εντός των αποδεκτών ορίων που προτείνουν οι Schecher και McAvoy.



Συνοπτικά οι ολικές συγκεντρώσεις των συστατικών που εισήχθησαν στο MINEQL+ ως μεταβλητές εισόδου εμφανίζονται στην εικόνα 38.

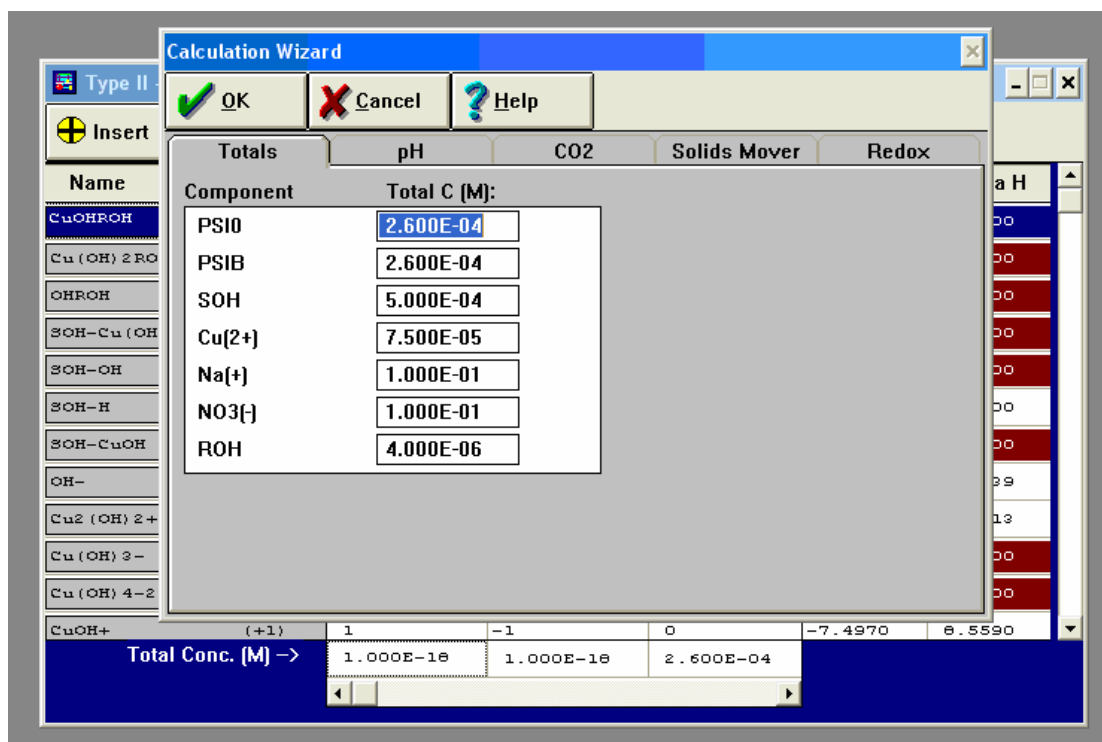


**Εικόνα 38:** Ολικές συγκεντρώσεις συστατικών που δηλώθηκαν κατά την μοντελοποίηση στο MINEQL+ για την περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 10%(w/V).

Κατά την μοντελοποίηση η προσαρμογή της καμπύλης πάνω στα πειραματικά δεδομένα έγινε πολύ εύκολα. Ενώ οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών μειώθηκαν στο ένα πέμπτο, η μόνη συγκέντρωση η οποία βαθμονομήθηκε ουσιαστικά ήταν αυτή του χαλκού, γεγονός το οποίο έκανε την βαθμονόμηση στην περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 2%(w/V) πολύ εύκολη. Λαμβάνοντας υπ' όψη τα παραπάνω, μπορούμε να υποθέσουμε ότι οι βαθμονομημένες παράμετροι που εισάγαμε κατά την μοντελοποίηση περιγράφουν ικανοποιητικά το σύστημά μας.

#### 8.1.4.2 Περίπτωση αναλογίας εδάφους-διαλύματος 2%(w/V).

Στην περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 2% (w/v) οι πειραματικές φιάλες περιέχουν το 1/5 του εδάφους ανά λίτρο διαλύματος σε σχέση με την περίπτωση 10%. Επομένως μειώσαμε στο 1/5 τις ολικές συγκεντρώσεις όλων των συστατικών εκτός των  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ , καθώς και του  $\text{Cu}^{2+}$ . Αφού η προσθήκη 0.1M  $\text{NaNO}_3$  παρέμεινε σταθερή αφήσαμε τις ολικές συγκεντρώσεις των ιόντων  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{Na}^+$  σταθερές και ίσες με 0.1M. Η συγκέντρωση του χαλκού βαθμονομήθηκε ξανά. Όπως και στην περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 10% (w/V) η ολική συγκέντρωση του χαλκού θα έπρεπε να είναι μεγαλύτερη ή ίση από  $7.37 \times 10^{-5}$  (mol/l) η οποία είναι η τιμή της συγκέντρωσης του εκροφημένου χαλκού σε pH ίσο με 3. Επίσης θα έπρεπε να είναι μικρότερη από την τιμή  $1.24 \times 10^{-4}$  (mol/l) η οποία είναι η συγκέντρωση του ολικού χαλκού σύμφωνα με την HF Digestion Method. Η τιμή που λάβαμε κατά την βαθμονόμηση είναι  $7.37 \times 10^{-5}$  (mol/l) και είναι απόλυτα αποδεκτή σύμφωνα με τα παραπάνω. Οι ολικές συγκεντρώσεις των συστατικών δίδονται συγκεντρωτικά στην εικόνα 39.



**Εικόνα 39:** Ολικές συγκεντρώσεις συστατικών που δηλώθηκαν κατά την μοντελοποίηση στο MINEQL+ για την περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 2%(w/V).

### 8.1.5 Υπολογισμός συγκεντρώσεων-Διαχείριση του Run Time Manager.

Το επόμενο βήμα στην μοντελοποίηση είναι η εκτέλεση της υπολογιστικής διαδικασίας από τον Run Time Manager. Όπως περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 5. Οι πρώτες ενέργειες είναι να καθορίσουμε την θερμοκρασία, την ιοντική ισχύ και το μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης τα οποία θα συμπεριληφθούν στην αριθμητική επίλυση του προβλήματος.

#### 8.1.5.1 Διορθώσεις στην θερμοκρασία.

Όπως έχουμε προαναφέρει στην υποενότητα 5.2.3.4.2, οι διορθώσεις θερμοκρασίας εξαρτώνται από δεδομένα ενθαλπίας για κάθε χημικό είδος. Η θερμοδυναμική βάση δεδομένων του MINEQL+ περιέχει τιμές ενθαλπίας για αρκετά χημικά είδη αλλά όχι για όλα. Αν ο χρήστης προβεί σε διορθώσεις θερμοκρασίας τα χημικά είδη για τα οποία δεν υπάρχουν δεδομένα ενθαλπίας θα διατηρήσουν σταθερά ισορροπίας στους 25°C (Στην περίπτωση μας τα είδη τα οποία προέρχονται από τα συστατικά ROH και SOH. Επομένως δεν είναι συνετό από τον χρήστη να προβαίνει σε διορθώσεις θερμοκρασίας όταν δεν διαθέτει δεδομένα ενθαλπίας. Για αυτόν τον λόγο ορίστηκε ως θερμοκρασία του συστήματός μας οι 25°C.

#### **8.1.5.2 Διορθώσεις στην ιοντική ισχύ.**

Οι επιλογές που έχει ο χρήστης στον Run Time Manager είναι εξής:

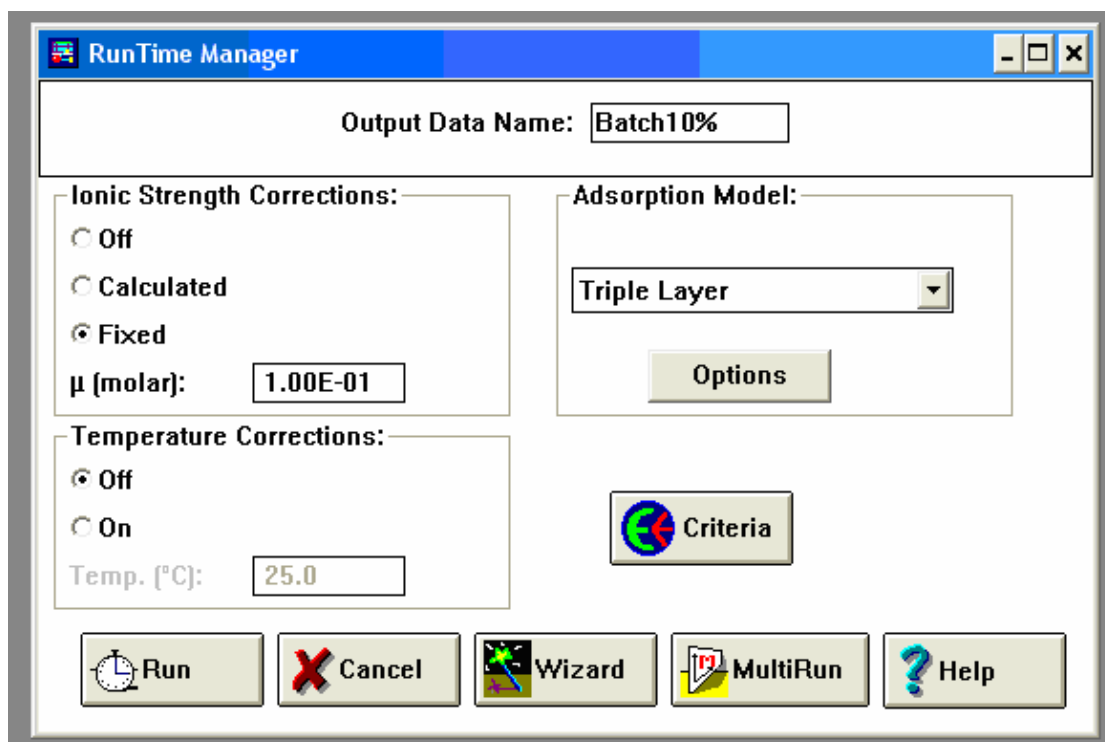
- Η λειτουργία είναι απενεργοποιημένη.
- Οι διορθώσεις γίνονται από το πρόγραμμα και βασίζονται στις συγκεντρώσεις συγκεκριμένων χημικών ειδών.
- Οι διορθώσεις γίνονται από το πρόγραμμα και η ιοντική ισχύς δίδεται από τον χρήστη.

Στην περίπτωση μας η ιοντική ισχύς του διαλύματος παραμένει σταθερή και λόγω της Batch φύσης του πειράματος έχει οριστεί στην τιμή 0.1M.

#### **8.1.5.3 Επιλογή μοντέλου επιφανειακής μοντελοποίησης.**

Το γεωχημικό μοντέλο HM-1D το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία για την μοντελοποίηση της ακόρεστης ζώνης διαθέτει ενσωματωμένο το μοντέλο επιφανειακής μοντελοποίησης Triple Layer Model. Επομένως το ίδιο μοντέλο θα χρησιμοποιήσουμε και για την

μοντελοποίηση με το MINEQL+, έτσι ώστε η σύγκριση των αποτελεσμάτων να στηριχθεί σε μία κοινή εννοιολογική βάση.



**Εικόνα 40: Διορθώσεις ιοντικής ισχύος ,θερμοκρασίας και επιλογή επιφανειακού μοντέλου συμπλοκοποίησης στον Run Time Manger του MINEQL+).**

Το MINEQL+ απαιτεί την δήλωση ορισμένων παραμέτρων οι οποίες θα πρέπει να συνοδεύουν την επιλογή του μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Οι παράμετροι είναι η μέση ειδική επιφάνεια των εδαφικών κόκκων (surface area), η εδαφική συγκέντρωση (solids concentration), η χωρητικότητα μεταξύ των στοιβάδων 0 και b (C1), η χωρητικότητα μεταξύ των στοιβάδων b και d (C2).

Η ειδική επιφάνεια του εδάφους βαθμονομήθηκε και βρέθηκε ίση με 2.7 (m<sup>2</sup>/gr-soil). Η εδαφική συγκέντρωση έχει μετρηθεί πειραματικά και είναι ίση με 95.6 gr/lit για την περίπτωση αναλογίας εδάφους 10% (w/V). Η αντίστοιχη συγκέντρωση στην περίπτωση 2% είναι ίση με 20.0 gr/lit. Οι χωρητικότητες C1 και C2 βαθμονομήθηκαν και βρέθηκαν ίσες με 7.51 (F/m<sup>2</sup>) και 2 (F/m<sup>2</sup>) αντίστοιχα (εικόνα 41).

**Surface Adsorption Modeling Parameters**

MODEL: Triple Layer

Surface Area [m2/g]: 2.70

Solids Conc. [g/l]: 95.6

Capacitance:

C1 [F/m2]: 7.51E+00

C2 [F/m2]: 2.00E+00

Check List:

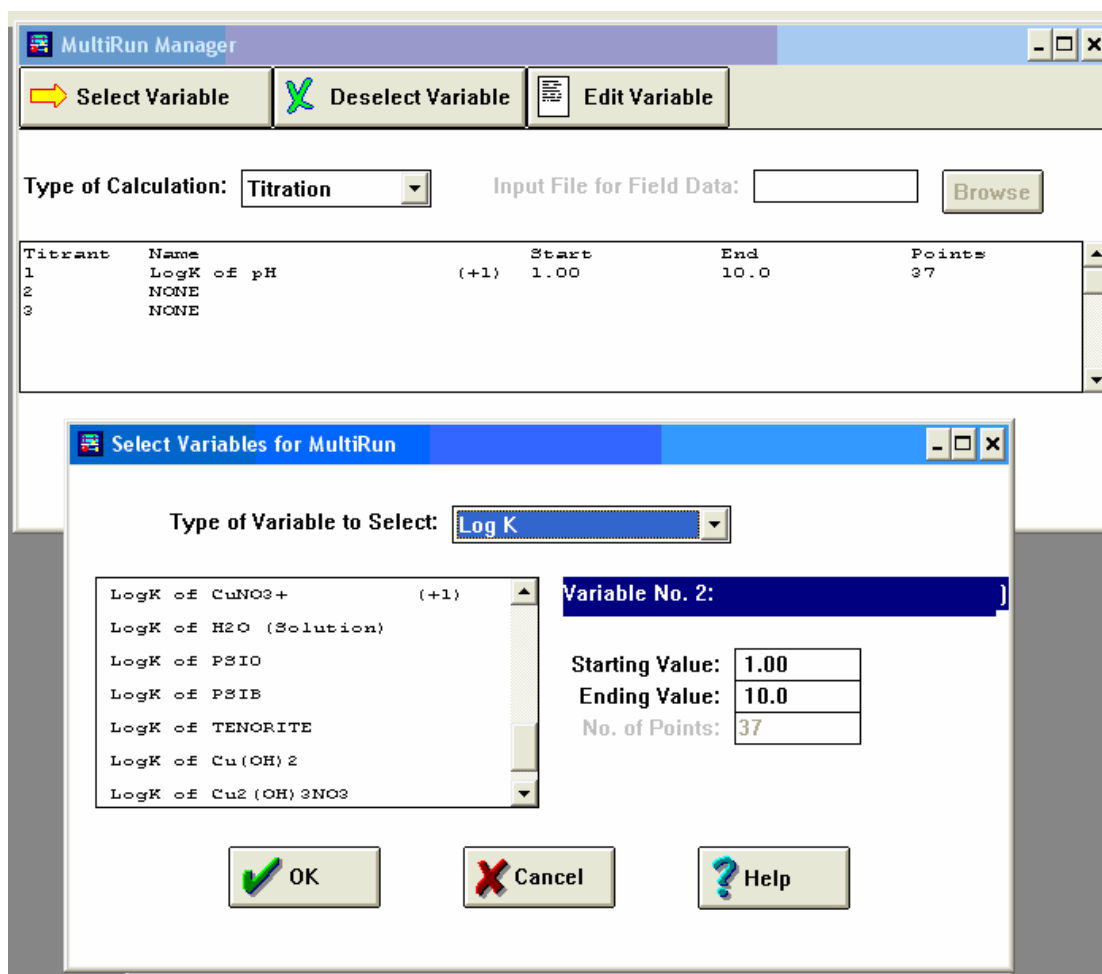
- OK: H2O & H(+) Selected
- OK: PSIO & PSIB Selected
- OK: SOH Selected
- OK:  $\mu$  Corrections ON

OK Cancel Help

**Εικόνα 41:** Δήλωση των παραμέτρων του Triple Layer Model στο MINEQL+[Περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 10% (w/V)].

### 8.1.6 Επιλογή πολλαπλών λειτουργιών

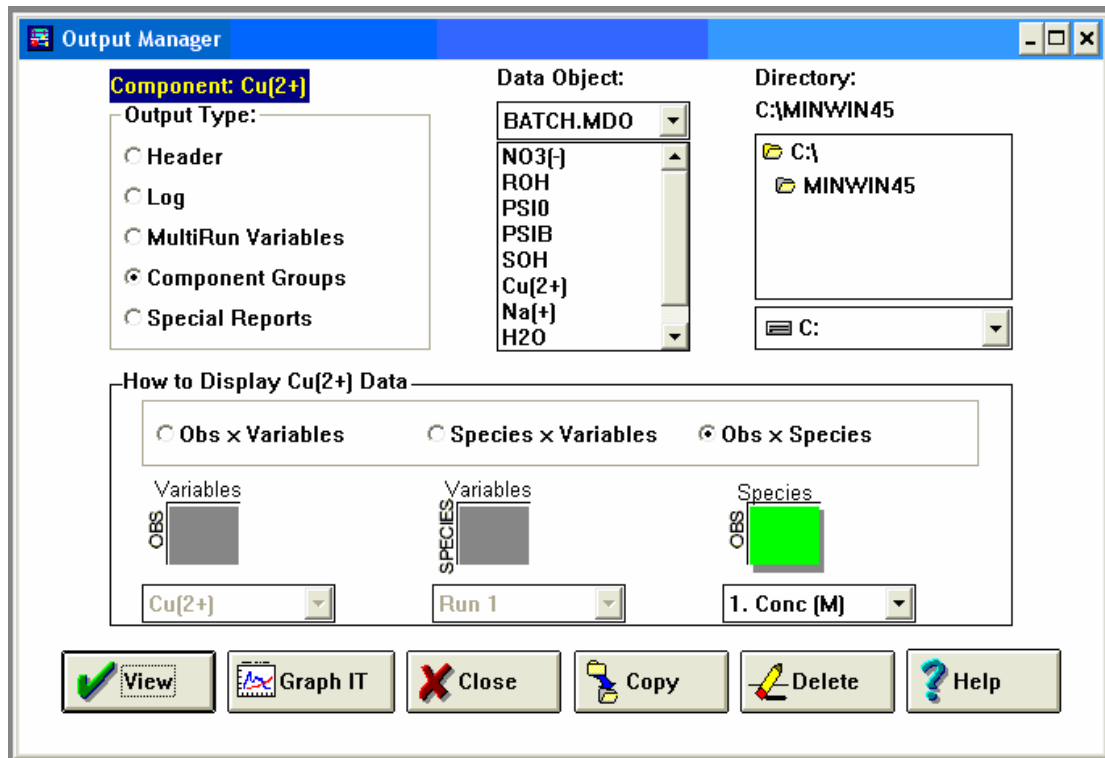
Επόμενο βήμα στην μοντελοποίηση είναι ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των υδατικών μορφών του χαλκού σε συνάρτηση με το pH χρησιμοποιώντας τον MultiRun Manager . Επειδή έχουμε μόνο μία ανεξάρτητη μεταβλητή επιθυμούμε την εκτέλεση ενός υπολογισμού Titration. Αμέσως μετά δηλώνουμε το pH ως ανεξάρτητη μεταβλητή και καθορίζουμε το εύρος τιμών που θα πάρει (1 έως 10) καθώς και τον αριθμό των σημείων τα οποία επιθυμούμε να εξάγουμε (στην περίπτωσή μας 37)(βλέπε εικόνα 42).



**Εικόνα 42: Δήλωση του pH ως ανεξάρτητη μεταβλητή στον MultiRun Manager.**

### **8.1.7 Εξαγωγή δεδομένων εξόδου-Αποτελέσματα.**

Τελικό βήμα στην μοντελοποίηση είναι η εξαγωγή των δεδομένων υπολογισμού σε αναγνώσιμη μορφή με την βοήθεια του Output Manager. Εμείς θέλουμε να εμφανίσουμε τις συγκεντρώσεις των υδατικών μορφών αναζητώντας τα στο υποαρχείο Component Groups του MDO. Στην συνέχεια επιλέγουμε τον χαλκό ως το συστατικό που μας ενδιαφέρει και το obs×species σαν τρόπο εξαγωγής των δεδομένων (εικόνα 43).



**Εικόνα 43: Διαχείριση των πληροφοριών στον Output Manager.**

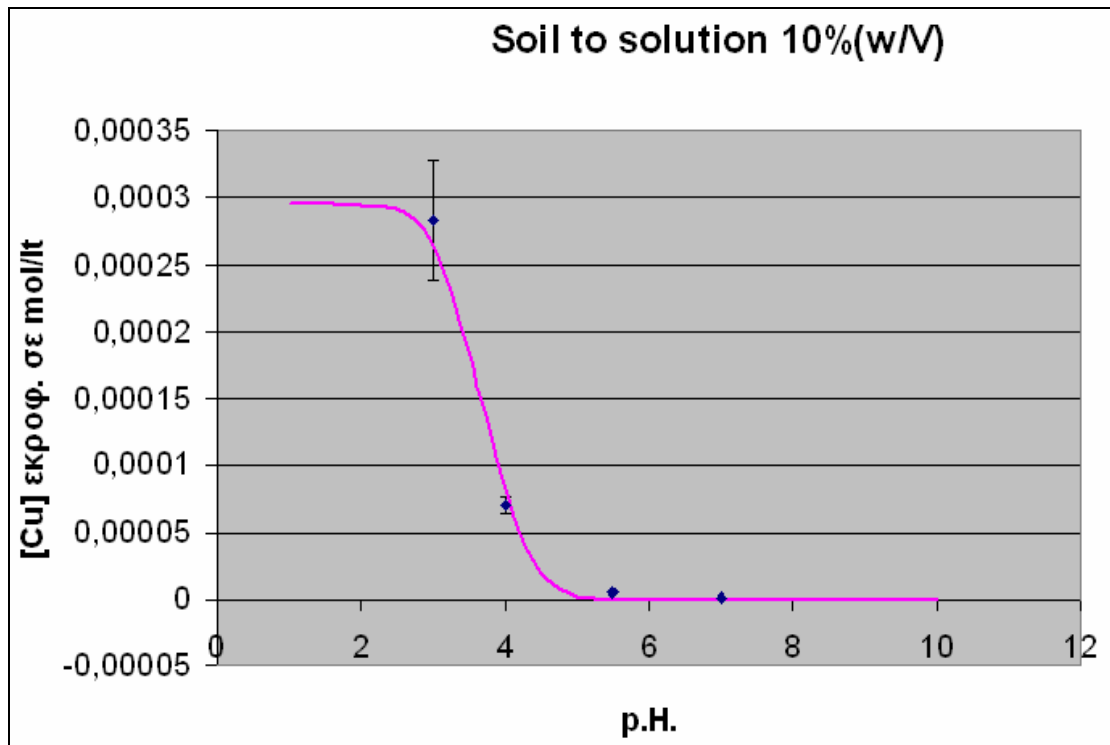
Οι πληροφορίες οργανώνονται σε ένα αρχείο MDO και με την επιλογή Column extract απομονώνουμε τα υδατικά είδη του χαλκού που μας ενδιαφέρουν τα οποία είναι:

- $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuNO}_3^+$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

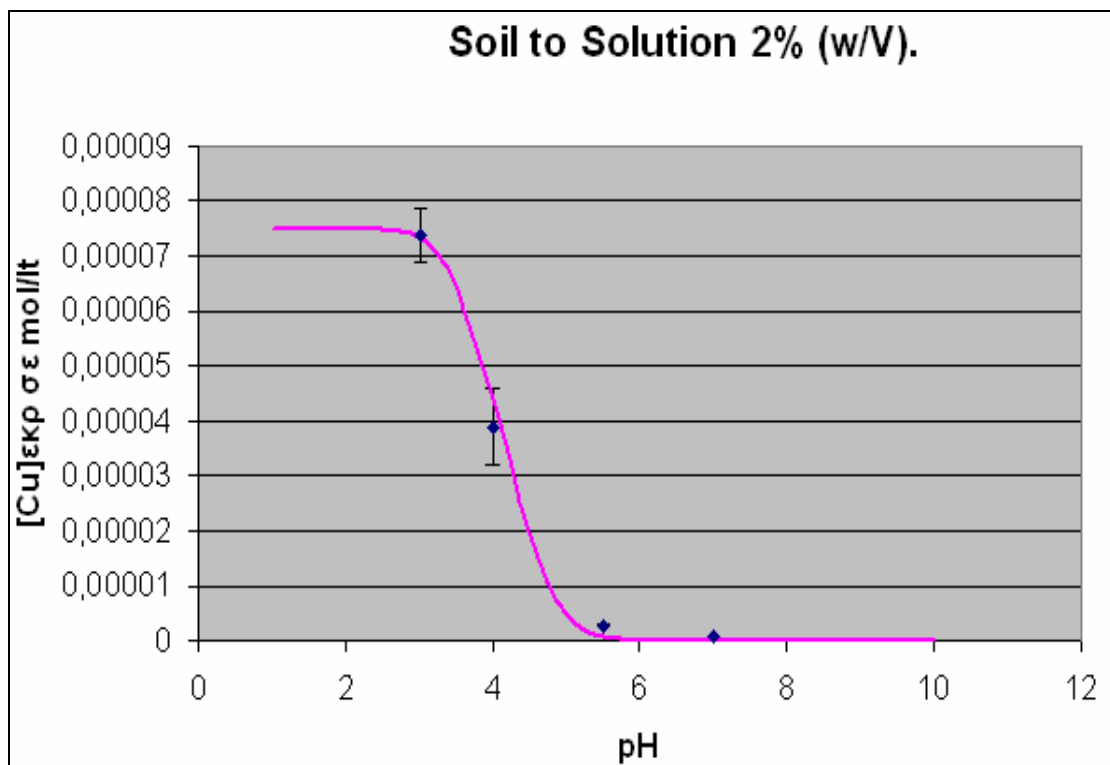
Το άθροισμα των τιμών των συγκεντρώσεων των υδατικών ειδών του χαλκού για κάθε τιμή pH δίνει την συνολική συγκέντρωση του υδατικού χαλκού.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων μεταφέρονται σε ειδικά διαμορφωμένο λογιστικό φύλλο excel το οποίο εξάγει γραφικά τα αποτελέσματα (γράφημα 18).





**Γράφημα 18:** Αποτελέσματα μοντελοποίησης στο MINEQL+.  
Περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 10% (w/V).



**Γράφημα 19:** Αποτελέσματα μοντελοποίησης στο MINEQL+.  
Περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 2% (w/V).

Όλες οι παράμετροι που εισήχθησαν στο MINEQL+ κατά την μοντελοποίηση εμφανίζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 19.

|                  | <b>Soil to solut. 10(w/V)</b>  | <b>Soil to solut. 2(w/V)</b>   |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| <b>Species</b>   | <b>Logk</b>                    | <b>logk</b>                    |
| R0-Cu            | -0,5 (Νικολαΐδης,2005)         | -0,5 (Νικολαΐδης,2005)         |
| R0-Cu-OH         | -12,3 (Νικολαΐδης,2005)        | -12,3 (Νικολαΐδης,2005)        |
| R0-              | -3,8 (βαθμονομημένη)           | -3,8 (βαθμονομημένη)           |
| S0-Cu            | 1,3 (βαθμονομημένη)            | 1,3 (βαθμονομημένη)            |
| S0-Cu-OH         | -12,3 (Dzombak & Morel, 1999)  | -12,3 (Dzombak & Morel, 1999)  |
| S0-              | -8,93 (Hellerich et al., 1999) | -8,93 (Hellerich et al., 1999) |
| S0H2             | 7,29 (Hellerich et al., 1999)  | 7,29 (Hellerich et al., 1999)  |
|                  |                                |                                |
|                  |                                |                                |
| <b>Parameter</b> | <b>Value</b>                   | <b>Value</b>                   |
| C1               | 7,5(F/m <sup>2</sup> )         | 7,5(F/m <sup>2</sup> )         |
| C2               | 2(F/m <sup>2</sup> )           | 2(F/m <sup>2</sup> )           |
| Surface area     | 2,7(m <sup>2</sup> /gr)        | 2,7(m <sup>2</sup> /gr)        |
| Solids Conc.     | 95,6(gr/lt)                    | 20,0(gr/lt)                    |
| [Cu]tot          | 2,95e <sup>-4</sup>            | 7,50e <sup>-5</sup>            |
| [SOH]            | 2,50e <sup>-3</sup>            | 5,00e <sup>-4</sup>            |
| [ROH]            | 2,00e <sup>-5</sup>            | 4,00e <sup>-6</sup>            |
| [NO3-]           | 0,1                            | 0,1                            |
| [Na+]            | 0,1                            | 0,1                            |
| [PSIO]           | 1,30e <sup>-3</sup>            | 2,60e <sup>-4</sup>            |
| [PSB0]           | 1,30e <sup>-3</sup>            | 2,60e <sup>-4</sup>            |

**Πίνακας 19: Δεδομένα εισόδου κατά την μοντελοποίηση στο MINEQL+.**

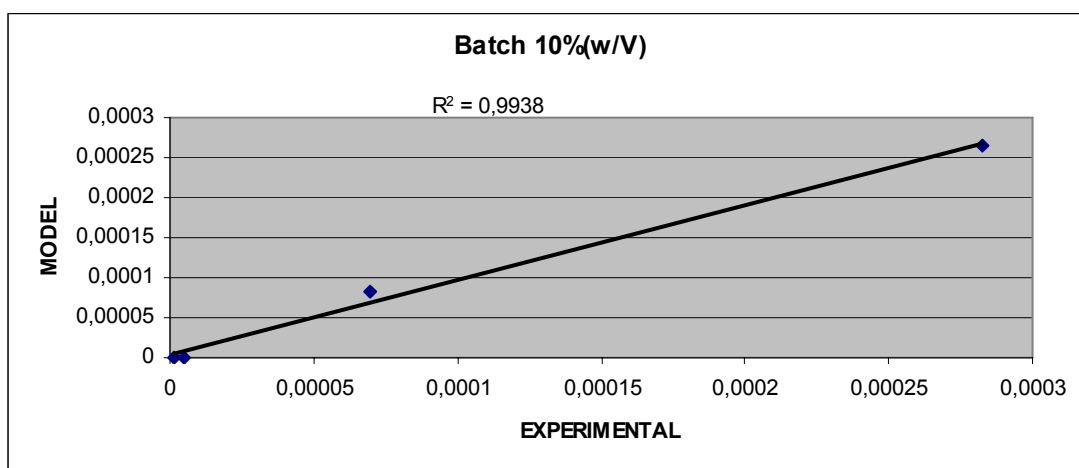
#### **8.1.8 Στατιστική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.**

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της μοντελοποίησης της εκχύλισης του χαλκού με τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζεται στα γραφήματα 18 και 19. Η μοντελοποίηση αξιολογήθηκε στατιστικά με τις μεθόδους των ελαχίστων τετραγώνων ( $R^2$ ) και του σφάλματος προσομοίωσης (Root Mean Square Error). Στον πίνακα 19 που ακολουθεί εμφανίζονται τα αποτελέσματα της στατιστικής αξιολόγησης.

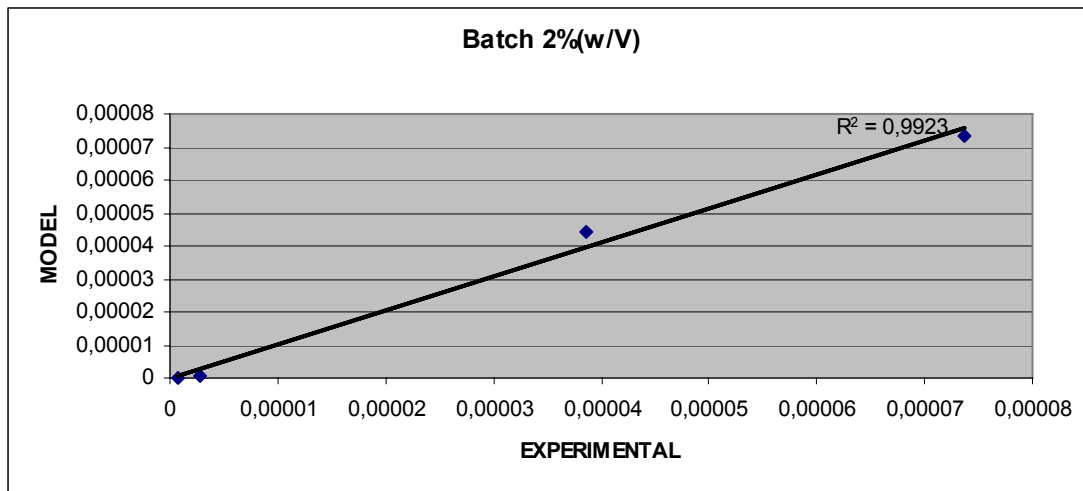
| Μέθοδος          | Soil to solution 10%(w/V) | soil to solution 2%(w/V) |
|------------------|---------------------------|--------------------------|
| <b>R2</b>        | 0,9938                    | 0,9923                   |
| <b>RMSE(mol)</b> | $1,14e^{-5}$              | $3,87e^{-4}$             |

**Πίνακας 20:** Στατιστική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων μοντελοποίησης στο MINEQL+.

Η γραμμική συσχέτιση μεταξύ πειραματικών δεδομένων και δεδομένων μοντελοποίησης παρουσιάζονται στα γραφήματα 20 και 21.



**Γράφημα 20:** Γραμμική συσχέτιση δεδομένων μοντελοποίησης και πειραματικών δεδομένων. Περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 10% (w/V).



**Γράφημα 21: Γραμμική συσχέτιση δεδομένων μοντελοποίησης και πειραματικών δεδομένων. Περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 2% (w/V).**

Από τις τιμές των τιμών  $R^2$  και RMSE μπορούμε να συμπεράνουμε πως το MINEQL+ περιγράφει ικανοποιητικά την εκχύλιση του χαλκού.

## **8.2 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΚΟΡΕΣΤΗΣ ΖΩΝΗΣ ΜΕ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ HM-1D (pH=7 ,Q=1ml/min).**

### **8.2.1 Γενικά.**

Όπως έχει προαναφερθεί στο 8<sup>ο</sup> κεφάλαιο οι Lackovic et al. (1996) πραγματοποίησαν πειράματα με στήλες συνεχούς ροής προκειμένου να μελετηθεί ο ρόλος της κίνησης του νερού κατά την έκπλυση των μετάλλων και για να υπολογιστεί η ποσότητα του μετάλλου που εκκυλίζεται κάτω από διαφορετικές συνθήκες πίεσης και pH.

Για την μοντελοποίηση της διήθησης μίας υδάτινης απορροής από την ακόρεστη ζώνη θα χρησιμοποιηθεί το υπολογιστικό μοντέλο HM-1D.

Όπως έχουμε αναφέρει στο κεφάλαιο 5, το μοντέλο HM-1D είναι ένα υπολογιστικό μοντέλο ικανό να περιγράψει την συμμεταφορά πολλών συστατικών σε μονοδιάστατο πορώδες μέσο.

Πολλές από τις μεταβλητές εισόδου που απαιτούνται για την λειτουργία του μοντέλου έχουν ανακτηθεί από την μοντελοποίηση της κορεσμένης ζώνης με το MINEQL+. Η μοντελοποίηση έγινε για  $\text{pH}=7$ . Επίσης επιλέξαμε να μελετήσουμε μόνο την περίπτωση παροχής  $Q=1\text{ml/lt}$  το οποίο είναι το χείριστο σενάριο παροχής. Τα αποτελέσματα έχουν αξιολογηθεί στατιστικά και η συζήτησή τους ακολουθεί στο κεφάλαιο 9.

### **8.2.2 Τα αρχεία εισόδου.**

#### **8.2.2.1 Το αρχείο THERM.DAT.**

Το αρχείο THERM.DAT είναι μία διάταξη Tableau ίδια με αυτή που δημιουργεί το MINEQL+ μετά την σάρωση της θερμοδυναμικής βάσης του. Η λογική της κατασκευής ενός πίνακα Tableau εξηγείται αναλυτικά στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο. Η διαφορά που υπάρχει σε σχέση με το MINEQL+ είναι ότι στο HM-1D ο χρήστης κατασκευάζει ολόκληρο τον πίνακα μόνος του, χωρίς συμμετοχή του προγράμματος. Το αρχείο THERM.DAT το οποίο δημιουργήθηκε για την μοντελοποίηση της ακόρεστης ζώνης του site-3 παρουσιάζεται στην εικόνα 44.

|       |        | h      | na | no3 | cu  | roh | feoh  | xph0 | xph1 |
|-------|--------|--------|----|-----|-----|-----|-------|------|------|
|       |        | 50     | 5  | 157 | 161 | 170 | 162   | 198  | 199  |
|       |        | 1      | 1  | -1  | 2   |     |       |      |      |
|       |        | 9.     | 4. | 3.  | 6.  |     |       |      |      |
| 50    | 0.00   | 1      | 0  | 0   | 0   | 0   | 0     | 0    | 0    |
| 5     | 0.00   | 0      | 1  | 0   | 0   | 0   | 0     | 0    | 0    |
| 157   | 0.00   | 0      | 0  | 1   | 0   | 0   | 0     | 0    | 0    |
| 161   | 0.00   | 0      | 0  | 0   | 1   | 0   | 0     | 0    | 0    |
| 13595 | -14.00 | -1     | 0  | 0   | 0   | 0   | 0     | 0    | 0    |
| 14567 | 0.50   | 0      | 0  | 1   | 1   | 0   | 0     | 0    | 0    |
| 170   | 0.00   | 0      | 0  | 0   | 0   | 1   | 0     | 0    | 0    |
| 162   | 0.00   | 0      | 0  | 0   | 0   | 0   | 1     | 0    | 0    |
| 13910 | -0.50  | -1     | 0  | 0   | 1   | 1   | 0     | 0    | 0    |
| 13911 | -12.30 | -2     | 0  | 0   | 1   | 1   | 0     | 0    | 0    |
| 13920 | -3.80  | -1     | 0  | 0   | 0   | 1   | 0     | 0    | 0    |
| 13930 | -12.30 | -2     | 0  | 0   | 1   | 0   | 1     | -1   | 1    |
| 14001 | 7.29   | 1      | 0  | 0   | 0   | 0   | 1     | 1    | 0    |
| 14002 | -8.93  | -1     | 0  | 0   | 0   | 0   | 1     | -1   | 0    |
| 14021 | 1.30   | -1     | 0  | 0   | 1   | 0   | 1     | -1   | 2    |
|       |        | 4      |    |     |     |     | iddif |      |      |
|       |        | 5.3e-6 |    |     |     |     | difcf |      |      |
|       |        | 7.5e-3 |    |     |     |     | partn |      |      |

**Εικόνα 44:Το αρχείο THERM.DAT που δημιουργήθηκε για την μοντελοποίηση με το HM-1D.**

Κατά την δημιουργία του αρχείου THERM.DAT εισήχθησαν μονάχα οι αντιδράσεις σχηματισμού των κυρίαρχων υδατικών ειδών του χαλκού τα οποία είναι ο  $\text{Cu}^{2+}$  και το  $\text{CuNO}_3^+$  σύμφωνα με το διάγραμμα 17 το οποίο δημιουργήθηκε στο MINEQL+. Οι σταθερές των αντιδράσεων είναι οι ίδιες που χρησιμοποιήθηκαν για την μοντελοποίηση της κορεσμένης ζώνης με το MINEQL+ και παρατίθενται στον πίνακα 19. Το μοντέλο HM-1D θεωρεί ότι η προσρόφηση του χαλκού στο εσωτερικό των πόρων (micropores) οφείλεται στην διαδικασία της διάχυσης. Οι μεταβλητές difcf ( $\gamma$ ) και partn ( $K_d$ ) βαθμονομήθηκαν.

#### **8.2.2.2 Το αρχείο MTR1D.CONTR.**

Το αρχείο MTR1D.CONTR το οποίο δημιουργήσαμε παρουσιάζεται στην εικόνα 45.

|       |       |     |     |                     |
|-------|-------|-----|-----|---------------------|
| 4     | 4     | 2   |     | nx,ns,nsite         |
| 1     |       |     |     | ih                  |
| 6     | 9     | 0   | 0   | ncc,ncs,np0,npfix   |
| 1     |       |     |     | ndif                |
| 12    |       |     |     | nodes               |
| 500   | 0.001 | 0.2 | 0.8 | itermx, tol, w0, w1 |
| 14640 | 240   | 2   | 0   | ntime,ipr,npcomp    |
| 1     | 4     |     |     | idcomp              |
| 240   | 2     |     |     | iprout, nspout      |
| 4     | 6     |     |     | idsout              |
| 0.004 | 0.42  |     |     | alf,pore            |
| 1.0e5 | 7.0   | 2.5 |     | area, c1, c2        |
| 1400. |       |     |     | rous                |

**Εικόνα 45: Το αρχείο MTR1D.CONTR που δημιουργήθηκε για την μοντελοποίηση με το HM-1D.**

Για την μοντελοποίηση του συστήματός μας, υπάρχουν 4 υδατικά συστατικά ( $H^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $NO_3^-$ ), 4 προσροφημένα συστατικά (ROH, SOH, PSIO, PSIB) και δύο διαφορετικοί τύποι θέσεων προσρόφησης (SOH και ROH), 6 υδατικά είδη ( $H^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $CuNO_3^+$ ) και 9 προσροφημένα είδη (ROH, SOH, RO- $Cu^{+1}$ , RO- $CuOH$ , RO $^-$ , SO $^-$ , SOH $^{2+}$ , SO- $Cu^+$ , SO- $CuOH^+$ ). Την στήλη την χωρίζουμε σε 12 κελιά. Η συλλογή των δειγμάτων από τους Lackovic et al. (1996) διήρκεσε 1464 ώρες. Στο διάστημα αυτό συνέλεξαν 18 δείγματα. Ο προγραμματισμός στο HM-1D έγινε έτσι ώστε τα πειραματικά αποτελέσματα και τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης να συμπίπτουν χρονικά έτσι ώστε να μπορέσει να γίνει στατιστική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Επιλέξαμε τα αποτελέσματα του μοντέλου να εξάγονται με χρονικό βήμα 360 sec το οποίο μας δίνει 14640 χρονικά βήματα. Εμείς θέλουμε τα αποτελέσματα να τυπώνονται για κάθε 24hr ή αλλιώς κάθε 240 εξάλεπτα. Επιλέγουμε σαν συστατικά ενδιαφέροντος τα  $H^+$  και  $Cu^{2+}$ . Επίσης επιλέξαμε την τύπωση των υδατικών χημικών ειδών  $Cu^{2+}$ ,  $CuNO_3^+$ . Η διασπορά υπολογίστηκε ίσο με 0.004, το πορώδες και η πυκνότητα του εδάφους έχουν υπολογιστεί από τις μελέτες των Lackovic et al. (1996) και είναι ίσα με 0.42 και 1400gr/lt αντίστοιχα. Οι παράμετροι του TLM είναι οι ίδιοι που χρησιμοποιήθηκαν και στο MINEQL+.

### 8.2.2.3 Το αρχείο UPBC.IN.

Το αρχείο UPBC.IN το οποίο δημιουργήθηκε για την μοντελοποίηση με το HM-1D παρουσιάζεται στην εικόνα 46.

|        |         |        |        |        |
|--------|---------|--------|--------|--------|
| 14640  |         |        |        | indl   |
| 360.0  | 1.65e-5 |        |        | dt, ux |
| 1.0e-7 | 1.0e-1  | 1.0e-1 | 1.0e-9 | aqu    |

**Εικόνα 46: Το αρχείο UPBC.IN που δημιουργήθηκε για την μοντελοποίηση με το HM-1D.**

Η ταχύτητα του Darcy υπολογίστηκε ίση με  $1.65e-5$  (m/sec) για ονομαστική ροή 1ml/min. Επειδή το αρχείο UPBC.IN αντιπροσωπεύει τις ανάντη συντοριακές συνθήκες η αρχική συγκέντρωση του χαλκού στο ανάντη σύνορο τέθηκε περίπου ίση με μηδέν. Το pH είναι ρυθμισμένο στο 7, και το έκπλυμα περιέχει 0.1M NaNO<sub>3</sub>. Επομένως οι συγκέντρωση του συστατικού στο ανάντη σύνορο είναι ίση με  $1.0e-7$  και των Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ίση με 0.1.

#### 8.2.2.4 Το αρχείο MTR1D.INIT.

Το αρχείο MTR1D.INIT το οποίο κατασκευάστηκε για την μοντελοποίηση με το HM-1D παρουσιάζεται στην εικόνα 47.

|   |        |   |           |
|---|--------|---|-----------|
| 0 | 0.037  | 0 | d1        |
| 0 | 6.7e-4 | 0 | site-roh  |
| 0 | 9.3e-2 | 0 | site-feoh |
| 0 | 1.0e-7 | 0 | tot-H     |
| 0 | 0.1    | 0 | tot-Na    |
| 0 | 0.1    | 0 | tot-NO3   |
| 0 | 3.9e-4 | 0 | tot-cu    |
| 0 | 1.0e-7 | 0 | H         |
| 0 | 0.1    | 0 | x-na      |
| 0 | 0.1    | 0 | x-no3     |
| 0 | 1.0e-9 | 0 | x-cu      |
| 0 | 2.3e-6 | 0 | s-roh     |
| 0 | 2.3e-4 | 0 | s-feoh    |
| 0 | 4.3e-2 | 0 | s-xpho    |
| 0 | 4.3e-2 | 0 | s-xph1    |
| 0 | 0.1    | 0 | phid      |
| 0 | 0.00   | 0 | xionbk    |
| 0 | 7.0e-4 | 0 | dif-cu    |



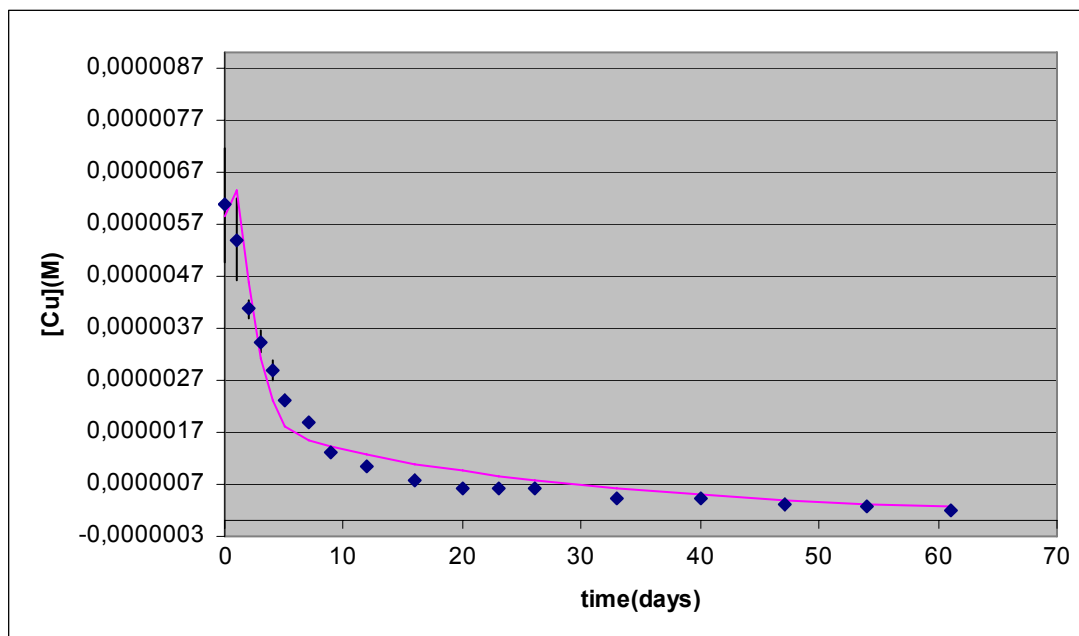
**Εικόνα 47: Το αρχείο MTR1D.INIT που δημιουργήθηκε για την μοντελοποίηση με το HM-1D.**

Το dl υπολογίστηκε αφού το μήκος της στήλης είναι γνωστό. Οι ολικές συγκεντρώσεις των ROH και SOH είναι οι ίδιες που χρησιμοποιήσαμε και στο MINEQL+ αφού πρώτα έγινε μετατροπή τους στις συνθήκες της στήλης. Ο συνολικός χαλκός tot-Cu βαθμονομήθηκε. Επίσης τα προσροφημένα είδη (είδη με δείκτη s) βαθμονομήθηκαν. Η συγκέντρωση του διαχεώμενου χαλκού βαθμονομήθηκε ίση με  $7.0 \times 10^{-4}$ . Παρατηρούμε ότι ο διαχεώμενος χαλκός έχει διπλάσια τιμή από την τιμή του ολικού χαλκού Cu-tot. Αυτό συμβαίνει διότι το έδαφος έχει αρκετά μεγαλύτερη χωρητικότητα δέσμησης του χαλκού στο εσωτερικό της μήτρας του παρά στην επιφάνεια των κόκκων. Σύμφωνα με τους Strawn και Sparks (1991) την διάχυση του χαλκού ακολουθεί προσρόφηση του χαλκού στο μικροπορώδες (micropores) των κόκκων. Ο χαλκός προτιμάει την προσρόφηση στους micropores λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή του στην εδαφική μήτρα να αυξάνεται. Μάλιστα η δέσμηση του στους εδαφικούς κόκκους είναι ισχυρή με αποτέλεσμα ο χαλκός να μην εκροφάται ακόμα και σε πολύ χαμηλά pH. Σε σχέση με τα παραπάνω πρέπει να διευκρινιστεί ότι και στο MINEQL και στο HM-1D Cu-tot είναι η ολική συγκέντρωση του χαλκού ο οποίος μπορεί ανά πάσα στιγμή να προσροφηθεί ή να εκροφηθεί από την επιφάνεια των εδαφικών κόκκων ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα και όχι ο ολικός χαλκός σύμφωνα με την HF-digestion method.

### **8.2.3 Αποτελέσματα.**

Τα δεδομένα εξόδου της μοντελοποίησης με το HM-1D είναι οι συγκεντρώσεις των υδατικών μορφών ( $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{CuNO}_3^+$ ) του χαλκού σε σχέση με το χρόνο. Τα αποτελέσματα τυπώνονται στο αρχείο εξόδου spec. Η συνολική συγκέντρωση των υδατικών μορφών του χαλκού σε

κάθε χρονική στιγμή ισούται με το άθροισμα των επι μέρους συγκεντρώσεων. Τα γραφικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο γράφημα 22.



**Γράφημα 22: Τελικά αποτελέσματα της μοντελοποίησης με το HM-1D. (Ονομαστική παροχή 1ml/lit και pH=7).**

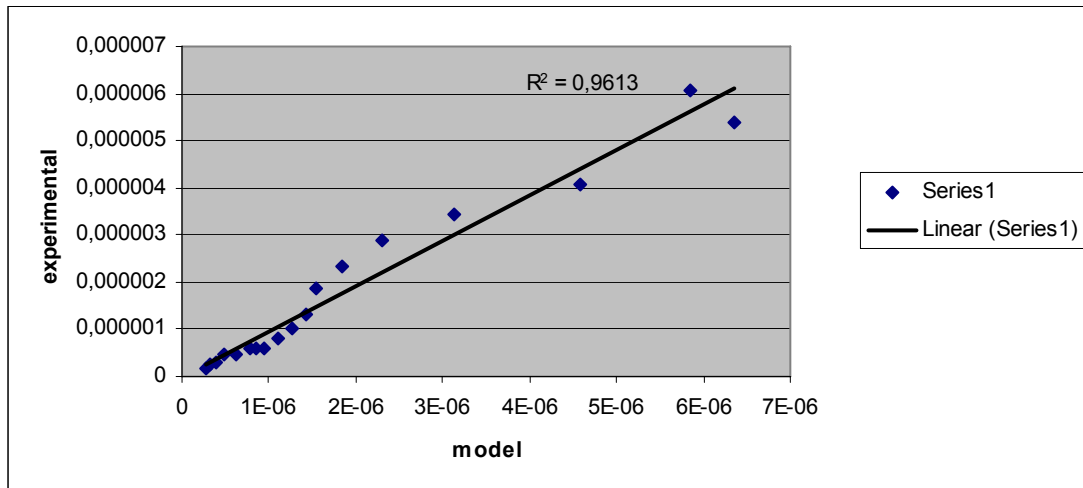
#### 8.2.4 Στατιστική αξιολόγηση αποτελεσμάτων.

Όπως και με το MINEQL+ η μοντελοποίηση αξιολογήθηκε στατιστικά με τις μεθόδους των ελαχίστων τετραγώνων ( $R^2$ ) και του σφάλματος προσομοίωσης (Root Mean Square Error). Στον πίνακα 20 που ακολουθεί εμφανίζονται τα αποτελέσματα της στατιστικής αξιολόγησης.

| Μέθοδος          | Στατιστικό αποτέλεσμα |
|------------------|-----------------------|
| <b>R2</b>        | 0,9613                |
| <b>RMSE(mol)</b> | 7,79E-07              |

**Πίνακας 21:** Αποτελέσματα στατιστικής αξιολόγησης μοντελοποίησης με το HM-1D. (Ονομαστική παροχή 1ml/lt και pH=7).

Η γραμμική συσχέτιση μεταξύ πειραματικών δεδομένων και δεδομένων μοντελοποίησης παρουσιάζεται στο διάγραμμα 23.



**Γράφημα 23:** Γραμμική συσχέτιση δεδομένων μοντελοποίησης και πειραματικών δεδομένων (Ονομαστική παροχή 1ml/lt και pH=7).

Η γραμμική συσχέτιση είναι  $>0.96$  και επομένως μπορούμε να συμπεράνουμε πως το HM-1D περιέγραψε ικανοποιητικά την εκχύλιση του χαλκού.

## 9. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

### 9.1 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.

#### 9.1.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων μοντελοποίησης με το MINEQL+.

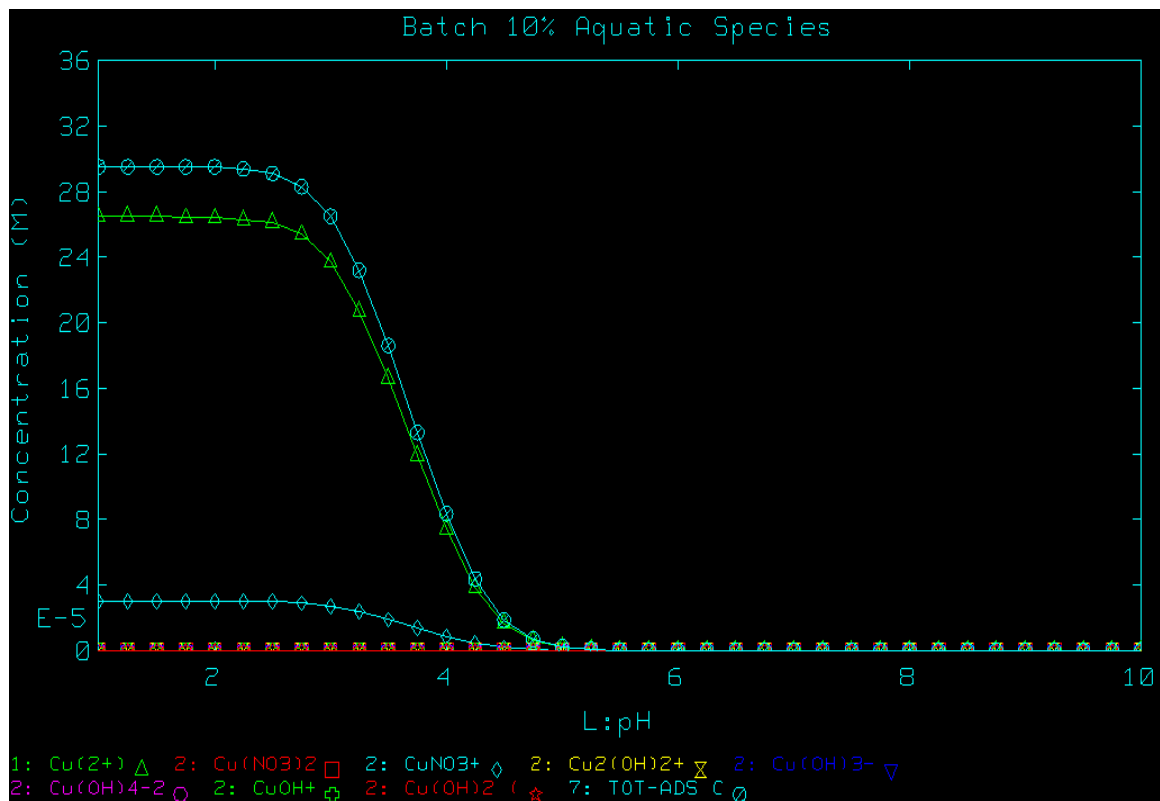
Η μοντελοποίηση με το MINEQL+ (διαγράμματα 18 και 19) έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις του χαλκού σε όλο το εύρος pH είναι πολύ μικρότερες από την συνολική συγκέντρωση που μέτρησε η HF digestion method ( $6,43 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ). Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι στην περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 10% η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα είναι ίση με το ένα δεύτερο περίπου της συνολικής. Η συγκέντρωση των διαλυτών μορφών του χαλκού μειώνεται από 100% σε 0% μέσα σε δύο μονάδες pH και πιο συγκεκριμένα στο εύρος pH 3 έως 5. Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με τις παρατηρήσεις των Dzombak και Morel αλλά και με την μελέτη του Electric Power Research Institute στην οποία αναφέρεται ότι το γράφημα pH-προσορφημένης συγκέντρωσης χαλκού εμφανίζει σημείο αιχμής και η προσρόφηση αυξάνει από 0 σε 100% μέσα σε 2 μονάδες pH (γράφημα 8). Το εύρος pH εντός του οποίου συμβαίνει το φαινόμενο είναι μεταξύ 3 και 6 (EPRI, 1984).

Σε χαμηλά pH ευνοείται αρκετά ο σχηματισμός του  $\text{SOH}_2$ . (log 7.29 Hellerich et al., 1999) με αποτέλεσμα τα πρωτόνια να δρουν ανταγωνιστικά δεσμεύοντας τα ενεργά κέντρα προσρόφησης των  $\text{SOH}$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την κατακόρυφη αύξηση της συγκέντρωσης των υδατικών μορφών του χαλκού στο διάλυμα σε  $\text{pH} < 5$  και την σταθεροποίηση της μόλις επέλθει κορεσμός των ενεργών κέντρων προσρόφησης. Επομένως για  $\text{pH} < 2.5$  μπορούμε να εκτιμήσουμε την

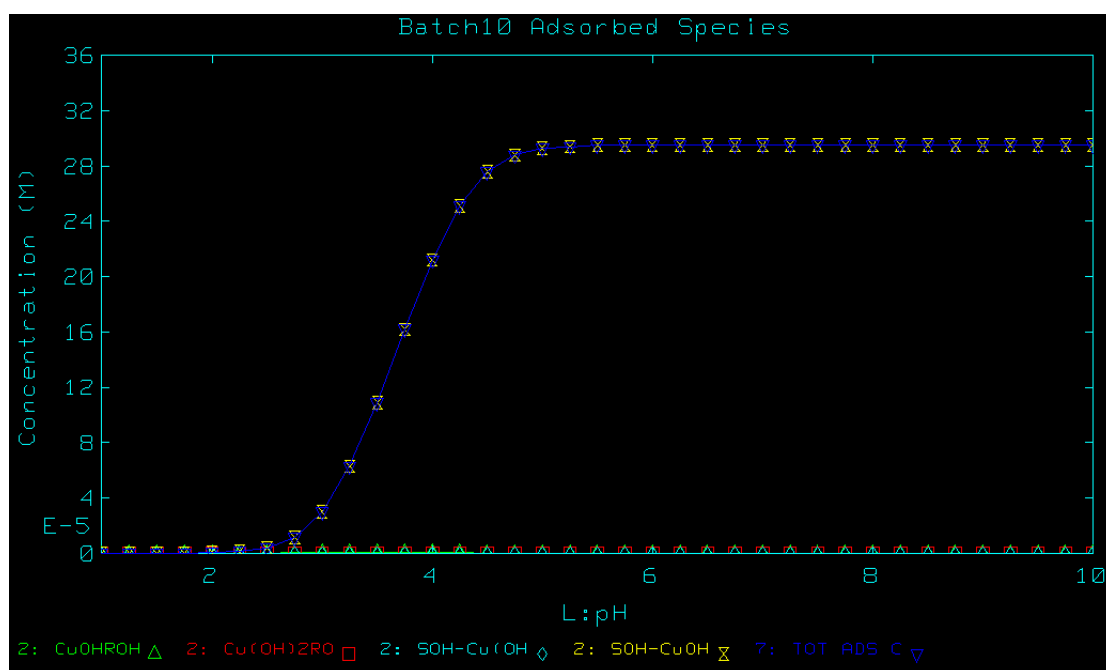
συνολική συγκέντρωση του χαλκού που είναι διαθέσιμη για τις διαδικασίες ρόφησης και εκρόφησης.

Σε μεγάλα pH ευνοείται η σύνθεση των υδροξειδίων του χαλκού σύμφωνα με τις εξισώσεις [106] έως [110]. Η κατακόρυφη μείωση των υδατικών συγκεντρώσεων του χαλκού οφείλεται στην προσρόφηση των υδροξειδίων του τα οποία σχηματίζουν πολύ ισχυρότερα επιφανειακά σύμπλοκα από ότι ο ελεύθερος  $\text{Cu}^{2+}$  (EPRA, 1984). Επίσης, οι Frost και Griffin (1977) ανακάλυψαν ότι η καθίζηση είναι ένας σημαντικός μηχανισμός απομάκρυνσης του χαλκού από αργιλικά ορυκτά σε τιμές pH μεγαλύτερες του 6.5. Σύμφωνα με τον Mc Bride (1994) στα εδάφη με υψηλή συγκέντρωση χαλκού, η καθίζηση σαν υδροξείδιο του διοθενούς χαλκού, οξείδιο του διοθενούς χαλκού ή ύδροξυ-ανθρακικά άλατα του διοθενούς χαλκού είναι δυνατή σε pH μεγαλύτερο του 6. Αντίστοιχα σε χαμηλά pH ευνοείται η κυριαρχία του ελεύθερου χαλκού  $\text{Cu}^{2+}$  ο οποίος εμφανίζεται ως το κύριο υδατικό είδος (γράφημα 24).

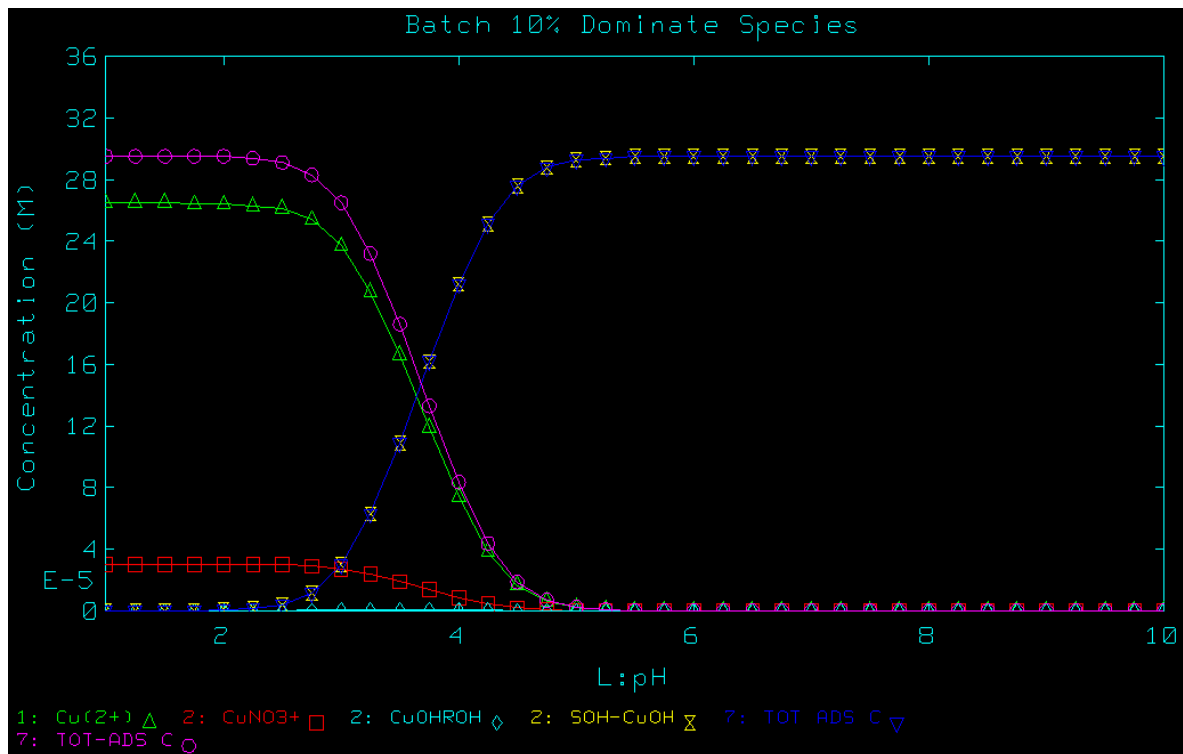
Τα κυρίαρχα είδη του χαλκού που εμφανίζονται στο σύστημά μας φαίνονται στα διαγράμματα 24 έως 26 τα οποία κατασκευάστηκαν στο MINEQL+. Επειδή αναμένεται η παρουσία των ίδιων χημικών ειδών και στις δύο εδαφικές αναλογίας μελετήθηκε η περίπτωση 10% μόνο.



**Γράφημα 24:** Συγκεντρώσεις των υδατικών ειδών του χαλκού σε σχέση με το pH. Περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 10% (w/V).



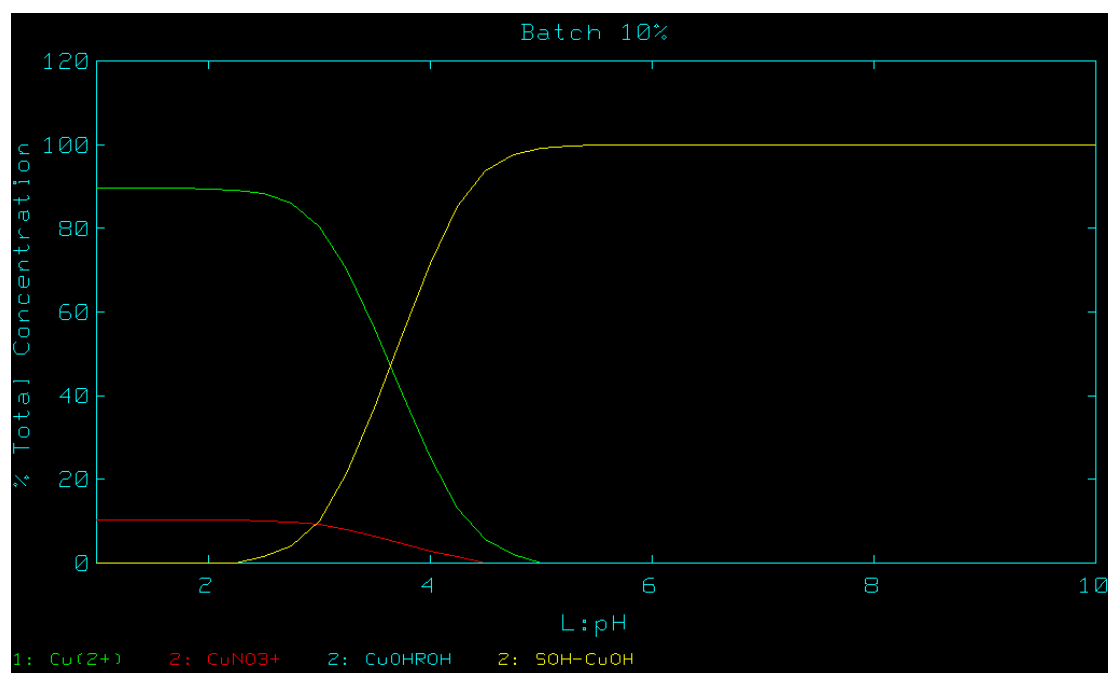
**Γράφημα 25:** Συγκεντρώσεις των προσροφημένων ειδών του χαλκού σε σχέση με το pH. Περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 10% (w/V).



**Γράφημα 26:** Συγκεντρώσεις των κυρίαρχων ειδών του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα σε σχέση με το pH. Περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 10% (w/V).

Στα παραπάνω διαγράμματα βλέπουμε να επιβεβαιώνονται οι επισημάνσεις των παραπάνω παραγράφων. Ως κύρια υδατικά είδη του χαλκού εμφανίζονται ο  $\text{Cu}^{2+}$  και ο  $\text{CuNO}_3^+$ . Το κυρίαρχο προσροφημένο είδος του χαλκού που εμφανίζεται στο σύστημά μας είναι το  $[\text{SO}^- - \text{Cu}^{2+}]^{+1}$  γεγονός αναμενόμενο λόγω της μεγάλης σταθεράς σχηματισμού που εμφανίζει σε σχέση με τα άλλα προσροφημένα είδη του (γράφημα 25). Μάλιστα το MINEQL+ το παρουσιάζει ως το μόνο προσροφημένο είδος που εμφανίζεται στο σύστημα με σημαντική

συγκέντρωση. Η παρατήρηση αυτή αντιτίθεται στην διεθνή βιβλιογραφία όπου ο χαλκός εμφανίζεται ως έχων την μεγαλύτερη τάση προσρόφησης στην οργανική ύλη του εδάφους από όλα τα βαρέα μέταλλα. Παρόλα αυτά η αμμώδης σύσταση του εδάφους της περιοχής μελέτης μας, καθώς και η ιδιαίτερα χαμηλή περιεκτικότητά του σε Ολικό Οργανικό Άνθρακα (άρα και σε ROH) δικαιολογούν την ιδιαίτερα χαμηλή συγκέντρωση του  $[RO^- - Cu^{2+}]^{+1}$  στο σύστημά μας. Μάλιστα όπως επισημάνεται στην μελέτη της EPRI, σε εδάφη ή υπεδάφη χαμηλής συγκέντρωσης σε οργανική ύλη τα οποία έχουν και χαμηλή συγκέντρωση χαλκού, ο μηχανισμός που φαίνεται να ελέγχει την κινητικότητα του είναι η προσρόφηση σε οξείδια του Fe, Al και Mn [EPRA, 1984]. Σε pH=6,62 το οποίο είναι ίσο με το εδαφικό βλέπουμε ότι παραπάνω από το 99% του χαλκού βρίσκεται προσροφημένο στα οξείδια του σιδήρου (γράφημα 27).

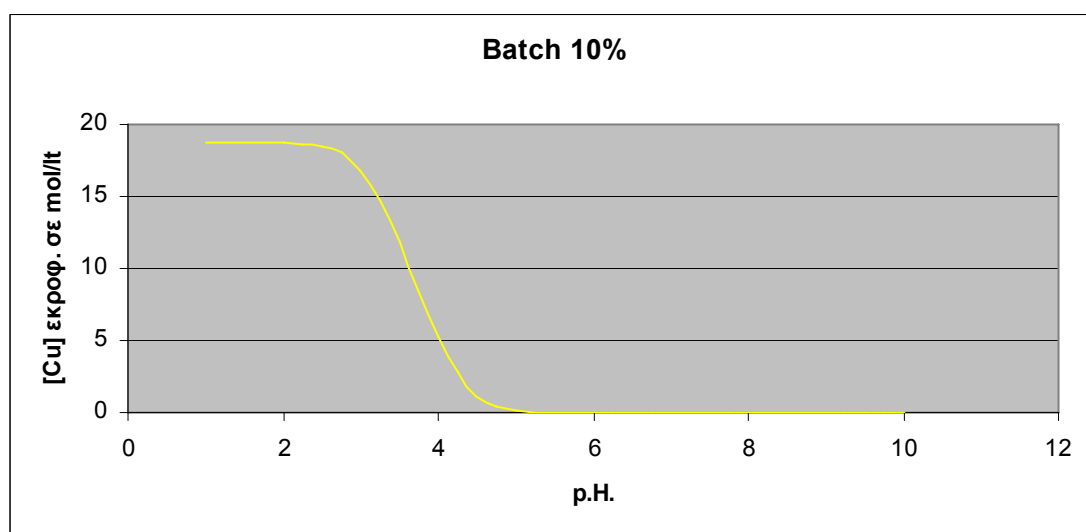


**Γράφημα 27:** % επί της συνολικής, συγκεντρώσεις των κυρίαρχων ειδών του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα σε σχέση με το pH. Περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 10% (w/V).

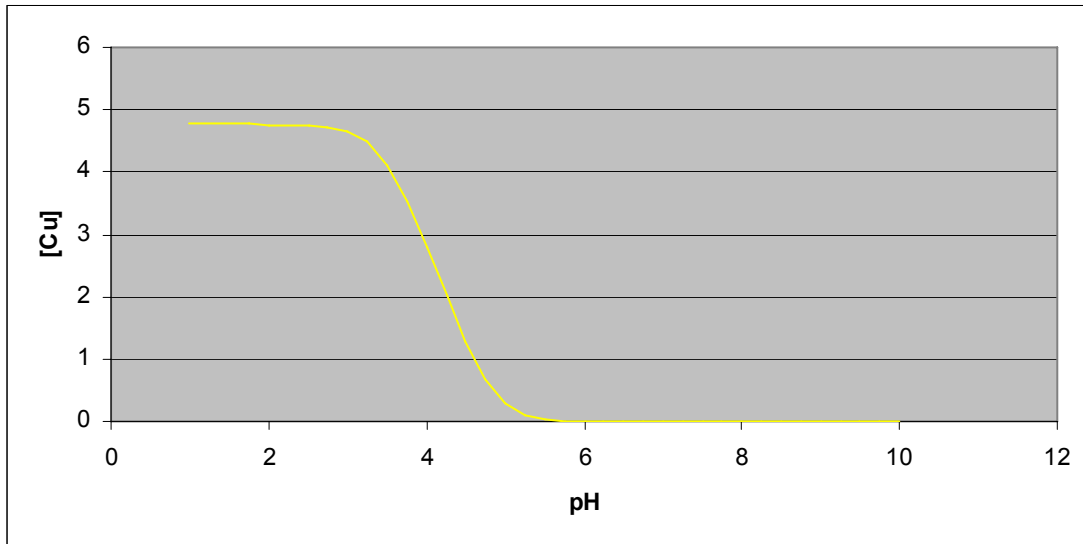
Όσων αφορά την τοξικότητα του χαλκού, η περισσότερη τοξική μορφή του η οποία είναι ο δισθενής χαλκός εμφανίζεται στο σύστημά



μας σε  $\text{pH} \leq 5$  σύμφωνα με το γράφημα 24. Επειδή το εδαφικό  $\text{pH}$  δύσκολα θα φτάσει μία τέτοια τιμή λόγω της ικανότητας εξουδετέρωσης του εδάφους, μπορούμε να συμπεράνουμε πως το έδαφος του site-3 δεν είναι τοξικό. Επίσης η φτωχή περιεκτικότητα του site-3 σε οργανική ύλη καθιστά δύσκολη την πρόσληψη του διαθεσίμου χαλκού από τις ρίζες των φυτών σύμφωνα με τον Mc Bride (1994) γεγονός που μειώνει την τοξικότητά του στο περιβάλλον. Τα γραφήματα 28 και 29 δείχνουν τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης στην κορεσμένη ζώνη όπου η συγκέντρωση του συνολικού υδατικού χαλκού δίδεται σε  $\text{mg/l}$ . Στα παρακάτω γραφήματα βλέπουμε ότι το όριο ποιότητας ( $1,3\text{mg/l}$  σύμφωνα με την Αμερικάνικη νομοθεσία) ξεπερνιέται για  $\text{pH} \leq 5$  και  $\text{pH} \leq 4.3$  για τις περιπτώσεις αναλογίας εδάφους-διαλύματος 10% και 2% αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπ' όψη την υψηλή ικανότητα εξουδετέρωσης του site-3 συμπεραίνουμε πως είναι πολύ δύσκολο η συγκέντρωση του χαλκού στο υπόγειο νερό να υπερβεί το όριο ποιότητας. Μάλιστα η πραγματική εκχύλιση του χαλκού στην φύση είναι ακόμα μικρότερη διότι κατά την μοντελοποίηση η ιοντική ισχύς ρυθμίστηκε με  $\text{NaNO}_3$ . Σύμφωνα με τον Harter (1992) το νάτριο δρα ανταγωνιστικά διεκδικώντας ενεργά κέντρα προσρόφησης αυξάνοντας την εκχύλιση του χαλκού.



**Γράφημα 28: Συγκέντρωση ολικού χαλκού (mg/l) σε σχέση με το pH. Περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 10 % (w/V).**



**Γράφημα 29: Συγκέντρωση ολικού χαλκού (mg/l) σε σχέση με το pH. Περίπτωση αναλογίας εδάφους διαλύματος 2% (w/V).**

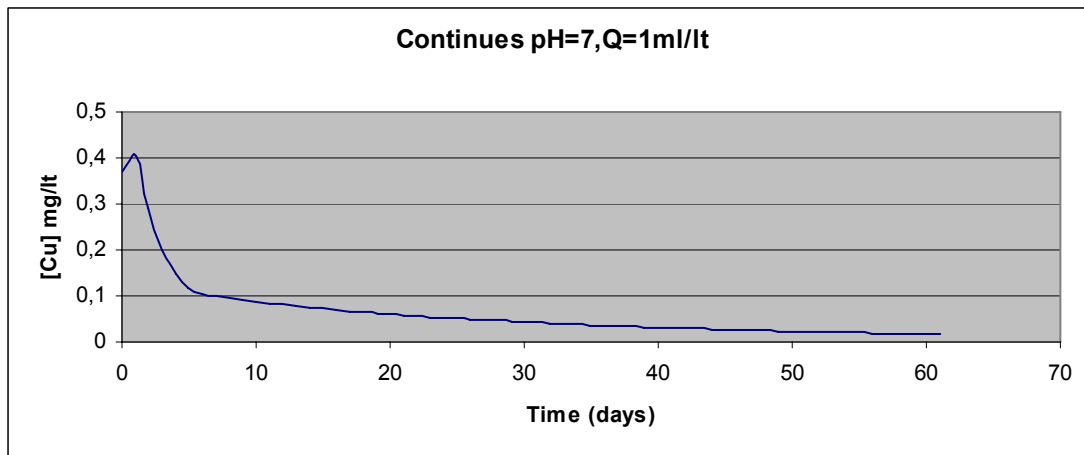
### 9.1.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων μοντελοποίησης με το HM-1D.

Από την μοντελοποίηση της ακόρεστης ζώνης με το HM-1D μπορούμε να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα όσων αφορά την κινητικότητα του χαλκού όταν λαμβάνουμε υπ' όψη και την κίνηση του νερού. Αρχικά μοντελοποιήθηκε η περίπτωση για  $\text{pH}=7$  και  $Q=1\text{ ml/lt}$ . Η Κατά την μοντελοποίηση όλοι οι παράμετροι οι οποίοι είχαν χρησιμοποιηθεί και στο MINEQL+ χρησιμοποιήθηκαν και στο HM-1D με μόνη εξαίρεση την ολική συγκέντρωση του χαλκού η οποία στο HM-1D βαθμονομήθηκε ίση με  $3.9 \cdot 10^{-4}$  ενώ η αντίστοιχη του MINEQL+ ήταν ίση με  $9.8 \cdot 10^{-3}$ . Όμως η περιοχή μελέτης είναι μεγάλη και τα δείγματα ενδέχεται να έχουν ληφθεί έχοντας μεγάλες αποστάσεις μεταξύ τους. Ο χαλκός δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένος σε όλη την

περιοχή μελέτης και επομένως διαφορές στην συγκέντρωσή του δικαιολογούνται. Θα πρέπει να τονιστεί ότι οι συγκεντρώσεις του MINEQL+ προσαρμοστήκανε ώστε να προσαρμοστούν στις συνθήκες των στηλών όπου η περιεκτικότητα σε έδαφος ήταν διαφορετική, πριν εισαχθούν στο HM-1D. Η στατιστική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της μοντελοποίησης έδειξε ότι το μοντέλο μπόρεσε να περιγράψει ικανοποιητικά το σύστημα στην περίπτωση του  $\text{pH}=7$  και μάλιστα τα αποτελέσματα του μοντέλου χημικής ισορροπίας και του μοντέλου συμμεταφοράς συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό.

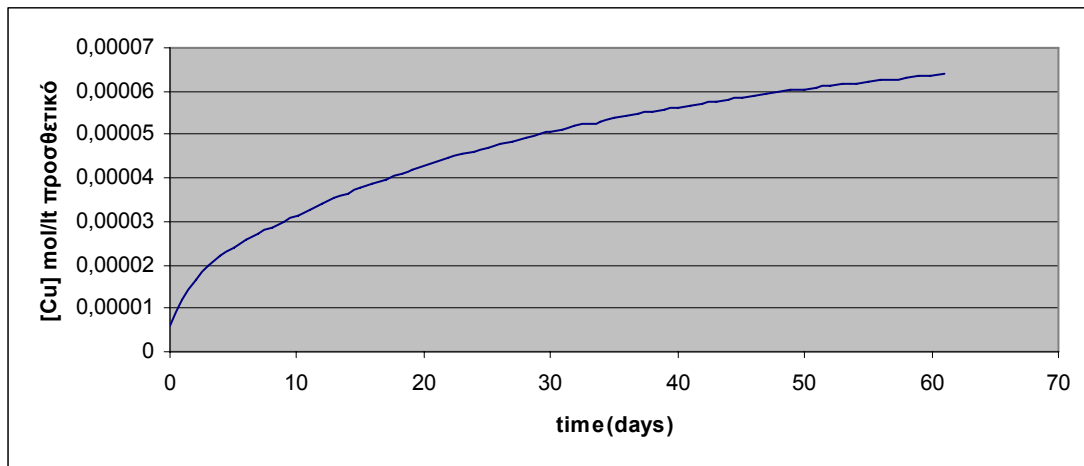
Παρατηρώντας το γράφημα 21 παρατηρούμε ότι το προφίλ της συγκέντρωσης του χαλκού ως προς τον χρόνο είναι τύπου I σύμφωνα με την θεωρία της υποεπένδυσης 7.5. Η εκχύλιση ξεκινάει με ένα αρχικό μέγιστο διότι ο εύκολα ανταλλάξιμος χαλκός εκχυλίζεται άμεσα. Η τιμή του μέγιστου εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του χαλκού στο έδαφος, το  $\text{pH}$  και τον ρυθμό εκχύλισης του χαλκού από το έδαφος. Η καμπύλη έχει σταθερά φθίνουσα μορφή διότι η συγκέντρωση του μετάλλου μειώνεται συνεχώς καθώς υπάρχει όλο και λιγότερη διαθέσιμη εκχυλίσιμη ποσότητα.

Όπως προαναφέραμε στο πρώτο κεφάλαιο το D.E.P. έθεσε ρεαλιστικά κριτήρια καθαρισμού με βάση την κινητικότητα του ρύπου στο έδαφος. Σύμφωνα με το D.E.P , τα κριτήρια καθαρισμού για την κινητικότητα του ρυπαντή στο έδαφος θα πρέπει να οριστούν σε τέτοιο επίπεδο, ώστε το εδαφικό νερό, όπως εισέρχεται στην ακόρεστη ζώνη να μην ξεπερνά τα κριτήρια προστασίας πόσιμου νερού (Drinking Water Standards-DWS) για τα υπόγεια νερά. Από το γράφημα 31 βλέπουμε πως η ολική συγκέντρωση του χαλκού στο νερό καθώς αυτό διηθείται στην ακόρεστη ζώνη, δεν υπερβαίνει το όριο των  $1,3\text{mg/l}$  (Όριο ποιότητας σύμφωνα με την νομοθεσία των Η.Π.Α.) σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης. Όμως δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι η μοντελοποίηση αφορά την περίπτωση  $\text{pH}=7$ . Στην περιοχή του Connecticut η όξινη βροχή είναι ένα συχνό φαινόμενο και είναι πιθανό μία όξινη απορροή να είχε ως αποτέλεσμα το όριο ποιότητας στον υπόγειο υδροφόρο να ξεπεραστεί.



**Γράφημα 31:** Συγκέντρωση ολικού χαλκού (mg/lt) σε σχέση με τον χρόνο( pH=7 ,Q=1ml/lt).

Τέλος, μελετήθηκε η ποσότητα του χαλκού που εκχυλίστηκε κατά την περίοδο 60 ημερών που ήταν και ο χρόνος της μοντελοποίησης. Για αυτό τον λόγο δημιουργήσαμε ένα προσθετικό διάγραμμα συγκέντρωσης-χρόνου (γράφημα 32). Υπολογίσαμε πως ύστερα από 60 μέρες έκπλυσης του εδάφους θα έχουν απομακρυνθεί  $3.6 \frac{\mu g - Cu}{gr - soil}$  (πυκνότητα κορεσμένου εδάφους 1157gr\lt στην στήλη) το οποίο αντιστοιχεί στο 0.9% του συνολικού χαλκού (396μgr/gr) ο οποίος υπάρχει στο έδαφος σύμφωνα με την μέθοδο HF Digestion. Το παραπάνω είναι ενδεικτικό της ισχυρότατης δέσμευσης του χαλκού στο έδαφος. Σύμφωνα με τον McBride (1994), η επιστημονική εμπειρία δείχνει ότι ορισμένοι ρυπαντές όπως ο μόλυβδος και ο χαλκός, προσροφώνται τόσο ισχυρά στο έδαφος ώστε η παρουσία τους να είναι ουσιαστικά μόνιμη. Περιοχές οι οποίες είχαν ρυπανθεί πριν δεκαετίες, ακόμα διατηρούν χαλκό και μόλυβδο στην επιφάνεια του εδάφους. Όπως αναφέρεται στην υποενότητα 7.5, οι Lackovic et al. υπολόγισαν ότι θα χρειαστούν 75,6 ισοδύναμα έτη κατακρίμνησης για να εκχυλιστεί το 2,3 % της συνολικής συγκέντρωσης του χαλκού.



## 9.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.

Με βάση τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης και την συζήτησή τους στην προηγούμενη υποενότητα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ο υπό συνθήκες ανομβρίας η συγκέντρωση του χαλκού στην κορεσμένη ζώνη της περιοχής μελέτης δεν είναι σε επικίνδυνα επίπεδα. Όσον αφορά την ακόρεστη ζώνη, η περίπτωση όξινης απορροής δεν μοντελοποιήθηκε σε αυτήν την εργασία και επομένως δεν μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα βάση του μοντέλου. Επομένως σε περίπτωση παρατεταμένης όξινης βροχής είναι πιθανό η συγκέντρωση του χαλκού στο υπόγειο νερό να ξεπεράσει τα επιτρεπόμενα όρια. Επίσης θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η εργασία αυτή μελετάει την κινητικότητα ενός μετάλλου μόνο ενώ η περιοχή μελέτης είναι βεβαρημένη από ένα σύνολο βαρέων μετάλλων. Τα κριτήρια ρύπανσης θα πρέπει να καθοριστούν βάση της συνολικής ρύπανσης, διότι μπορεί να καταλήξουμε ότι ο χαλκός στο μεγαλύτερο ποσοστό του παραμένει προσροφημένος στο έδαφος αλλά αυτό μπορεί να μην συμβαίνει με κάποιο άλλο μέταλλο. Στην μεταπτυχιακή εργασία της Περουλάκη Ε. (2005) έγινε προσπάθεια προσομοίωσης του συνολικού συστήματος και τα μοντέλα κατέληξαν ότι η ανθρώπινη υγεία κινδυνεύει άμεσα από το κάδμιο και το χρώμιο.

Όσον αφορά την ικανότητα των μοντέλων να προσομοιώνουν το σύστημά μας καταλήξαμε ότι η μοντελοποίηση από το MINEQL+ και το HM-1D ήταν άκρως επιτυχής. Και πάλι όμως δεν γνωρίζουμε αν τα παραπάνω μοντέλα θα μπορούσαν να περιγράψουν επιτυχώς συνδυαστικά το πραγματικό σύστημα το οποίο αποτελείται από περισσότερα βαρέα μέταλλα γεγονός που επιβαρύνει την αριθμητική επίλυση με επιπλέον εξισώσεις.

### 9.3 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Όπως έχουμε επισημάνει στην υποενότητα 2.3 η μελέτη του βαθμού ρύπανσης μίας περιοχής δεν πρέπει να γίνεται βάση του συνολικού χαλκού αλλά λαμβάνοντας υπόψη τις συγκεντρώσεις των βιοδιαθέσιμων μορφών του. Επομένως θα πρέπει η νομοθεσία των κρατών να καθορίζει τα όρια ποιότητας με βάση την παραπάνω διαπίστωση. Τα τελευταία χρόνια αυτό έγινε κατανοητό και πλέον τα όρια ποιότητας καθορίζονται βάση των συνθηκών που επικρατούν σε μία περιοχή και όχι βάση του συνολικού χαλκού. Παρόλα αυτά είναι αναγκαίο η συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων να μελετηθεί περαιτέρω προκειμένου να εντοπιστούν οι μηχανισμοί οι οποίοι καθορίζουν την κινητικότητά τους στο περιβάλλον με αποτέλεσμα να προβλέπεται με επιτυχία η εκχύλισή τους στο υπόγειο νερό.

Τα μεγαλύτερα προβλήματα κατά την μοντελοποίηση των βαρέων μετάλλων δεν προέρχονται από την εννοιολογική τους δομή αλλά από την έλλειψη σταθερών ισορροπίας (Schecher και McAnoy, 1992). Επομένως θα πρέπει να δοθεί βαρύτητα στην μοντελοποίηση επιπέδου 3 μέσω της συνεχούς έρευνας ώστε να εξακριβωθούν οι χημικές ουσίες οι οποίες δημιουργούνται στα περίπλοκα περιβαλλοντικά συστήματα και να εξακριβωθούν οι θερμοδυναμικές του ιδιότητες. Παρόλα αυτά, η χρησιμοποίηση των σταθερών ενδογενούς προσρόφησης οι οποίες εξήχθησαν από κάποιο έδαφος από τους Sposito et al. 1988 και τους

Goldberg και Glaubig, 1986, μπορούσαν να περιγράψουν μόνο ποιοτικά την προσρόφηση σε άλλα εδάφη.

Τέλος, θα πρέπει οι έρευνες στον τομέα χημικής ισορροπίας να στοχεύουν στην ανάπτυξη νέων υπολογιστικών μοντέλων καθώς και στην βελτιστοποίηση των ήδη υπαρχόντων προκειμένου να γίνουν βήματα προς την καλύτερη κατανόηση της χημείας των υδατικών συστημάτων.

### **Ελληνική Βιβλιογραφία**

Γιδαράκος Ε., Αϊβαλιώτη Μ. (2005) “Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους”, παράγραφος 2.1.2 “Διάχυση-Διασπορά”, εκδόσεις “Ζυγός”.

Καββαδάς Μ. (2004) “Περιβαλλοντική γεωτεχνική”, κεφάλαιο 2ο “Αλληλεπίδραση ρύπων με το έδαφος”, σύγγραμμα Ε.Μ.Π.

Καββαδάς Μ. (2004) “Στοιχεία Εδαφομηχανικής”, κεφάλαιο 2ο “Φυσικά χαρακτηριστικά των εδαφών”, σύγγραμμα Ε.Μ.Π.

Κοκκινάκη Α. (2005), “Κατανομή και κινητικότητα του χαλκού σε εδάφη θερμοκηπίου.”

Περουλάκη Ε. (2007), “Μοντελοποίηση της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη”, Διατριβή Μ. Sc.

### **Αγγλική Βιβλιογραφία**

Agency for Toxic substances and Decease Registry ‘Chemical and Physical Formation of Copper, 2004.

Council Directive 98/83/EC, (1998), on the quality of water intended for human consumption, Official Journal of the European Communities, L 330/32.

Dijkstra J., Meeussen J. and Comans R. ‘Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study.’, 2004



Electric Power Research Institute (EPRI), (1984), "Chemical Attenuation Rates, Coefficients, and Constants in Leachate Migration, Volume 1: A critical Review", EA-3356, Volume 1, Research Project 2198-1.

Goldberg S., (1995), "Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models", Soil Science and Society of America, Special Publication 42.

ICA project 'The biological importance of copper, 1995

US Department of Health and Human Services 'Toxicological profile of copper', 2004

McBride M. B., (1994), "Environmental Chemistry of Soils", Oxford University Press.

Palmer C. D., Fish W., (1991), "Physiochemical Processes: Inorganic Contaminants", chapter 12 in Site Characterization for Subsurface Remediation, EPA, Seminar Publication, EPA 625/4-91/026.

Schecher W. D., McAvoy D.C., (1992), "MINEQL+: A Software Environment for Chemical Equilibrium Modeling", Comp., Environ. and Urban Systems, Vol. 16: 65-76.

Schecher W. D., McAvoy D.C., (2003), "MINEQL+, A Chemical Equilibrium Modeling System", Version 4.5 for Windows.

Schnoor J.L. (2003), "Περιβαλλοντικά Μοντέλα", Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.

Shen H., Nikolaidis N. P., (1997), “A direct substitution method for multicomponent solute transport in ground water”, *Ground water* 35 (1): 67-78.

Strawn D. G., Sparks D. L., (1999), “Sorption Kinetics of Trace Elements in Soils and Soil Materials”, in “Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone”, edited by Selim H. M., Iskandar I. K., Lewis Publishers.

Suarez D. L. and Goldberg S., (1994), “Modeling Soil Solution, Mineral Formation and Weathering”, *Quantitative Modeling of Soil Forming Processes*, Soil Science Society of America, Special Publication 39.

Nikolaidis N. P., Hellerich L. A., and Lackovic J. A., (1999), “Methodology for Site-Specific Mobility-Based Cleanup Standards for Heavy Metals in Glaciated Soils”, *Environmental Science and Technology*, 33: 2910-2916.

Nikolaidis N.P., Shen H., (1997), “HM-1D MODEL: User’s Manual”, University of Connecticut report.

WHO, (2004), “Copper in Drinking-water-Background document for development of *WHO Guidelines for Drinking-water Quality*”, WHO/SDE/WSH/03.04/88.

### **Πηγές από internet**

[www.acu-cell.com](http://www.acu-cell.com)

[www.basemetals.com](http://www.basemetals.com)

[www.copper.org](http://www.copper.org)

[www.chem.uoa.gr/courses/organiki\\_1/val\\_oikotox.pdf](http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/val_oikotox.pdf) ,Βαλαβανίδης Α. ,2007, Έκδοση τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών

[www.food-info.com](http://www.food-info.com)

[www.metal.ntua.gr/uploads/3121/6a\\_EDAFOS.pdf](http://www.metal.ntua.gr/uploads/3121/6a_EDAFOS.pdf), Λυκούδη Ε. , 2005, έκδοση τμήματος μεταλλιολόγων, Ε.Μ.Π

[www.nesoil.com](http://www.nesoil.com), USDA-NRCS “Providing Soil Information Data for New England”, Jim Turenne , “New England Soil Formation” (power point presentation).