



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ &  
ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΛΑΦΩΝ**

**«ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΒΑΡΕΩΝ  
ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΡΥΠΑΣΜΕΝΑ ΕΛΑΦΗ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΠΕΡΟΥΛΑΚΗ ΕΛΠΙΔΑ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:  
ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ Ν. (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)  
ΚΑΡΑΤΖΑΣ Γ.  
ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ Δ.**

**Χανιά, Απρίλιος 2007**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Νικόλαο Νικολαΐδη για τη συνεχή καθοδήγηση και τη σημαντική βοήθειά του, κατά το χρονικό διάστημα της διεξαγωγής της συγκεκριμένης διατριβής, καθώς και για τη γενικότερη εμπιστοσύνη που μου έχει δείξει κατά τη διάρκεια της εργασίας μου στο εργαστήριό του. Επίσης ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον καθηγητή κ. Γ. Καρατζά και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Δ. Μαντζαβίνο, για την ευγενική διάθεσή τους να μελετήσουν και να αξιολογήσουν την παρούσα εργασία.

Θα ήθελα, επιπλέον, να ευχαριστήσω όλους τους μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών για την άψογη συνεργασία που είχαμε όλο αυτόν τον καιρό και ιδιαίτερα την διδακτορική φοιτήτρια, Τυροβολά Κωνσταντίνα για τις πολύτιμες συμβουλές της.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την στήριξη που μου παρέχουν σε κάθε μου προσπάθεια.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση του υπόγειου νερού με βαρέα μέταλλα σε περιοχές με βιομηχανικές εγκαταστάσεις είναι ένα πρόβλημα πολύ διαδεδομένο. Η διαρροή από το ρεύμα των αποβλήτων καθώς και η παλαίωση των δεξαμενών οδηγεί στην απελευθέρωση βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον. Η τύχη των ρυπαντών μετά την απελευθέρωσή τους εξαρτάται από αρκετές παραμέτρους, οι κυριότερες από τις οποίες είναι η υδρογεωλογία της περιοχής, η διαλυτότητα και η μορφή των βαρέων μετάλλων στο έδαφος, οι διεργασίες της εξασθένησης και της ακινητοποίησης αυτών, καθώς και η έκταση του πλούμιου της ρύπανσης.

Για την πρόβλεψη της τύχης και της μεταφοράς των βαρέων μετάλλων στα εδάφη, χρειάζονται μοντέλα που να περιέχουν αντιδράσεις συγκράτησης και απελευθέρωσης των μετάλλων από την εδαφική μήτρα.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μοντελοποίηση της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων (κάδμιο, νικέλιο, χαλκός, χρώμιο και ψευδάργυρος) σε εδάφη. Χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από batch πειράματα εκρόφησης σε ισορροπία και από πειράματα συνεχούς ροής σε στήλες. Τα δεδομένα από τα batch πειράματα εκρόφησης μοντελοποιήθηκαν με το μοντέλο χημικής ισορροπίας MINEQL+. Τα δεδομένα από τα πειράματα συνεχούς ροής σε στήλες μοντελοποιήθηκαν με το μονοδιάστατο μοντέλο συµμεταφοράς και χημικής ταυτοποίησης, HM1-D καθώς και με δύο διαφορετικά αναλυτικά μοντέλα.

Το μοντέλο χημικής ισορροπίας MINEQL+, περιέγραψε με επιτυχία τα πειραματικά δεδομένα εκρόφησης σε ισορροπία. Το μοντέλο HM-1D δεν περιέγραψε ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα και χρειάστηκε η ανάπτυξη και εφαρμογή των δυο αναλυτικών μοντέλων. Η μοντελοποίηση των πειραμάτων συνεχούς ροής σε στήλες με τα αναλυτικά μοντέλα ήταν ικανοποιητική.

Η βαθμονόμηση των παραμέτρων των βασικότερων μηχανισμών, που ελέγχουν τη διαλυτή συγκέντρωση των μετάλλων, εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες (π.χ., εδαφικό pH) που επικρατούν στο εκάστοτε σύστημα.

Η μοντελοποίηση που έχει πραγματοποιηθεί στην παρούσα εργασία, περιέγραψε σε μεγάλο βαθμό επιτυχώς την κινητικότητα των μετάλλων στο έδαφος, αλλά και επισήμανε τις αδυναμίες που μπορεί να παρουσιαστούν σε μια τέτοια προσπάθεια. Επισημαίνει, επομένως την ανάγκη για βελτίωση των ήδη υπάρχοντων μοντέλων ή τη δημιουργία νέων μοντέλων, τα οποία θα μπορούν με μεγαλύτερη επιτυχία να προσομοιώνουν τα εδαφικά συστήματα.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- Χρήσεις, απελευθέρωση στο περιβάλλον, επιπτώσεις στην υγεία και όρια ποιότητας υδάτων για τα βαρέα μέταλλα .....	1
1.1 Κάδμιο .....	1
1.1.1 Γενική περιγραφή .....	1
1.1.2 Χρήσεις .....	1
1.1.3 Απελευθέρωση καδμίου στο περιβάλλον .....	2
1.1.4 Έδαφος.....	2
1.1.5 Αέρας .....	3
1.1.6 Νερό .....	3
1.1.7 Τροφές.....	3
1.1.8 Επιπτώσεις στην υγεία .....	4
1.2 Χαλκός .....	4
1.2.1 Γενική Περιγραφή.....	4
1.2.2 Χρήσεις .....	5
1.2.3 Απελευθέρωση χαλκού στο περιβάλλον .....	5
1.2.4 Έδαφος.....	5
1.2.5 Αέρας .....	6
1.2.6 Νερό .....	6
1.2.7 Τροφές.....	7
1.2.8 Επιπτώσεις στην υγεία .....	7
1.3 Χρώμιο.....	8
1.3.1 Γενική Περιγραφή.....	8
1.3.2 Χρήσεις .....	8
1.3.3 Απελευθέρωση χρωμίου στο περιβάλλον .....	8
1.3.4 Έδαφος.....	8
1.3.5 Αέρας .....	9
1.3.6 Νερό .....	9
1.3.7 Τροφές.....	9
1.3.8 Επιπτώσεις στην υγεία .....	10
1.4 Νικέλιο.....	10
1.4.1 Γενική Περιγραφή.....	10
1.4.2 Χρήσεις .....	10
1.4.3 Απελευθέρωση νικελίου στο περιβάλλον .....	11
1.4.4 Έδαφος.....	11
1.4.5 Αέρας .....	11
1.4.6 Νερό .....	11
1.4.7 Τροφές.....	12
1.4.8 Επιπτώσεις στην υγεία .....	12
1.5 Ψευδάργυρος.....	12
1.5.1 Γενική Περιγραφή.....	12
1.5.2 Χρήσεις και απελευθέρωση ψευδαργύρου στο περιβάλλον .....	13
1.5.3 Έδαφος.....	13
1.5.4 Αέρας .....	13
1.5.5 Νερό .....	13
1.5.6 Τροφές.....	14
1.5.7 Επιπτώσεις στην υγεία .....	14
1.6 Όρια Ποιότητας.....	14
1.6.1 Όρια ποιότητας για πόσιμο νερό.....	14
1.6.2 Όρια ποιότητας νερού για διάφορες χρήσεις.....	15

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- Χαρακτηριστικά των εδαφών και διεργασίες που επηρεάζουν την κινητικότητα των μετάλλων στα εδάφη.....	16
2.1 Δημιουργία και σύσταση των εδαφών.....	16
2.2 Ιδιότητες της επιφάνειας των εδαφών .....	17
2.2.1. Ειδική επιφάνεια .....	17
2.2.2. Ενεργές ομάδες επιφανείας.....	18
2.2.3. Φορτίο επιφανείας .....	18
2.3. Διεργασίες αλληλεπίδρασης των μετάλλων με τα εδαφικά συστήματα.....	20
2.3.1 Γενικά.....	20
2.3.2 Υδατική συμπλοκοποίηση .....	21
2.3.3 Οξειδοαναγωγή .....	22
2.3.4 Ιοντοανταλλαγή .....	23
2.3.5 Προσρόφηση.....	23
2.3.6 Επιφανειακή καθίζηση/ διαλυτοποίηση.....	27
2.3.7 Διάχυση.....	29
2.4. Παράγοντες που ελέγχουν την κινητικότητα των χημικών ειδών στα εδάφη ..	31
2.4.1 Γενικά.....	31
2.4.2 Η χημική μορφή και η φύση του είδους .....	31
2.4.3 Η χημική και ορυκτολογική φύση του εδάφους .....	31
2.4.4 Το φυσικό και βιολογικό περιβάλλον του εδάφους.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-Τα βαρέα μέταλλα στα εδαφικά συστήματα .....	33
3.1 Κάδμιο .....	33
3.1.1 Γενικά.....	33
3.1.2 Σχετική σταθερότητα στερεών και διαλυτών ειδών .....	33
3.1.3 Καθίζηση/Διαλυτοποίηση.....	34
3.1.4 Προσρόφηση/ Εκρόφηση.....	35
3.2 Χρώμιο.....	37
3.2.1 Γενικά.....	37
3.2.2 Σχετική σταθερότητα στερεών και υδατικών ειδών .....	38
3.2.3 Καθίζηση/ Διαλυτοποίηση.....	40
3.2.4 Προσρόφηση/ Εκρόφηση.....	40
3.3 Χαλκός .....	41
3.3.1 Γενικά.....	41
3.3.2 Σχετική σταθερότητα στερεών και υδατικών ειδών .....	42
3.3.3 Καθίζηση/ Διαλυτοποίηση.....	44
3.3.4 Προσρόφηση/ Εκρόφηση.....	44
3.4 Νικέλιο.....	45
3.4.1 Γενικά.....	45
3.4.2 Σχετική σταθερότητα στερεών και υδατικών ειδών .....	46
3.4.3 Καθίζηση/ Διαλυτοποίηση.....	47
3.4.4 Προσρόφηση/ Εκρόφηση.....	47
3.5 Ψευδάργυρος.....	48
3.5.1 Γενικά.....	48
3.5.2 Σχετική σταθερότητα των στερεών και διαλυτών ειδών .....	49
3.5.3 Καθίζηση/ Διαλυτοποίηση.....	50
3.5.4 Προσρόφηση/ Εκρόφηση.....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4– Μοντέλα προσομοίωσης εδαφικών συστημάτων .....	52
4.1 Εισαγωγικά .....	52
4.2. Χημική ισορροπία.....	52
4.2.1 Μοντέλα ταυτοποίησης ειδών σε διαλύματα.....	52

4.2.2 Μοντέλα πρόβλεψης .....	54
4.3. Μοντέλα προσρόφησης .....	55
4.3.1 Εμπειρικά μοντέλα.....	55
4.3.1.1 Ταξινόμηση ισόθερων προσρόφησης.....	55
4.3.1.2 Εμπειρικά πρότυπα προσρόφησης.....	57
4.3.1.3 Μειονεκτήματα των εμπειρικών μοντέλων .....	58
4.3.2 Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης.....	59
4.3.2.1 Γενικά.....	59
4.3.2.2 Θεωρητικό υπόβαθρο-Μοντέλα Gouy-Chapman και Stern .....	59
4.3.2.3 Ιστορική αναδρομή .....	62
4.3.2.4 Μοντέλα Σταθερής Χωρητικότητας και Τριπλής Στιβάδας.....	64
4.3.2.5 Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης σε υπολογιστικά μοντέλα χημικής ισορροπίας.....	69
4.3.2.6 Περιορισμοί στην εφαρμογή των μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης σε εδαφικά συστήματα .....	70
4.4. Μοντέλα συμμεταφοράς .....	70
4.4.1 Μονοπάτι της αντίδρασης.....	70
4.4.2 Συμμεταφορά πολλών συστατικών.....	71
4.4.2.1 Κορεσμένη και/ή Σταθερή Ροή Νερού .....	71
4.4.2.2 Ακόρεστη Ροή Νερού .....	71
4.4.2.3 Μοντέλα χημικής κινητικής.....	72
4.4.2.4 Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης σε υπολογιστικά μοντέλα συμμεταφοράς.....	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5- Μοντέλο χημικής ισορροπίας MINEQL+ .....	73
5.1 Εισαγωγή .....	73
5.2 Διαδικασία επίλυσης του προβλήματος της χημικής ισορροπίας με το πρόγραμμα MINEQL+ .....	74
5.2.1 Γενικά.....	74
5.2.2 Στρατηγική επίλυσης .....	74
5.2.3 Καθορισμός του χημικού συστήματος.....	75
5.2.4 Διορθώσεις ιοντικής ισχύος και θερμοκρασίας.....	79
5.2.5 Μοντέλα προσρόφησης .....	80
5.2.6 Υπολογιστική διαδικασία .....	80
5.2.7 Κριτήρια σύγκλισης.....	84
5.2.8 Πολλαπλές επιλύσεις .....	84
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6- Περιγραφή του μοντέλου HM-1D.....	85
6.1 Γενικά.....	85
6.2 Ανάπτυξη και εφαρμογή της μεθόδου .....	86
6.2.1 Μαθηματική περιγραφή της συμμεταφοράς πολλών συστατικών .....	86
6.2.2 Διακριτοποίηση της εξίσωσης συμμεταφοράς .....	88
6.2.3 Επίλυση του συστήματος συμμεταφοράς πολλών συστατικών.....	90
6.2.4 Οριακές συνθήκες .....	90
6.3 Διάχυση.....	92
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- Ανάπτυξη αναλυτικών μοντέλων .....	94
7.1 Αναλυτικό μοντέλο-1.....	94
7.1.1 Παραλλαγή του αναλυτικού μοντέλου-1 .....	97
7.2 Αναλυτικό μοντέλο-2.....	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 - Περιγραφή περιοχής μελέτης .....	100
8.1 Εισαγωγικά .....	100
8.2 Προσέγγιση του προβλήματος.....	100

8.2.1 Φυσικός χαρακτηρισμός του εδάφους.....	100
8.2.2 Προσδιορισμός Ολικής Συγκέντρωσης Μετάλλων .....	102
8.2.3 Χημικός χαρακτηρισμός του εδάφους.....	102
8.2.4 Πειράματα έκπλυσης με στήλες συνεχούς ροής.....	107
8.3 Όρια λήψης μέτρων σε εδάφη .....	114
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9-Μοντελοποίηση των batch πειραμάτων εκρόφησης με το μοντέλο MINEQL+ .....	117
9.1 Εισαγωγικά .....	117
9.2 Μεθοδολογία.....	117
9.2.1 Επιλογή των χημικών συστατικών που περιγράφουν το σύστημα.....	117
9.2.2 Δημιουργία των χημικών ειδών .....	118
9.2.3 Καθορισμός της ολικής συγκέντρωσης των συστατικών .....	121
9.2.4 Επιλογή μοντέλου επιφανειακής προσρόφησης .....	123
9.3 Αποτελέσματα.....	123
9.3.1 Στατιστική αξιολόγηση αποτελεσμάτων .....	127
9.3.2 Κυρίαρχα χημικά είδη.....	128
9.4 Μοντελοποίηση των πειραμάτων ισορροπίας με αναλογία εδάφους/αιωρήματος 2% .....	136
9.4.1 Στατιστική αξιολόγηση αποτελεσμάτων .....	139
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10-Μοντελοποίηση των πειραμάτων έκπλυσης με στήλες συνεχούς ροής με το μοντέλο HM-1D.....	141
10.1 Εισαγωγή .....	141
10.2 Μεθοδολογία.....	142
10.3 Αποτελέσματα.....	145
10.3.1 Στήλες με pH εισόδου 7,0 και ονομαστική παροχή $Q=1\text{mL/min}$ .....	145
10.3.2 Στήλες με pH εισόδου 4,0 και ονομαστική παροχή $Q=1\text{mL/min}$ .....	149
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11- Μοντελοποίηση των πειραμάτων έκπλυσης με στήλες συνεχούς ροής με τα αναλυτικά μοντέλα .....	159
11.1 Αναλυτικό μοντέλο-1.....	159
11.1.1 Στήλες με $\text{pH}=7$ και ονομαστική παροχή λειτουργίας $Q=1\text{mL/min}$ .....	159
11.1.2 Στήλες με $\text{pH}=4$ και ονομαστική παροχή λειτουργίας, $Q=1\text{mL/min}$ .....	164
11.2 Αναλυτικό μοντέλο-2.....	172
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	179
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	181
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	185

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- Χρήσεις, απελευθέρωση στο περιβάλλον, επιπτώσεις στην υγεία και όρια ποιότητας υδάτων για τα βαρέα μέταλλα**

### **1.1 Κάδμιο**

#### **1.1.1 Γενική περιγραφή**

Το κάδμιο είναι ένα μαλακό, ελατό, ασημόλευκο μέταλλο, το οποίο μαζί με τον ψευδάργυρο και τον υδράργυρο ανήκει στην ομάδα Pb του περιοδικού συστήματος. Έχει ένα σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (320,9°C) και σημείο βρασμού (765°C) και μια σχετικά υψηλή πίεση ατμών. Στον αέρα το κάδμιο οξειδώνεται γρήγορα σε οξείδιο του καδμίου. Εντούτοις, παρουσία αντιδραστικών αερίων ή ατμών, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, οι υδατικοί ατμοί, το διοξείδιο και τριοξείδιο του θείου, οι ατμοί του καδμίου αντιδρούν με αυτά και παράγουν ανθρακικό, υδροξείδιο, θειώδες και θειικό κάδμιο, αντίστοιχα. Αυτές οι ενώσεις μπορεί να σχηματιστούν σε καπνοδόχους και να απελευθερωθούν στη συνέχεια στην ατμόσφαιρα. Πολλές ανόργανες ενώσεις του καδμίου είναι σχετικά διαλυτές στο νερό. (WHO, 2000)

#### **1.1.2 Χρήσεις**

Το κάδμιο είναι ένα σχετικά σπάνιο στοιχείο (0,2 mg/kg στο φλοιό της γης) και δεν απαντάται σε καθαρή μορφή στη φύση. Εντοπίζεται, κυρίως, σε μεταλλεύματα σουλφιδίων του ψευδαργύρου, του μόλυβδου και του χαλκού. Το κάδμιο ξεκίνησε να παράγεται για εμπορικούς λόγους, μόλις τον 20ο αιώνα. Αποτελεί παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής ψευδαργύρου. Πριν τον Α' Παγκόσμιο Πόλεμο, το κάδμιο συνήθως δεν ανακτώνταν από τις εγκαταστάσεις ψευδαργύρου ή άλλων μη σιδηρούχων μετάλλων, γεγονός που οδήγησε σε μια ανεξέλεγκτη ρύπανση του περιβάλλοντος για πολλές δεκαετίες. Η μέση ετήσια παγκόσμια παραγωγή καδμίου αυξήθηκε από 20 τόνους το 1920 σε 12.000 τόνους την περίοδο 1960-1969, 17.000 τόνους το 1970-1984, ενώ μετά το 1987 η παραγωγή του κυμαίνεται κοντά στους 20.000 τόνους.

Το μοτίβο των χρήσεων του καδμίου έχει αλλάξει τα τελευταία χρόνια. Κατά το παρελθόν, το κάδμιο χρησιμοποιούνταν κυρίως για το γαλβανισμό των μετάλλων και ως χρωστική ουσία ή σταθεροποιητής πλαστικών. Το 1960, η χρήση του σε επικαλύψεις και ο τομέας της επιμετάλλωσης ήταν υπεύθυνοι για το 50% της κατανάλωσης καδμίου παγκοσμίως, αλλά το 1990 το ποσοστό αυτό έπεσε στο 8%. Στις μέρες μας, η παραγωγή μπαταριών νικελίου-καδμίου καταναλώνει το 55% του καδμίου και αναμένεται αύξηση του ποσοστού αυτού, καθώς παρατηρείται αντίστοιχη αύξηση στη χρήση επαναφορτιζόμενων μπαταριών, ενώ αναμένεται και μελλοντική χρήση τους για ηλεκτρικά οχήματα. Η απαίτηση για κάδμιο στις



μπαταρίες νικελίου-καδμίου μετατοπίστηκε από 3.000 τόνους το 1980 σε 9.000 τόνους το 1990. Οι άλλες χρήσεις του καδμίου παρουσιάζουν μια τάση μείωσης: 20% ως χρωστικής ουσίας, 8% στην επιμετάλλωση και 10% ως σταθεροποιητής. Από πολλές απόψεις, το κάδμιο αποτελεί ένα ζωτικό κομμάτι της σύγχρονης τεχνολογίας με αμέτρητες εφαρμογές στις βιομηχανίες της ηλεκτρονικής, των επικοινωνιών και της παραγωγής ενέργειας (WHO, 2000).

### **1.1.3 Απελευθέρωση καδμίου στο περιβάλλον**

Το κάδμιο είναι ένα από τα πιο τοξικά και επικίνδυνα μέταλλα. Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος με κάδμιο είναι: τα αεrolύματα των μεταλλουργιών και της καύσης των απορριμμάτων, τα απόβλητα των εργοστασίων επιμετάλλωσης και των βιομηχανιών παραγωγής φωσφορικών λιπασμάτων. Συγκεκριμένα:

- Απαέρια, σκόνη και απόβλητα από την εξόρυξη και καθαρισμό των Pb και Zn.
- Νερό πλύσης από το γαλβανισμό με 100-500 ppm καδμίου.
- Οι βιομηχανίες σιδήρου, χάλυβα και μη σιδηρούχων μετάλλων παράγουν σκόνη, απαέρια, απόβλητα και ιλύ που περιέχουν κάδμιο.
- Ο ψευδάργυρος που χρησιμοποιείται στις γαλβανικές επικαλύψεις των μετάλλων περιέχει περίπου 0,2% κάδμιο ως πρόσμιξη. Εκτιμάται ότι όλο αυτό το κάδμιο χάνεται στο περιβάλλον μέσω διάβρωσης μέσα σε 4-12 έτη.
- Η φθορά των ελαστικών των αυτοκινήτων που περιέχουν 20-90 ppm καδμίου ως πρόσμιξη στο οξειδίο του ψευδαργύρου που χρησιμοποιείται ως επιταχυντής.
- Τα φωσφορικά πετρώματα μπορεί να περιέχουν 100 ppm καδμίου και τα φωσφορικά λιπάσματα είναι μια πηγή καδμίου στο περιβάλλον, τα οποία περιλαμβάνουν 5-100 mg Cd/kg λιπάσματος.
- Το κάρβουνο περιέχει 0,25-5 ppm και τα θερμαντικά έλαια κατά μέσο όρο 0,3 ppm καδμίου, ένα άγνωστο ποσό του οποίου αποβάλλεται στην ατμόσφαιρα.
- Ιλύς αποβλήτων περιέχει έως και 3 ppm κάδμιο (Οικονομόπουλος, 2001).

### **1.1.4 Έδαφος**

Το αποτέλεσμα αυτών των πρακτικών είναι η συσσώρευση του καδμίου στο έδαφος, παρέχοντας μια πηγή λήψης από τα φυτά. Το κάδμιο που έχει συσσωρευθεί μπορεί, επίσης, να εκπλυθεί υπό συγκεκριμένες εδαφικές και περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι μέσες συγκεντρώσεις του καδμίου σε αγροτικές περιοχές είναι συνήθως μικρότερες των 0,4 mg/kg, με μια μέγιστη τιμή 3 mg/kg. Εδάφη με υψηλή ρύπανση, μπορεί, εντούτοις, να περιέχουν συγκεντρώσεις καδμίου έως 10 mg/kg ή και παραπάνω. Αυξημένες συγκεντρώσεις καδμίου στο έδαφος μπορεί, επίσης, να έχουν και φυσική προέλευση. Για παράδειγμα, εδάφη που προέρχονται από μαύρο αργιλικό σχιστόλιθο μπορεί να περιέχουν συγκεντρώσεις καδμίου μεγαλύτερες των 20 mg/kg. Παρόλα αυτά, σε εδαφικά διαλύματα οι συγκεντρώσεις του καδμίου σπάνια υπερβαίνουν τα

10  $\mu\text{g/L}$  σε περιοχές με γεωργικές καλλιέργειες. Φυσικές συγκεντρώσεις καδμίου έως και 800  $\mu\text{g/L}$  έχουν παρατηρηθεί σε διηθημένα δείγματα επιφανειακών και αβαθών υπόγειων νερών σε ορισμένες περιοχές με αποθέσεις μεταλλευμάτων.

Η τύχη του καδμίου που οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την παραμονή και την κινητικότητα του στα εδάφη (Kookana et al., 1999).

### **1.1.5 Αέρας**

Σε μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε διάφορες ευρωπαϊκές χώρες σχετικά με τις εκπομπές ιχνομετάλλων από μεγάλες ανθρωπογενείς πηγές (π.χ., μεταλλεία μη-σιδηρούχων μετάλλων), έδειξαν ότι στην Ελλάδα, για το έτος 1982 οι εκπομπές καδμίου στην ατμόσφαιρα από 14 σημειακές πηγές ήταν 3,2t/έτος (Pacyna et al., 1991).

Υποθέτοντας μια ημερήσια εισπνοή 20m<sup>3</sup> αέρα και παρόμοιες συγκεντρώσεις καδμίου στον αέρα των εσωτερικών και εξωτερικών χώρων, η μέση ποσότητα καδμίου που εισπνέεται καθημερινά από ανθρώπους σε αγροτικές, αστικές και βιομηχανικές περιοχές δε θα πρέπει να υπερβίνει τα 0,01, 0,2 και 0,4  $\mu\text{g}$ , αντίστοιχα. Η εναπόθεση του εισπνεόμενου καδμίου στους πνεύμονες κυμαίνεται από 10% έως 50%, εξαρτώμενη από το μέγεθος των αέριων σωματιδίων. Ο καπνός των τσιγάρων αποτελεί μια επιπλέον πηγή πρόσληψης καδμίου (WHO, 2000).

### **1.1.6 Νερό**

Το πόσιμο νερό περιέχει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις καδμίου, συνήθως 0,01-1  $\mu\text{g/L}$ . Σε μια έρευνα στην Ολλανδία, περίπου το 99% των δειγμάτων πόσιμου νερού το 1982 περιείχαν συγκέντρωση καδμίου μικρότερη του 0,1  $\mu\text{g/L}$ . Επίπεδα έως και 5  $\mu\text{g/L}$  έχουν αναφερθεί περιστασιακά και σε σπάνιες περιπτώσεις έως και 10  $\mu\text{g/L}$ . Σε ρυπασμένες περιοχές, το νερό γεωτρήσεων μπορεί να περιέχει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου (>25  $\mu\text{g/L}$ ) (WHO, 2000).

### **1.1.7 Τροφές**

Για μη καπνιστές, η τροφή αποτελεί την σημαντικότερη πηγή καδμίου. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στο γάλα (~1  $\mu\text{g/kg}$ ). Η συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται από 1-50  $\mu\text{g/kg}$  στο κρέας, στα ψάρια και στα φρούτα και 10-300  $\mu\text{g/kg}$  στο σιτάρι, το ρύζι και τις πατάτες. Τα υψηλότερα επίπεδα καδμίου (100-1000  $\mu\text{g/kg}$ ) εντοπίζονται σε εσωτερικά όργανα (συκώτι και νεφρά) θηλαστικών και συγκεκριμένων ειδών μυδιών, στρειδιών και κτενιών. Η μέση ημερήσια πρόσληψη καδμίου μέσω της τροφής στις Ευρωπαϊκές χώρες και στη Βόρειο Αμερική είναι 15-25  $\mu\text{g}$ , αλλά παρουσιάζονται και μεγάλες διακυμάνσεις ανάλογα με την ηλικία και τις

διατροφικές συνήθειες. Η μέση απορρόφηση καδμίου από τον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφής υπολογίζεται στο 1  $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$  (WHO, 2000).

### 1.1.8 Επιπτώσεις στην υγεία

Το κάδμιο είναι ένα τοξικό μέταλλο που προσλαμβάνεται εύκολα από τα φυτά και διοχετεύεται μέσω της τροφικής αλυσίδας στα νεφρά και στο συκώτι του ανθρώπου με αποτέλεσμα να προξενεί σοβαρές βλάβες στην υγεία. Οι μακροχρόνιες επιπτώσεις από τις χαμηλές συγκεντρώσεις καδμίου στην ατμόσφαιρα, είναι δυνατόν να προξενήσουν χρόνιες παθήσεις στους πνεύμονες, στο συκώτι, στα νεφρά και στα οστά του ανθρώπου. Επιπλέον, το κάδμιο αυξάνει τον κίνδυνο ανάπτυξης καρκίνου στον προστάτη και στους πνεύμονες (WHO, 2000). Το κάδμιο έχει την τάση να αντικαθιστά τον ψευδάργυρο σε πολλά ένζυμα (Χριστούλας και συνεργάτες, 1995). Η συσσώρευση καδμίου αυξάνει με την ηλικία, καθώς ο χρόνος ημιζωής στο ανθρώπινο σώμα κυμαίνεται από 20-30 χρόνια. Ο προσδιορισμός του καδμίου στον άνθρωπο μπορεί να γίνει στο αίμα. Τα στοιχεία που βοηθούν στην απομάκρυνση του καδμίου είναι ο ψευδάργυρος και το ασβέστιο. Στις περιπτώσεις που τα άτομα έχουν έλλειψη ασβεστίου, οι δηλητηριάσεις από κάδμιο είναι πιο πιθανές, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για καπνιστές (Οικονομόπουλος, 2001).

## 1.2 Χαλκός

### 1.2.1 Γενική Περιγραφή

Ο χαλκός ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα στην κατηγορία IB του περιοδικού πίνακα. Είναι ευρέως διαδεδομένος στο περιβάλλον σε διάφορες μορφές. Ο ατομικός αριθμός του χαλκού είναι 29 και το μοριακό του βάρος είναι 63,546  $\text{g}/\text{mole}$ . Το σημείο τήξης του χαλκού είναι 1083  $^{\circ}\text{C}$  και το σημείο βρασμού του 2595  $^{\circ}\text{C}$ . Στη φύση ο χαλκός απαντάται σε τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις,  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  και  $\text{Cu}^{+3}$ . Οι πιο συχνά εμφανιζόμενες μορφές είναι ο μονοσθενής χαλκός και ο δισθενής χαλκός. Ο μονοσθενής χαλκός είναι ασταθής σε υδατικά διαλύματα και συνήθως οξειδώνεται στη δισθενή μορφή. Ο χαλκός απαντάται είτε σε στοιχειακή είτε σε μεταλλική μορφή. Το μέταλλο έχει κόκκινο χρώμα, είναι ελατό, καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Η μεταλλική μορφή του είναι πολύ σταθερή στον ξηρό αέρα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά υπόκειται σε αργές αντιδράσεις στον υγρό αέρα για την παραγωγή υδροξυ ανθρακικών και θεικών μορφών, σχηματίζοντας μια πράσινη επιφάνεια (Κοκκινάκη, 2005). Ο διαλυτός χαλκός μπορεί ορισμένες φορές να προσδώσει ένα ελαφρή μπλε ή πρασινο-μπλε χρώμα και μια ανεπιθύμητη, μεταλλική και πικρή γεύση στο νερό (WHO, 2004).

### 1.2.2 Χρήσεις

Ο μεταλλικός χαλκός και μίγματα του χαλκού χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο περισσότερο από 5000 χρόνια. Ίσως είναι το δεύτερο σημαντικότερο μέταλλο μετά το σίδηρο, όσον αφορά τη χρησιμότητά του στον άνθρωπο. Δεκαπέντε εκατομμύρια τόνοι χαλκού χρησιμοποιούνται ετησίως, ενώ περίπου το 1/3 της ποσότητας αυτής προέρχεται από ανακυκλωμένο χαλκό (Κοκκινάκη, 2005). Ο χαλκός χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτρικών καλωδίων, αγωγών, βαλβίδων, εξαρτημάτων, νομισμάτων, οικιακών σκευών και δομικών υλικών. Οι ενώσεις του χαλκού χρησιμοποιούνται ως μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και συντηρητικά ξύλων, χρωστικές ουσίες καθώς και σε επιμεταλλώσεις, στη χαρακτηριστική, τη λιθογραφία, τη διύλιση πετρελαίου και την πυροτεχνουργία. Οι ενώσεις του χαλκού μπορούν να προστεθούν ως θρεπτικά συστατικά σε λιπάσματα και ζωοτροφές για την ενίσχυση της ανάπτυξης των φυτών και των ζώων. Ο  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  προστίθεται, ορισμένες φορές σε επιφανειακά νερά για τον έλεγχο των αλγών. Ο θειικός χαλκός χορηγούνταν παλαιότερα ως εμετικό, αλλά αυτή η χρήση έχει καταργηθεί λόγω δυσμενών επιπτώσεων στην υγεία (WHO, 2004).

### 1.2.3 Απελευθέρωση χαλκού στο περιβάλλον

Ο χαλκός απελευθερώνεται στο περιβάλλον τόσο από ανθρωπογενείς όσο και από φυσικές πηγές. Στις φυσικές πηγές του χαλκού περιλαμβάνεται η αποσάθρωση των θειούχων και ανθρακούχων ορυκτών σε οξειδωτικές συνθήκες. Παρόλα αυτά, πολύ μικρό ποσοστό του χαλκού που ανιχνεύεται στο νερό προέρχεται από φυσικές πηγές, καθώς τα χαλκούχα ορυκτά είναι ιδιαίτερα αδιάλυτα. Οι ανθρωπογενείς εισροές χαλκού στα υδάτινα συστήματα αντιπροσωπεύουν το 33-60% της συνολικής εισροής χαλκού στο περιβάλλον. Οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν τη διάβρωση των σωληνώσεων από ορείχαλκο και χαλκό, την απόρριψη ιλύος από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, τη χρήση χαλκούχων ενώσεων σε αλγιοκτόνα, τη ρύπανση του υπόγειου νερού μέσω απορροής από γεωργική χρήση του χαλκού σε μυκητοκτόνα και εντομοκτόνα, καθώς και ως συστατικό των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων από βιομηχανικές πηγές, ορυχεία κ.α. (Κοκκινάκη, 2005).

### 1.2.4 Έδαφος

Η μεγαλύτερη φόρτιση χαλκού υπάρχει στο έδαφος. Η τύχη του στο έδαφος επηρεάζεται από ορισμένες παραμέτρους, όπως η οξύτητα, η συγκέντρωση οξειδίων και οργανικής ύλης, η ικανότητα οξειδοαναγωγής καθώς και οι κλιματικές συνθήκες και η χλωρίδα της περιοχής. Η συγκέντρωση του χαλκού σε μη ρυπασμένο έδαφος κυμαίνεται από 2-250 mg/kg με μια τυπική τιμή γύρω στα 30 mg/kg. Σε άλλη μελέτη αναφέρεται ότι η συγκέντρωση του χαλκού σε ξηρό έδαφος κυμαίνεται από 6-80 mg/kg. Πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις σχετίζονται με μεταλλουργικές

δραστηριότητες και εφαρμογή μυτητοκτόνων. Η συγκέντρωση χαλκού σε γεωργικά εδάφη κυμαίνεται από 110-1500 mg/kg, ενώ σε αντίστοιχο μη ρυπασμένο έδαφος ο χαλκός ήταν 20-30 mg/kg (Κοκκινάκη, 2005). Σύμφωνα με τους Holmgren et al. (1993) οι συγκεντρώσεις του χαλκού σε επιφανειακά δείγματα εδάφους από αγροτικές περιοχές των Η.Π.Α. κυμαίνονταν από 0,3-495 mg/kg ξηρού εδάφους (Holmgren et al., 1993).

### 1.2.5 Αέρας

Ο χαλκός απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, εξαιτίας της ατμοσφαιρικής διασποράς της σωματιδιακής γεωλογικής ύλης καθώς και της σωματιδιακής ύλης από τις καπνοδόχους των απαερίων. Συνολικά, αυτές οι πηγές αντιπροσωπεύουν μόνο το 0,4% του χαλκού που απελευθερώνεται στο περιβάλλον. Σε μια έρευνα της EPA (1987) για την περίοδο 1977-1983, το εύρος των συγκεντρώσεων του χαλκού σε 23.814 δείγματα αέρα ήταν 0,003-7,32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Η μέση συγκέντρωση του χαλκού σε 3800 δείγματα περιβάλλοντος αέρα, από 29 περιοχές στον Καναδά κατά την περίοδο 1984-1993 ήταν 0,014  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Η μέγιστη καταγεγραμμένη τιμή ήταν 0,418  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (WHO, 2004).

### 1.2.6 Νερό

Ο χαλκός είναι παρόν σε επιφανειακά, υπόγεια και θαλάσσια νερά, αλλά κυρίως συμπλοκοποιημένος ή ως σωματιδιακή ύλη. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στα επιφανειακά νερά είναι στο εύρος 0,0005-1 mg/L σε αρκετές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στις Η.Π.Α. Η μέση τιμή είναι τα 0,01 mg/L. Στην Αγγλία, η μέση συγκέντρωση του χαλκού στον ποταμό Stour ήταν 0,006 mg/L (0,003-0,019 mg/L). Σε μια μη ρυπασμένη ζώνη του Periyar ποταμού στην Ινδία, οι συγκεντρώσεις του χαλκού κυμαίνονταν από 0,0008-0,010 mg/L.

Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στο πόσιμο νερό ποικίλουν ως αποτέλεσμα των διαφοροποιήσεων στα χαρακτηριστικά του νερού, π.χ. στο pH, τη σκληρότητα και τη διαθεσιμότητα του χαλκού στο σύστημα διανομής. Αποτελέσματα από έναν αριθμό μελετών στην Ευρώπη, τις Η.Π.Α. και τον Καναδά δείχνουν ότι τα επίπεδα του χαλκού στο πόσιμο νερό κυμαίνονται από  $\leq 0,005$  έως  $\geq 30$  mg/L, με πρωταρχική πηγή συνήθως τη διάβρωση του εσωτερικού των χάλκινων σωληνώσεων. Τα επίπεδα του χαλκού σε τρεχούμενο νερό είναι συνήθως χαμηλά, ενώ σε στάσιμα νερά παρουσιάζουν διακυμάνσεις, αλλά είναι σημαντικά υψηλότερα.

Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στο πόσιμο νερό αυξάνουν μέσα στο δίκτυο διανομής, ιδιαίτερα σε συστήματα με όξινο ή αλκαλικό pH. Την περίοδο 1990-1992, η μέση τιμή του περιεχόμενου χαλκού σε πόσιμο νερό σε Γερμανικές κατοικίες, το οποίο είχε πρόσφατα διανεμηθεί από το κεντρικό δίκτυο, ήταν 182  $\mu\text{g}/\text{L}$ , ενώ η μέγιστη ήταν 4,8 mg/L. Η μέση συγκέντρωση του χαλκού σε νερό βρύσης από μεμονωμένες

γεωτρήσεις ήταν 134  $\mu\text{g/L}$  και η αντίστοιχη μέγιστη τιμή ήταν 2,8  $\text{mg/L}$  (WHO, 2004).

### 1.2.7 Τροφές

Οι τροφές αποτελούν μια από τις κυριότερες πηγές της ανθρώπινης έκθεσης στο χαλκό. Το συκώτι, τα θαλασσινά, τα καρύδια και τα σιτηρά, αποτελούν σημαντικές πηγές για την πρόσληψη χαλκού από τον άνθρωπο, απαραίτητου στη διατροφή του. Η μέση πρόσληψη χαλκού από τη διατροφή στις Η.Π.Α. υπολογίζεται στα 1,2-1,6  $\text{mg/ημέρα}$  για ενήλικες άνδρες και σε 1,0-1,1  $\text{mg/ημέρα}$  για ενήλικες γυναίκες. Η μέση πρόσληψη για βρέφη και μικρά παιδιά (6 μηνών έως 3 ετών) είναι 0,6-0,7  $\text{mg/ημέρα}$ . Στην Αγγλία οι αντίστοιχες τιμές είναι 1,6  $\text{mg/ημέρα}$  για τους άνδρες, 1,2  $\text{mg/ημέρα}$  για τις γυναίκες και 0,5  $\text{mg/ημέρα}$  για παιδιά από 1,5-4,5 ετών. Στις Η.Π.Α. το 15% του πληθυσμού καταναλώνει συμπληρώματα διατροφής που περιέχουν χαλκό. Ο χαλκός είναι απαραίτητη θρεπτική ουσία. Στις Η.Π.Α. και τον Καναδά, η συνιστώμενη πρόσληψη χαλκού μέσω της διατροφής για τους ενήλικες είναι 900  $\mu\text{g/ημέρα}$ . Η Π.Ο.Υ. υπολόγισε ότι η μέση απαίτηση σε χαλκό είναι 12,5  $\mu\text{g/kg}$  σωματικού βάρους ανά ημέρα για τους ενήλικες και περίπου 50  $\mu\text{g/kg}$  σωματικού βάρους ανά ημέρα για τα βρέφη. Στις περισσότερες τροφές, ο χαλκός βρίσκεται δεσμευμένος σε μακρομόρια και όχι σε ελεύθερη μορφή (WHO, 2004).

### 1.2.8 Επιπτώσεις στην υγεία

Βάσει στοιχείων από ατυχήματα κατάποσης και αυτοκτονίες, η θανατηφόρα δόση χαλκού για τους ενήλικες κυμαίνεται ανάμεσα στα 4 με 400  $\text{mg Cu(II)}$  ανά κιλό σωματικού βάρους. Άτομα που λαμβάνουν υψηλές δόσεις χαλκού, μπορεί να παρουσιάσουν γαστρεντερικές αιμορραγίες, αιμογλοβινουρία, τοξικότητα στο ήπαρ, ολιγουρία και νεφρική ανεπάρκεια. Σε χαμηλότερες δόσεις, τα ιόντα του χαλκού μπορεί να προκαλέσουν τυπικά συμπτώματα τροφικής δηλητηρίασης (πονοκέφαλο, ναυτία, διάρροια και εμετό). Το μέγιστο αποδεκτό όριο στοματικής λήψης για τους ενήλικες δεν είναι ξεκάθαρο, αλλά κυμαίνεται σε μερικά  $\text{mg/ημέρα}$  (2-3  $\text{mg/ημέρα}$ ). Αυτή η εκτίμηση βασίζεται σε μεμονωμένες μελέτες για τις γαστρεντερικές επιπτώσεις του ρυπασμένου με χαλκό πόσιμου νερού (WHO, 2004). Ο βιολογικός χρόνος ημιζωής του χαλκού στους ανθρώπους εκτιμάται στις τέσσερις εβδομάδες. Μια γνωστή ασθένεια που συνδέεται με τη λήψη χαλκού είναι η ασθένεια Wilson. Πρόκειται για μια γενετική ανωμαλία που προκαλεί συσσώρευση χαλκού στους ιστούς, λόγω της αδυναμίας μεταβολισμού του. Άλλες γενετικές ανωμαλίες που σχετίζονται με το χαλκό είναι η ασθένεια Menkes, που έχει, όμως, να κάνει με έλλειψη χαλκού και η Ινδική Παιδική Κύρωση (ICC) (Κοκκινάκη, 2005). Ο κίνδυνος για τους ανθρώπους από δηλητηρίαση χαλκού από θαλασσινά είναι μικρός, καθώς υπάρχει ένα ευρύ περιθώριο ασφαλείας και ο χαλκός στη θάλασσα δε θεωρείται

κίνδυνος για την υγεία. Ο χαλκός μπορεί να προσδώσει απωθητική γεύση στο νερό. Το όριο, όμως, της ανθρώπινης γεύσης για το χαλκό είναι χαμηλό 5-7,5 ppm (Οικονομόπουλος, 2001).

### **1.3 Χρώμιο**

#### **1.3.1 Γενική Περιγραφή**

Το χρώμιο ανακαλύφθηκε στη Γαλλία το 1780 από τον N.-L. Vanquelin. Η προέλευση του ονόματός του είναι ελληνική και πηγάζει από τη χρωματική ποικιλία των ενώσεών του. Το χρώμιο είναι ένα σκληρό μέταλλο με ελαφρά κυανή απόχρωση. Η παγκόσμια παραγωγή του το 2003 ήταν 14 εκατομμύρια τόνοι. Το κυριότερο από τα ορυκτά του είναι ο χρωμίτης. Η πιο συνηθισμένη μορφή με την οποία απαντάται το χρώμιο στο περιβάλλον είναι το τρισθενές κατιόν,  $\text{Cr}^{3+}$ . Στο θαλασσίνο νερό βρίσκεται κυρίως με τη σταθερή μορφή του εξασθενούς ιόντος (Οικονομόπουλος, 2001).

#### **1.3.2 Χρήσεις**

Στην Ευρώπη, το σιδηροχρώμιο (ferrochromium) παράγεται κυρίως στη Φινλανδία, τη Γαλλία, τη Νορβηγία, τη Σουηδία και την πρώην Γιουγκοσλαβία. Το χρωμικό κάλιο παράγεται κυρίως στη Γερμανία, την Ιταλία, την Ελβετία και το Ηνωμένο Βασίλειο. Το χρωμικό και διχρωμικό νάτριο είναι από τα πιο σημαντικά προϊόντα του χρωμίου και χρησιμοποιούνται κυρίως για την παρασκευή χρωμικού οξέος, κραμάτων χρωμίου, για το άργασμα των δερμάτων και για την πρόληψη της σκουριάς (WHO, 2000).

#### **1.3.3 Απελευθέρωση χρωμίου στο περιβάλλον**

Μεγάλες ποσότητες χρωμίου καταλήγουν στο περιβάλλον από την καύση ορυκτών καυσίμων, από τα βυρσοδεψεία, τα εργοστάσια κλωστοϋφαντουργίας, επιμεταλλώσεων, τις μεταλλουργικές βιομηχανίες, τα αστικά λύματα κ.α. (Οικονομόπουλος, 2001).

#### **1.3.4 Έδαφος**

Το χρώμιο στο φλοιό της γης συνδέεται κυρίως με βασικά και υπερβασικά πετρώματα. Τα όξινα πυριγενή και ιζηματογενή πετρώματα εμφανίζουν μικρότερες ποσότητες χρωμίου που κυμαίνονται από 5 έως 120ppm, με τις μεγαλύτερες τιμές να εμφανίζονται στα αργιλούχα ιζήματα (Ιωάννου, 2001). Τα φυσικά επίπεδα της συγκέντρωσης του χρωμίου στο έδαφος είναι γενικά υψηλά. Λόγω, όμως, της δυσδιαλυτότητας των ενώσεών του, πολύ μικρές ποσότητες απελευθερώνονται από το έδαφος με έκπλυση από τα νερά της βροχής (Οικονομόπουλος, 2001).

Τα επίπεδα του χρωμίου στα εδάφη ποικίλουν ανάλογα με την περιοχή και το βαθμό ρύπανσης από τις ανθρωπογενείς πηγές. Αναλύσεις δειγμάτων εδαφών έχουν δείξει ότι η συγκέντρωση μπορεί να κυμαίνεται από 1-1000 mg/kg, με μια μέση συγκέντρωση 14-70 mg/kg. Το εξασθενές χρώμιο στα εδάφη ανάγεται γρήγορα σε τρισθενές από την οργανική ύλη (WHO, 2000).

### 1.3.5 Αέρας

Καθώς το χρώμιο είναι άφθονο στη φύση, η παρουσία χρωμίου στον αέρα μπορεί να προέρχεται από τη διάβρωση αργιλικών σχιστόλιθων, αργίλων και άλλων πετρωμάτων από τον αέρα. Σε χώρες όπου το χρώμιο εξορύσσεται, οι παραγωγικές διεργασίες μπορεί να αποτελούν, επίσης, μια πολύ σημαντική πηγή. Οι πληροφορίες σχετικά με τη συγκέντρωση του χρωμίου στην ατμόσφαιρα είναι περιορισμένες. Μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν πάνω από το βόρειο Ατλαντικό, στο βόρειο γεωγραφικό πλάτος των 30° μοιρών, σε απόσταση αρκετών χιλιάδων χιλιομέτρων από μεγάλα τμήματα χέρσου, έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται από 0,07-1,1 ng/m<sup>3</sup>. Οι συγκεντρώσεις πάνω από το Βόρειο Πόλο ήταν ελαφρώς μικρότερες. Οι παρακάτω συγκεντρώσεις χρωμίου έχουν, επίσης, καταγραφεί: 0,7 ng/m<sup>3</sup> στα νησιά Σέτλαντ και τη Νορβηγία, 0,6 ng/m<sup>3</sup> στο βόρειο Καναδά και 1-140 ng/m<sup>3</sup> στην κεντρική Ευρώπη (WHO, 2000).

### 1.3.6 Νερό

Η συγκέντρωση του χρωμίου στο νερό ποικίλει, ανάλογα με το είδος των περιβάλλοντων βιομηχανικών πηγών και της φύσης του εδάφους (WHO, 2000). Το πόσιμο νερό, περιέχει συνήθως πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις χρωμίου (π.χ., 5μg/L). Είναι σπάνιες οι περιπτώσεις που έχουν καταγραφεί επίπεδα χρωμίου υψηλά (έως 20μg/L) σε νερό βρύσης. (Μια ανάλυση 3834 δειγμάτων νερού βρύσης, αντιπροσωπευτικών μιας τυπικής πόλης των Η.Π.Α., έδειξε ότι η συγκέντρωση του χρωμίου ήταν από 0,4 έως και 8μg/L. Τα επίπεδα του χρωμίου στο πόσιμο νερό μπορεί να εξαρτώνται από το χρονικό διάστημα που παρέμεινε το νερό σε επαφή με τις σωληνώσεις και επομένως παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας. Καθώς, το τρισθενές χρώμιο, εμφανίζεται σπάνια στο χλωριωμένο πόσιμο νερό, είναι πιθανόν το χρώμιο που εντοπίζεται να βρίσκεται στην εξασθενή μορφή του. Η συγκέντρωση του χρωμίου στο θαλασσινό νερό κυμαίνεται μεταξύ 0-0,36 μg/L (Οικονομόπουλος, 2001).

### 1.3.7 Τροφές

Η ημερήσια πρόσληψη χρωμίου μέσω της τροφής είναι δύσκολο να υπολογισθεί, καθώς οι υπάρχουσες μελέτες έχουν χρησιμοποιήσει μεθόδους που δεν είναι συγκρίσιμες. Για τη Βόρειο Αμερική η ημερήσια πρόσληψη είναι από 50 έως



200μg/ημέρα. Σε αλκοολούχα ποτά στη Βρετανία, τα επίπεδα του χρωμίου ήταν υψηλότερα από τις Η.Π.Α. Συγκεκριμένα ήταν 0,45mg/L για το κρασί, 0,30 mg/L για τη μύρα και 0,135 mg/L για τα οиноπνευματώδη (WHO, 2000).

### **1.3.8 Επιπτώσεις στην υγεία**

Από πλευρά τοξικότητας και καρκινογενέσεων, οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι πιο επικίνδυνες τόσο για τους εργαζόμενους όσο και για το γενικότερο πληθυσμό συγκριτικά με τις ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου. Η εισπνοή αεροζόλ που περιέχουν χρώμιο είναι πολύ σημαντική πηγή έκθεσης σε ενώσεις χρωμίου. Η παραμονή των ενώσεων του χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό από εισπνοή, βασισόμενη σε έναν 24ωρο όγκο εισπνεόμενου αέρα  $20\text{m}^3$  σε αστικές περιοχές, με μια μέση συγκέντρωση  $50\text{ng}/\text{m}^3$  είναι περίπου 3-400ng. Η τιμή αυτή μπορεί να μεταβάλλεται από ταυτόχρονη έκθεση σε σχετικούς παράγοντες, π.χ. ο καπνός του τσιγάρου. Αλλεργική εκζεματική δερματίτιδα, καθώς και εξελκώσεις και διατρήσεις του ρινικού διαφράγματος έχουν καταγραφεί ανάμεσα σε άτομα που έχουν εκτεθεί σε ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου. Έχουν, επίσης, καταγραφεί νέκρωση των νεφρών, επιπτώσεις στο καρδιαγγειακό σύστημα και στο ήπαρ (WHO, 2000).

## **1.4 Νικέλιο**

### **1.4.1 Γενική Περιγραφή**

Το νικέλιο είναι ένα ασημόλευκο, σκληρό μέταλλο. Παρόλο που σχηματίζει ενώσεις σε αρκετές οξειδωτικές καταστάσεις, το δισθενές ιόν φαίνεται ότι είναι το πιο σημαντικό τόσο σε οργανικές όσο και σε ανόργανες ενώσεις. Το νικέλιο σχηματίζει ενώσεις με ανθρακικά, σουλφίδια και με οξείδια, οι οποίες είναι αδιάλυτες στο νερό, αλλά μπορούν να διαλυτοποιηθούν σε βιολογικά υγρά. Το νικέλιο σχηματίζει διαλυτές ενώσεις με τα νιτρικά, τα θειικά και το χλώριο. Το καρβονυλικό νικέλιο ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ) είναι ένα πτητικό, άχρωμο υγρό με σημείο βρασμού τους  $43^\circ\text{C}$ , το οποίο αποσυντίθεται στους  $50^\circ\text{C}$ . Σε βιολογικά συστήματα, το νικέλιο σχηματίζει σύμπλοκα με τις πεπτίνες, τα αμινοξέα, τις πρωτεΐνες την τριφωσφορική αδενοσίνη και το δεσοξυριβοζονουκλεϊκό οξύ (WHO, 2000).

### **1.4.2 Χρήσεις**

Οι δυο μεγαλύτεροι παραγωγοί νικελίου είναι ο Καναδάς και η Ρωσία, που παράγουν το 20-25% η καθεμία, της ολικής ετήσιας παραγωγής, η οποία για το 1988 ανέρχονταν σε 784,82 χιλιάδες τόνους.

Ενδιάμεσες χρήσεις του νικελίου περιλαμβάνουν την παραγωγή χάλυβα (42%), την παραγωγή κραμάτων (36%) και την επιμετάλλωση (18%). Οι κυριότερες τελικές

χρήσεις του νικελίου είναι οι μεταφορές (23%), η χημική βιομηχανία (15%), οι ηλεκτρολογικοί εξοπλισμοί (12%) και οι κατασκευές (10%) (WHO, 2000).

#### **1.4.3 Απελευθέρωση νικελίου στο περιβάλλον**

Η καύση των ορυκτέλαιων, η εξόρυξη και ο καθαρισμός του νικελίου από προσμίξεις, καθώς και η αποτέφρωση των απορριμμάτων, αποτελούν τις κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές απαερίων νικελίου στην ατμόσφαιρα. Αυτές οι πηγές αποτελούν το 90% των παγκόσμιων ολικών εκπομπών, οι οποίες υπολογίζονται στα  $42,85 \times 10^6 \text{ kg/έτος}$ . Το κυρίαρχο είδος του νικελίου στον περιβάλλοντα αέρα είναι το θειικό νικέλιο. Οι εκτιμήσεις για εκπομπές από φυσικές πηγές κυμαίνονται από  $8,5\text{--}160 \times 10^6 \text{ kg/έτος}$  (WHO, 2000).

#### **1.4.4 Έδαφος**

Το νικέλιο είναι ευρέως κατανεμημένο στη φύση, απαρτίζοντας το 0,008% του φλοιού της γης (WHO, 2000). Η μέση περιεκτικότητα του νικελίου στη λιθόσφαιρα είναι περίπου 100ppm. Στα εδάφη κυμαίνεται από 5-500ppm με μέση τιμή περίπου 40ppm. Σχετικά υψηλά επίπεδα νικελίου εμφανίζονται σε σερπεντινιούχα εδάφη ή σε εδάφη εμπλουτισμένα με ιλύ βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων (Ιωάννου, 2001). Σε αγροτικά εδάφη το περιεχόμενο νικέλιο κυμαίνεται από 3-1000mg/kg. Σε 78 δείγματα εδάφους δασικών περιοχών στη βορειοανατολική Αμερική, οι συγκεντρώσεις που καταγράφηκαν ήταν 8,5-15 mg/kg (WHO, 2000).

#### **1.4.5 Αέρας**

Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των πηγών που απελευθερώνουν νικέλιο, οι συγκεντρώσεις του νικελίου στον περιβάλλοντα αέρα διαφοροποιούνται σημαντικά. Σε μια απομακρυσμένη περιοχή της Αρκτικής τα επίπεδα του νικελίου ήταν  $0,38\text{--}0,62 \text{ ng/m}^3$ , ενώ σε μια περιοχή πλησίον ενός χυτηρίου η μέση συγκέντρωση ήταν  $124 \text{ ng/m}^3$ . Επίπεδα από  $10\text{--}50 \text{ ng/m}^3$  και  $9\text{--}60 \text{ ng/m}^3$ , έχουν καταγραφεί σε ευρωπαϊκές χώρες. Υψηλότερες συγκεντρώσεις ( $110\text{--}180 \text{ ng/m}^3$ ) εντοπίζονται σε περιοχές με βαριά βιομηχανία (WHO, 2000).

#### **1.4.6 Νερό**

Τα φυσικά επίπεδα νικελίου στο νερό είναι σχετικά χαμηλά. Σε νερά ωκεανών κυμαίνεται από  $0,228\text{--}0,693 \mu\text{g/L}$ , ενώ σε συστήματα φρέσκου νερού, η συγκέντρωσή του είναι μικρότερη των  $2 \mu\text{g/L}$  (WHO, 2000). Ορισμένη ποσότητα νικελίου απομακρύνεται μέσω της συμβατικής επεξεργασίας του νερού, επομένως, τα επίπεδα του νικελίου σε επεξεργασμένα νερά είναι συνήθως μικρότερα από τα αρχικά (Οικονομόπουλος, 2001). Οι συγκεντρώσεις του νικελίου στο πόσιμο νερό, σε ευρωπαϊκές χώρες κυμαίνονται από  $2\text{--}13 \mu\text{g/L}$ . Μια μέση συγκέντρωση των  $9 \mu\text{g/L}$

και μια αντίστοιχη μέγιστη των 34  $\mu\text{g/L}$  έχουν καταγραφεί στη Γερμανία. Το νικέλιο, εντούτοις, μπορεί να εκπλυθεί από υδραυλικές εγκαταστάσεις, σε επίπεδα έως και 500  $\mu\text{g/L}$ . Σε περιοχές κοντά σε εγκαταστάσεις εξόρυξης νικελίου, τιμές συγκέντρωσης έως και 200  $\mu\text{g/L}$  μπορεί να εμφανιστούν στο πόσιμο νερό. Η μέση συγκέντρωση του νικελίου στο πόσιμο νερό που προέρχεται από το κεντρικό υδρευτικό δίκτυο σε πόλεις των Η.Π.Α. ήταν 4,8  $\mu\text{g/L}$  το 1969 (WHO, 2000).

#### **1.4.7 Τροφές**

Στις περισσότερες τροφές, το περιεχόμενο νικέλιο είναι μικρότερο από 0,5mg/kg. Τα παράγωγα του κακάου και τα καρύδια, μπορεί, εντούτοις, να περιέχουν 10 και 3mg/kg, αντίστοιχα. Σχετικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί καταδεικνύουν μια ημερήσια λήψη νικελίου από το στόμα της τάξης των 200-300 $\mu\text{g}$  (WHO, 2000).

#### **1.4.8 Επιπτώσεις στην υγεία**

Υπάρχουν ενδείξεις ότι το νικέλιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για αρκετά είδη ζώων, φυτών και προκαρυωτικών οργανισμών. Το νικέλιο φαίνεται να είναι απαραίτητο και για τον άνθρωπο, αν και δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία σχετικά με την έλλειψη νικελίου.

Το νικέλιο στη νομισματοκοπία, σε βιομηχανικά προϊόντα και οικιακές συσκευές, μπορεί να είναι υπεύθυνο για την εμφάνιση προβλημάτων υγείας, π.χ., δερματίτιδα. Σοβαρές βλάβες στους πνεύμονες έχουν καταγραφεί από άμεση εισπνοή καρβονυλικού νικελίου. Ανατρέψιμα νεφρικά προβλήματα (σε εργάτες), αλλεργική δερματίτιδα (κυρίως σε γυναίκες) καθώς και βλεννώδεις ερεθισμοί και άσθμα (σε εργάτες) έχουν καταγραφεί από έκθεση σε ανόργανες ενώσεις του νικελίου. Δεν υπάρχουν προς το παρόν στοιχεία που να συνδέουν την έκθεση σε νικέλιο με καρκινογενέσεις (WHO, 2000).

### **1.5 Ψευδάργυρος**

#### **1.5.1 Γενική Περιγραφή**

Ο ψευδάργυρος είναι ένα εύθρυπτο μέταλλο με ελαφριά κυανή χροιά, το οποίο οξειδώνεται επιφανειακά στον αέρα. Το σημείο τήξης του είναι 419,58°C και το σημείο βρασμού του 907 °C. Ο ψευδάργυρος ήταν γνωστός στην Ινδία και στην Κίνα πριν από τον 15ο αιώνα. Η ονομασία του έχει γερμανική προέλευση “zink”, η οποία δηλώνει συγγένεια με τον κασσίτερο (“zinn”). Κύρια ορυκτά του είναι ο σφαλερίτης και ο σμιθσονίτης.

### 1.5.2 Χρήσεις και απελευθέρωση ψευδαργύρου στο περιβάλλον

Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται στην παραγωγή κραμάτων και μπρούντζου, σε μπαταρίες, ως σταθεροποιητής πολυμερών, καθώς και για το γαλβανισμό του χάλυβα και των προϊόντων του σιδήρου. Το οξείδιο του ψευδαργύρου, το οποίο π.χ. χρησιμοποιείται ως χρωστική στα ελαστικά, είναι η κυριότερη ένωση του ψευδαργύρου που χρησιμοποιείται σε παραγωγικές διαδικασίες παγκοσμίως. Ο καρβαμιδικός ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ως ζιζανιοκτόνο (WHO, 2003).

### 1.5.3 Έδαφος

Ο ψευδάργυρος βρίσκεται σε μικρές ποσότητες σχεδόν σε όλα τα πυριγενή πετρώματα. Το φυσικό περιεχόμενο ψευδαργύρου στα εδάφη εκτιμάται ότι είναι 1-300 mg/kg (WHO, 2003). Η φυσική προέλευση του ψευδαργύρου στα εδάφη είναι η αποσάθρωση του σφαλερίτη, διαφόρων σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών και δευτερογενών ορυκτών της αργίλου. Σημαντική, επίσης, πηγή ψευδαργύρου είναι τα διάφορα φυτικά και ζωικά υπολείμματα, που κατά την αποικοδόμησή τους απελευθερώνουν  $Zn^{2+}$  (Ιωάννου, 2001). Οι Sun et al. (2001) αναφέρουν στην εργασία τους ότι τα επίπεδα του ψευδαργύρου σε τέσσερις περιοχές της Αγγλίας και της Γαλλίας, στις οποίες υπήρχε είτε προηγούμενη εφαρμογή ιλύος λυμάτων, είτε λειτουργία βιομηχανικής μονάδας, κυμαίνονταν από 1,9-30,3g/kg (Sun et al., 2001).

### 1.5.4 Αέρας

Σε αγροτικές περιοχές, οι συγκεντρώσεις του ατμοσφαιρικού ψευδαργύρου κυμαίνονται μεταξύ 10 και 100ng/m<sup>3</sup>. Σε αστικές περιοχές, οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου είναι πιο αυξημένες (100-500 ng/m<sup>3</sup>). Μέσες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου που σχετίζονται με σωματιδιακή ύλη στον περιβάλλοντα αέρα είναι 85 ng/m<sup>3</sup> και 170 ng/m<sup>3</sup>, στον Καναδά και στη Φινλανδία, αντίστοιχα (WHO, 2003). Στην Ελλάδα, για το έτος 1982 οι εκπομπές ψευδαργύρου στην ατμόσφαιρα από 14 σημειακές ανθρωπογενείς πηγές εκτιμήθηκαν στους 194 t/έτος (Pacyna et al., 1991).

### 1.5.5 Νερό

Σε φυσικά επιφανειακά νερά, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου είναι συνήθως μικρότερη των 10μg/L και σε υπόγεια νερά, είναι 10-40μg/L. Σε νερό βρύσης, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου μπορεί να είναι πολύ υψηλότερη, εξαιτίας της έκπλυσης του ψευδαργύρου από τις σωληνώσεις. Τα πιο διαβρωτικά νερά είναι εκείνα με χαμηλό pH, υψηλό περιεχόμενο σε διοξείδιο του άνθρακα και χαμηλό περιεχόμενο σε ορυκτά άλατα. Σε μια φινλανδική μελέτη του 67% του δημόσιου δικτύου ύδρευσης, τα μέσα επίπεδα ψευδαργύρου στα δείγματα νερού που ελήφθησαν ανάντη και κατάντη των μηχανοστασίων ύδρευσης ήταν μικρότερα των 20 μg/L. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εντοπίστηκαν σε νερά βρύσης (μέγιστη

συγκέντρωση 1,1mg/L). Ακόμη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (έως και 24mg/L), καταγράφηκαν σε μια πάλι φινλανδική μελέτη νερών από 6000 γεωτρήσεις (WHO, 2003).

### **1.5.6 Τροφές**

Τροφές πλούσιες σε πρωτεΐνες, όπως το κρέας και τα θαλασσινά, περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου (10-50mg/kg υγρού βάρους), ενώ στα σιτηρά, τα λαχανικά και τα φρούτα, τα επίπεδα του ψευδαργύρου είναι χαμηλά (συνήθως <5mg/kg) (WHO, 2003).

### **1.5.7 Επιπτώσεις στην υγεία**

Ο ψευδάργυρος είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο στη διατροφή του ανθρώπου. Διατροφική έλλειψη ψευδαργύρου έχει καταγραφεί σε αρκετές χώρες.

Άμεση τοξικότητα προκαλείται από κατάποση υπερβολικής ποσότητας αλάτων του ψευδαργύρου, τα οποία χορηγούνται ως εμετικά ή συμπληρώματα διατροφής, είτε σκόπιμα είτε από ατύχημα. Εμετός είναι το σύμπτωμα που εμφανίζεται μετά από κατανάλωση περισσότερων από 500mg θειικού ψευδαργύρου. Μαζικές δηλητηριάσεις έχουν καταγραφεί από την κατανάλωση όξινων ποτών, τα οποία διατηρούνταν σε γαλβανισμένα κιβώτια. Πυρετός, ναυτία, εμετός, στομαχικές συσπάσεις και διάρροια, εμφανίστηκαν μέσα σε 3-12 ώρες μετά την κατανάλωση. Τα ίδια συμπτώματα καθώς και αιμορραγία και κοιλιακές συσπάσεις, εμφανίστηκαν και από τροφική δηλητηρίαση, που οφείλονταν στη χρήση γαλβανισμένου ψευδαργύρου στα κιβώτια που αποθήκευαν τροφικά παρασκευάσματα. Η έλλειψη χαλκού αποτελεί τη μεγαλύτερη συνέπεια της χρόνιας λήψης ψευδαργύρου, για θεραπευτικούς λόγους. Άμεση τοξικότητα έχει καταγραφεί από την εισπνοή ψευδαργύρου σε εργαζόμενους (πνευμονικά προβλήματα, πυρετός, ρίγη και γαστρεντερίτιδα). Δεν υπάρχουν προς το παρόν ενδείξεις ότι ο ψευδάργυρος συνδέεται με περιπτώσεις θανάτου, από οποιαδήποτε μορφή καρκίνου (WHO, 2003).

## **1.6 Όρια Ποιότητας**

### **1.6.1 Όρια ποιότητας για πόσιμο νερό**

Σύμφωνα με την Π.Ο.Υ. (Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας), το κάδμιο, το χρώμιο, ο χαλκός και το νικέλιο ανήκουν στην κατηγορία των χημικών που είναι σημαντικά για την ανθρώπινη υγεία, εφόσον εντοπιστούν στο πόσιμο νερό. Ο ψευδάργυρος, δε συμπεριλαμβάνεται σε αυτήν την κατηγορία.

Τα όρια που προτείνει η Π.Ο.Υ. για αυτά τα μέταλλα στο πόσιμο νερό είναι: 3μg/L για το κάδμιο, 50μg/L για το χρώμιο, 2mg/L για το χαλκό (το όριο αυτό είναι προαιρετικό, καθώς οι πληροφορίες για επιπτώσεις στην υγεία είναι περιορισμένες)

και 20μg/L για το νικέλιο (WHO, 1995). Ο ψευδάργυρος και ο χαλκός αναφέρονται στην κατηγορία των ουσιών και παραμέτρων του πόσιμου νερού, οι οποίες μπορεί να εγείρουν παράπονα από μέρους των καταναλωτών. Ο ψευδάργυρος σε συγκέντρωση 3mg/L, μπορεί να προσδώσει χρώμα και ανεπιθύμητη γεύση στο νερό. Ο χαλκός σε συγκέντρωση 1mg/L, μπορεί να προκαλέσει εμφάνιση κηλίδων σε πλυμένα ρούχα και απολυμασμένα είδη (WHO, 1995). Η Ευρωπαϊκή Ένωση το 1998 εξέδωσε μια οδηγία για την ποιότητα του νερού που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση. Σύμφωνα με αυτήν την οδηγία τα όρια για το κάδμιο, το χρώμιο, το χαλκό και το νικέλιο είναι 5,0μg/L, 50μg/L, 2mg/L και 20μg/L, αντίστοιχα (Οδηγία 98/83/EC). Οι τιμές αυτές είναι ίδιες με αυτές που προτείνει η Π.Ο.Υ. για το πόσιμο νερό. Το μόνο όριο, το οποίο είναι ελαφρώς αυξημένο είναι αυτό του καδμίου, το οποίο, όμως, συμφωνεί με παλαιότερη οδηγία της Π.Ο.Υ., που χρονολογείται στο 1988.

Στις Η.Π.Α., οι εθνικοί πρωτεύοντες κανονισμοί για το πόσιμο νερό (National Primary Drinking Water Regulations, NPDWRs) αποτελούν νομικά εκτελεστά όρια, τα οποία εφαρμόζονται στα δημόσια δίκτυα ύδρευσης. Οι NPDWRs προστατεύουν τη δημόσια υγεία, περιορίζοντας τα επίπεδα των ρυπαντών στο πόσιμο νερό. Τα όρια αυτά είναι 5,0μg/L για το κάδμιο, 100μg/L για το ολικό χρώμιο και 1,3mg/L για το χαλκό. Οι εθνικοί δευτερεύοντες κανονισμοί για το πόσιμο νερό (National Secondary Drinking Water Regulations, NSDWRs), αποτελούν προαιρετικά όρια και αφορούν συγκεντρώσεις ρυπαντών στο πόσιμο νερό που μπορεί να προκαλέσουν αισθητική όχληση (γεύση, οσμή ή χρώμα), ή άλλου είδους προβλήματα, π.χ., εμφάνιση κηλίδων στα δόντια ή το δέρμα. Σύμφωνα με αυτούς δευτερεύοντες αυτούς κανονισμούς, τα ανώτατα όρια για το χαλκό είναι 1mg/L και για τον ψευδάργυρο 5mg/L (EPA, 2006).

### 1.6.2 Όρια ποιότητας νερού για διάφορες χρήσεις

**Νερά άρδευσης.** Σύμφωνα με την Π.Ο.Υ., είναι απαγορευτική η χρήση νερού για αρδευτικούς σκοπούς, εφόσον σε αυτό έχουν εντοπιστεί το κάδμιο, το χρώμιο, ο χαλκός, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος σε συγκεντρώσεις της τάξης των 0,1mg/L, 0,01mg/L, 0,2mg/L, 0,2mg/L και 2,0mg/L, αντίστοιχα. Αυστηρή απαγόρευση χρήσης νερού για αρδευτικούς σκοπούς υπάρχει για συγκεντρώσεις των 0,05mg/L, 1,0mg/L, 5,0mg/L, 2,0mg/L και 10,0 mg/L, για τα ίδια μέταλλα, αντίστοιχα (Οικονομόπουλος, 2001).

**Νερό για οικόσιτα ζώα.** Τέλος, στο νερό που καταναλώνεται από τα οικόσιτα ζώα οι συγκεντρώσεις του καδμίου, του χρωμίου, του χαλκού και του ψευδαργύρου δε θα πρέπει να υπερβαίνουν τα 0,05mg/L, 1,0mg/L, 0,5mg/L και 25mg/L, αντίστοιχα. (Οικονομόπουλος, 2001).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- Χαρακτηριστικά των εδαφών και διεργασίες που επηρεάζουν την κινητικότητα των μετάλλων στα εδάφη

### 2.1 Δημιουργία και σύσταση των εδαφών

Τα ιζήματα είναι ασύνδετες, χαλαρές έως ημισυνεκτικές συγκεντρώσεις στερεών υλικών που προέρχονται από τα πετρώματα, όταν αυτά με την επίδραση ορισμένων παραγόντων, όπως είναι η ηλιακή ακτινοβολία, ο αέρας, το νερό κ.α., χάσουν τη συνεκτικότητά τους, δηλαδή αποσαθρωθούν.

Η αποσάθρωση των πετρωμάτων μπορεί να γίνει με την επίδραση μηχανικής ενέργειας, κυρίως του νερού και του αέρα οπότε καλείται μηχανική αποσάθρωση, με χημική διάλυση των συστατικών τους οπότε καλείται χημική αποσάθρωση, καθώς και με διάσπασή τους από φυτικούς κυρίως αλλά και ζωικούς οργανισμούς που δρουν μηχανικά και χημικά, οπότε καλείται βιοχημική αποσάθρωση.

Τα υλικά αυτά είναι δυνατόν στη συνέχεια να μεταφερθούν, κυρίως με την επίδραση του νερού και του αέρα και τελικά να αποτεθούν σε άλλο χώρο στη χέρσο ή στις υδάτινες μάζες.

Τα ιζήματα που απαντώνται στη χέρσο χαρακτηρίζονται και ως εδάφη και μπορούν να διακριθούν σε:

- Αυτόχθονα ή ελουβιακά, όταν αυτά δεν έχουν ή έχουν υποστεί μικρή μεταφορά, δηλαδή υπέρκεινται άμεσα των πετρωμάτων από τα οποία έχουν προέλθει.
- Ετερόχθονα ή αλλουβιακά ή από μεταφορά, όταν αυτά έχουν μεταφερθεί και αποτεθεί μακριά από τα μητρικά τους πετρώματα.
- Οργανικά, τα οποία αποτελούν την ανώτερη εδαφική στρώση, η οποία αποδίδεται γενικά και με τον όρο έδαφος.

Αναλυτικότερα, τα ανώτερα μέρη (έως 50cm) των ιζημάτων που αποτίθενται στη χέρσο με την επίδραση κλιματολογικών και βιολογικών παραγόντων δημιουργούν μέσα στο χρόνο τα εδάφη.

Τα συστατικά του εδάφους βρίσκονται σε στερεά, υγρή και αέρια κατάσταση. Η στερεά φάση είναι ανόργανη, από τα συστατικά των ιζημάτων και οργανική, από τα υπολείμματα φυτικών ή ζωικών οργανισμών και τα προϊόντα μεταβολισμού τους (Μιγκίρος, 1996). Η οργανική ύλη των στερεών κόκκων, συγκεκριμένα, διαιρείται σε χουμική και μη χουμική (μη αποικοδομίσιμα 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). Η υγρή φάση είναι το νερό μαζί με τα διαλελυμένα σε αυτό άλατα, η οποία βρίσκεται μέσα στα κενά (πόρους) του εδάφους και συγκρατείται σε αυτό με ελκτικές δυνάμεις που ασκεί η στερεά φάση. Η αέρια φάση που βρίσκεται και κυκλοφορεί στους πόρους του εδάφους είναι ατμοσφαιρική,

εμπλουτισμένη σε υγρασία, με χαμηλότερες όμως τιμές οξυγόνου και υψηλότερες διοξειδίου του άνθρακα.

Τα εδάφη παρουσιάζουν μεγάλη πολυμορφία που έχει σχέση με το αρχικό μητρικό πέτρωμα από το οποίο προέρχονται, τον τρόπο και την απόσταση μεταφοράς τους και τις συνθήκες του χώρου στον οποίο αποτίθενται (Μιγκίρος, 1996). Παρόλα αυτά, η στοιχειώδης σύσταση τους, το μέγεθος των σωματιδίων και η ορυκτολογία μπορεί να συνδέονται περισσότερο ή λιγότερο συστηματικά με τη φύση του μητρικού υλικού και με το βαθμό με τον οποίο αυτό το υλικό έχει μεταβληθεί από την αποσάθρωση.

Οι διεργασίες της φυσικής (μηχανικής) αποσάθρωσης που αναφέρθηκαν παραπάνω μειώνουν το μέγεθος των σωματιδίων των ορυκτών κόκκων, αυξάνοντας την ανηγμένη ανά μονάδα βάρους εξωτερική επιφάνεια των κόκκων. Ταυτόχρονα, οι διεργασίες χημικής αποσάθρωσης προκαλούν ακόμη πιο προφανείς αλλαγές, διαλύοντας ή μεταβάλλοντας τα ορυκτά που απαρτίζουν το πέτρωμα (πρωταρχικά ορυκτά), για να παράγουν τελικά επιστρώσεις οξειδίων και πυριτικών ορυκτών. Αυτά τα ορυκτά προϊόντα της αποσάθρωσης (δευτερεύοντα ορυκτά), είναι τυπικοί άργιλοι (<2 $\mu\text{m}$  σε διάμετρο). Επειδή κατέχουν πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια, συνεισφέρουν ουσιαστικά, μαζί με την αποσυνθεμένη οργανική ύλη (χούμο) στη χημική αντιδραστικότητα των εδαφών (McBride M., 1994).

## 2.2 Ιδιότητες της επιφάνειας των εδαφών

### 2.2.1. Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια του εδάφους προκύπτει από το σύνολο της επιφάνειας όλων των επιμέρους στερεών συστατικών του και εκφράζεται σε μονάδες επιφάνειας προς το βάρος του εδάφους ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). Η ειδική επιφάνεια εξαρτάται από ορισμένους παράγοντες, όπως: (α) η ορυκτολογική σύσταση του εδάφους, (β) η κοκκομετρία του και (γ) η ποσότητα της οργανικής ύλης που περιέχει, (Ιωάννου, 2001). Για παράδειγμα, ενώ για τους χάλικες η επιφάνεια είναι ίση με λίγα μόνο  $\text{cm}^2/\text{g}$  για τα αργιλικά ορυκτά, каолинίτη και μοντμοριλλονίτη, έχει τιμές που πλησιάζουν ή ξεπερνούν τα 10  $\text{m}^2/\text{g}$  και τα 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , αντίστοιχα. Επακόλουθο είναι ότι τα λεπτόκοκκα εδάφη έχοντας μεγαλύτερη επιφάνεια, έχουν την ικανότητα προσρόφησης περισσότερου νερού και άλλων ουσιών που βρίσκονται στο έδαφος (Τσότσος, 1991). Συγκεκριμένα, στην ειδική επιφάνεια βρίσκονται οι ενεργές ομάδες που αντιδρούν με τα διάφορα ιόντα και προκαλούν τις αντιδράσεις της προσρόφησης, ελέγχοντας κατά τον τρόπο αυτό πολλές φυσικές και βιολογικές διεργασίες (Ιωάννου, 2001).



### 2.2.2. Ενεργές ομάδες επιφανείας

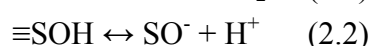
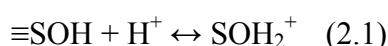
Οι ενεργές ομάδες της επιφάνειας παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη διεργασία της προσρόφησης στα εδάφη. Ο όρος ενεργή ομάδα επιφανείας αναφέρεται σε μια χημικώς ενεργή μοριακή μονάδα, η οποία βρίσκεται στην περιφέρεια της δομής του στερεού υλικού, έτσι ώστε τα ενεργά συστατικά της ομάδας να έχουν τη δυνατότητα να βαπτίζονται μέσα στο ρευστό μέσο. Διαφέρουν από τις συνήθεις ενεργές ομάδες σε δυο σημεία. Πρώτον, επειδή είναι δεσμευμένες σε ένα στερεό πλέγμα, παραμένουν σε καθορισμένες αποστάσεις μεταξύ τους, τις οποίες διατηρούν μέχρι και την καταστροφή του πλέγματος. Δεύτερον, η δράση τους αποτελεί στην ουσία μια ιδιότητα συνεργασίας, καθώς κατά την αντίδραση της στερεάς επιφάνειας με τα συστατικά του ρευστού μέσου, η δράση των γειτονικών ομάδων επηρεάζει τη συμπεριφορά κάθε απλής ομάδας. Οι ενεργές επιφανειακές ομάδες μπορεί να είναι οργανικές (π.χ., καρβοξύλια, καρβονύλια, φαινόλες) ή ανόργανες μοριακές μονάδες. Οι κυριότερες ανόργανες ενεργές ομάδες επιφανείας είναι οι σιλοξάνες και οι υδροξυλομάδες. Οι αφθονότερες και πιο δραστικές ομάδες της επιφάνειας των εδαφών είναι οι ομάδες των υδροξυλίων που συντάσσονται στην περιφέρεια των ορυκτών. Αυτό το είδος των OH-ομάδων απαντάται στα φυλλοπυριτικά (π.χ., καολινίτη, χλωρίτη), στα άμορφα πυριτικά ορυκτά (π.χ.,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), στα οξείδια των μετάλλων (π.χ.,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{PbO}$ ), στα υδροξείδια (π.χ.,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) και οξυ-υδροξείδια (π.χ.,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ). Σε ένα συγκεκριμένο ορυκτό εμφανίζονται πολλών ειδών OH-ομάδες, που διαχωρίζονται στερεοχημικά (Ιωάννου, 2001).

### 2.2.3. Φορτίο επιφανείας

Τα συστατικά των εδαφών εμφανίζουν αρνητικό και θετικό φορτίο στην επιφάνειά τους, εξαιτίας του ιονισμού των ομάδων της επιφάνειάς τους, το οποίο μπορεί να είναι μόνιμο ή μεταβαλλόμενο. Μόνιμο και μεταβαλλόμενο φορτίο αναπτύσσεται με τρεις διαδικασίες:

(α) *Ισόμορφη αντικατάσταση*: Μόνιμο φορτίο αναπτύσσεται στο πλέγμα των ορυκτών με την υποκατάσταση ιόντων ίδιου μεγέθους, αλλά διαφορετικού φορτίου. Με την υποκατάσταση κατιόντων υψηλότερου σθένους από άλλα χαμηλότερου (π.χ.,  $\text{Si}^{4+}$  από  $\text{Al}^{3+}$ ) προκύπτει αρνητικά φορτισμένο πλέγμα. Στην αντίθετη περίπτωση, προκύπτει θετικά φορτισμένο πλέγμα.

(β) *Αποβολή και πρόσληψη πρωτονίων*: Μέσα σε αιώρημα ύδατος, οι OH-ομάδες της επιφάνειας των ορυκτών αποβάλλουν ή προσλαμβάνουν πρωτόνια, ανάλογα με την τιμή του pH του διαλύματος, σύμφωνα με τις αντιδράσεις που ακολουθούν:



Όταν το pH του διαλύματος είναι χαμηλό (υψηλή συγκέντρωση  $H^+$ ), οι OH-ομάδες προσλαμβάνουν  $H^+$ , με αποτέλεσμα να εμφανίζεται περίσσεια θετικού φορτίου στην επιφάνεια. Παρόμοια, όταν το pH είναι υψηλό, οι OH-ομάδες αποβάλλουν  $H^+$ , με αποτέλεσμα την ανάπτυξη πλεονάσματος αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια.

(γ) *Ειδική προσρόφηση ανιόντων και κατιόντων*: Επιφανειακό φορτίο μπορεί, επίσης, να αναπτυχθεί και από μια διαδικασία κατά την οποία ένα ιόν του διαλύματος, δεσμεύεται στην επιφάνεια του στερεού υλικού, όπως για παράδειγμα η προσρόφηση του  $HPO_4^{2-}$  πάνω στο ένυδρο οξείδιο του σιδήρου  $FeOOH$ . Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ειδική προσρόφηση και μπορεί να προκαλέσει την ανάπτυξη τόσο αρνητικού, όσο και θετικού φορτίου (Ιωάννου, 2001).

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

- Επιφανειακό φορτίο του πλέγματος,  $\sigma_0$
- Επιφανειακό φορτίο του καθαρού πρωτονικού φορτίου,  $\sigma_H$
- Επιφανειακό φορτίο εσωτερικής επιφάνειας,  $\sigma_{is}$
- Επιφανειακό φορτίο εξωτερικής επιφάνειας,  $\sigma_{os}$
- Επιφανειακό φορτίο της στιβάδας διάχυσης,  $\sigma_d$

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

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

Μια σημαντική παράμετρος των σωματιδίων του εδάφους που εμφανίζουν μεταβαλλόμενο φορτίο είναι το σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge- PZC). Ως σημείο μηδενικού φορτίου ορίζεται η τιμή του pH του υδατικού διαλύματος στην οποία μια ή περισσότερες από τις παραπάνω συνιστώσες του επιφανειακού φορτίου μηδενίζονται. Για pH μεγαλύτερο του  $pH_{PZC}$ , η επιφάνεια των σωματιδίων εμφανίζει περίσσεια αρνητικού φορτίου, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για pH μικρότερο του  $pH_{PZC}$  (Κοκκινάκη, 2005). Τα οξείδια των μετάλλων επιδεικνύουν σημείο μηδενικού φορτίου σε υψηλές τιμές pH (7,0-9,0), ενώ αντίθετα τα αργιλικά ορυκτά εμφανίζουν σημείο μηδενικού φορτίου σε πολύ χαμηλότερες τιμές pH (2,0-4,5). Οι παράγοντες που επηρεάζουν το επιφανειακό φορτίο είναι οι εξής: (α) τα συστατικά του εδάφους, (β) η ιοντική ισχύς, (γ) η σύσταση και το pH του εδαφικού διαλύματος και (δ) η ειδική προσρόφηση ανιόντων και κατιόντων (Ιωάννου, 2001).

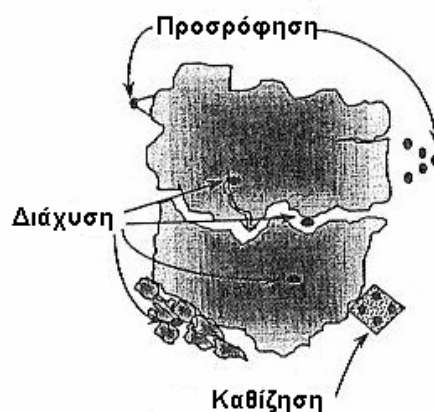
## 2.3. Διεργασίες αλληλεπίδρασης των μετάλλων με τα εδαφικά συστήματα

### 2.3.1 Γενικά

Τα ιχνομέταλλα υπάρχουν στο έδαφος είτε ως υδατικά είδη, ως δομικά στοιχεία των στερεών, ή προσροφημένα στην επιφάνεια των υλικών του εδάφους. Ενώ η παρουσία στο περιβάλλον πολλών από αυτά τα ιχνομέταλλα είναι φυσικής προέλευσης, τα φυσικά τους επίπεδα συγκέντρωσης, συνήθως δεν αποτελούν απειλή. Τα αυξημένα επίπεδα συγκέντρωσης ορισμένων μετάλλων οφείλονται κυρίως σε εμπορικές χρήσεις, καθώς και στις εφαρμοζόμενες πρακτικές απόρριψης. Παραδείγματα ρύπανσης αποτελούν, η απόρριψη των μπαταριών που περιέχουν Pb, Cd και Hg, οι εξατμίσεις των αυτοκινήτων τα οποία καταναλώνουν βενζίνη με πρόσθετα Pb, ή η εφαρμογή φυτοφαρμάκων που περιέχουν Pb και As.

Εξαιτίας της σχετικά χαμηλής διαλυτότητας των ιχνομετάλλων και της συχνά ισχυρής ρόφησης στα εδάφη, η περιβαλλοντική ρύπανση παραμένει αποτελώντας ένα πρόβλημα που απαιτεί συνεχή επιστημονική έρευνα.

Τα περισσότερα εδάφη είναι ετερογενή μέσα που περιέχουν μια σειρά διαφορετικών ορυκτών, στερεών και οργανικών υλικών. Συνεπακόλουθα, η αλληλεπίδραση των ιχνομετάλλων με τα εδάφη είναι μια ετερογενής διεργασία. Έχουν προταθεί πολλοί πιθανοί μηχανισμοί ρόφησης (Σχήμα-2.1): διάχυση στους μικροπόρους και στα στερεά, η οποία ακολουθείται από προσρόφηση στις εσωτερικές επιφάνειες και προσρόφηση σε θέσεις ποικίλης αντιδραστικότητας.



**Σχήμα 2.1-Τα διαφορετικά είδη ρόφησης που μπορούν να εμφανιστούν στα εδαφικά σωματίδια [Πηγή: Strawn & Sparks (1999) ]**

Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν διαφορετικούς μηχανισμούς δέσμευσης, π.χ. (επιφανειακή κατακρήμνιση, σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας ή εξωτερικής σφαίρας). Εξαιτίας της ετερογένειας του εδάφους, αυτές οι διεργασίες μπορεί να λάβουν χώρα ταυτόχρονα. Ένας μετρούμενος ρυθμός προσρόφησης ή εκρόφησης συχνά αντανακλά το συνδυασμό όλων των μηχανισμών ρόφησης. Παρόλα αυτά, μπορεί κάποιος

μηχανισμός να κυριαρχεί μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή στην αντίδραση της προσρόφησης και ο μετρούμενος ρυθμός να αποτελεί πρωταρχικά μια έκφραση αυτού του ρυθμού αντίδρασης (Strawn & Sparks, 1999).

### 2.3.2 Υδατική συμπλοκοποίηση

Τα μέταλλα αλληλεπιδρούν με ανιόντα (ή υποκαταστάτες), τα οποία βρίσκονται στο υπόγειο νερό και σχηματίζουν διαφορετικά χημικά είδη ή «υδατικά σύμπλοκα». Για παράδειγμα το κάδμιο μπορεί να βρίσκεται σε ένα διάλυμα ως  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdOH}^+$ , ή ως διαφορετικό σύμπλοκο. Η σχετική τάση των μετάλλων να σχηματίζουν σύμπλοκα είναι η εξής:  $\text{Fe(III)} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Fe(II)} > \text{Mn} > \text{Ca} > \text{Mg}$  (Palmer & Fish, 1991).

Τα εδαφικά διαλύματα περιέχουν οργανικούς υποκαταστάτες (φουλβικό οξύ),  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  και πολλά άλλα ανιόντα τα οποία έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα με μεταλλικά κατιόντα. Οι οργανικοί υποκαταστάτες, συγκεκριμένα, αυξάνουν τη φερόμενη χωρητικότητα των εδαφικών διαλυμάτων για ισχυρά συμπλοκοποιημένα μέταλλα, όπως ο  $\text{Cu}^{2+}$ , αυξάνοντας την ολική διαλυτότητα του μετάλλου. Οι διαλυτοί συμπλοκοποιημένοι υποκαταστάτες συνήθως αυξάνουν την κινητικότητα του μετάλλου. Η συγκέντρωση των διαλυτών  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  και της οργανικής ύλης αυξάνει με την αύξηση του εδαφικού pH. Την ίδια στιγμή, η προσρόφηση των εδαφικών κατιόντων από επιφάνειες ορυκτών και οργανικών ευνοείται σε υψηλότερα pH. Επομένως, η ολική διαλυτότητα των μετάλλων σε εδαφικά διαλύματα χωρίζεται συχνά σε δυο στάδια, μειώνεται μέχρι το pH 6 ή 7 και αυξάνει ξανά σε μεγαλύτερα pH καθώς οι διαλυτοί υποκαταστάτες επαναδιαλυτοποιούν τα μέταλλα. Αυτή η τάση αποτελεί τυπική συμπεριφορά για όλα τα μεταλλικά κατιόντα που σχηματίζουν σταθερά και διαλυτά σύμπλοκα με υδροξύλια, ανθρακικά και με το φουλβικό οξύ (McBride M., 1994).

Η συγκέντρωση των υδατικών συμπλόκων εξαρτάται από τη συγκέντρωση του μετάλλου, του υποκαταστάτη με τον οποίο σχηματίζει το σύμπλοκο και από τη συγκέντρωση άλλων ανταγωνιστικών μετάλλων. Καθώς οι χημικές αντιδράσεις ελέγχονται, συνήθως, από την ποσότητα του ελεύθερου ιόντος και όχι από την ολική συγκέντρωση του μετάλλου, η γνώση της συγκέντρωσης των συμπλόκων είναι σημαντική για την ανίχνευση του ρόλου διεργασιών, όπως η προσρόφηση, η διαλυτοποίηση και η καθίζηση. Ο σχηματισμός ανόργανων υδατικών συμπλόκων αποτελεί, συνήθως, μια γρήγορη διεργασία, η οποία περιγράφεται από εκφράσεις ισορροπίας. Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων του κάθε χημικού είδους στο διάλυμα απαιτεί την ολική συγκέντρωση του κάθε μετάλλου και υποκαταστάτη στο διάλυμα, καθώς και τη σταθερά ισορροπίας για το σχηματισμό του κάθε συμπλόκου. Οι ολικές συγκεντρώσεις λαμβάνονται από τη χημική ανάλυση δειγμάτων νερού. Οι σταθερές ισορροπίας για το σχηματισμό ανόργανων συμπλόκων έχει μελετηθεί από

πολλούς ερευνητές και έχουν καταγραφεί σε πολλές βιβλιογραφικές αναφορές (Palmer & Fish, 1991).

### 2.3.3 Οξειδοαναγωγή

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων, τα οποία συσχετίζονται με ένα στοιχείο υπαγορεύει την οξειδωτική του κατάσταση. Τα στοιχεία μπορεί να βρίσκονται σε αρκετές οξειδωτικές καταστάσεις. Για παράδειγμα, ο σίδηρος υπάρχει, συνήθως, στις καταστάσεις +2 και +3, το αρσενικό στις +3 και +5 και το χρώμιο στις +3 και +6. Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής περιλαμβάνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων και επομένως, μια μεταβολή στην οξειδωτική κατάσταση των στοιχείων. Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι σημαντικές για τη μελέτη της υποεπιφανειακής ρύπανσης, καθώς οι χημικές ιδιότητες των στοιχείων μπορούν να αλλάξουν σημαντικά, εφόσον αλλάξει η οξειδωτική τους κατάσταση. Για παράδειγμα, σε ελαφρώς όξινα προς αλκαλικά περιβάλλοντα, ο Fe(III) είναι κυρίως αδιάλυτος και καθιζάνει ως στερεά φάση (ένυδρο οξείδιο του σιδήρου), το οποίο έχει μεγάλη ικανότητα προσρόφησης μεταλλικών ιόντων. Αντιθέτως, ο Fe(II) είναι κυρίως διαλυτός και τα οξείδιά του έχουν μια σημαντικά χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης. Καθώς ανάγεται η στερεά φάση του Fe(III), όχι μόνο ο Fe(II), αλλά και οι ρυπαντές που είχαν προσροφηθεί σε αυτήν, εισέρχονται στο διάλυμα.

Καθώς οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής περιλαμβάνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων, η αλλαγή της οξειδωτικής κατάστασης ενός στοιχείου απαιτεί την αλλαγή στην οξειδωτική κατάσταση και κάποιου άλλου στοιχείου. Για παράδειγμα, κατά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), το Cr(VI) πρέπει να λάβει ηλεκτρόνια από κάποιο άλλο στοιχείο. Ένας πιθανός δότης ηλεκτρονίων είναι ο Fe(II). Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής δε μπορούν να λάβουν χώρα, εκτός εάν υπάρχει ένας κατάλληλος δότης και ένας κατάλληλος δέκτης ηλεκτρονίων. Η αναμενόμενη μορφή ενός στοιχείου σε ισορροπία εξαρτάται από το pH και την οξειδοαναγωγική κατάσταση του νερού. Η οξειδοαναγωγική κατάσταση μετριέται μέσω του ηλεκτρικού δυναμικού (σε V ή mV) σε ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Εναλλακτικά, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες καλούνται συνήθως με τον όρο «pe», το οποίο αποτελεί τον αρνητικό λογάριθμο της ενεργότητας του ηλεκτρονίου. Το  $E_h$  και το pe του νερού μετρούν την ίδια ιδιότητα, αλλά εξαιτίας κάποιων διαφοροποιήσεων στην ορολογία δεν είναι αριθμητικά ισοδύναμα. Οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες στους φυσικούς υδροφορείς ποικίλουν από ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες (υψηλό  $E_h$ , +800-900mV) έως και πολύ αναγωγικές συνθήκες (χαμηλό  $E_h$ , ~-200mV). Οι συνθήκες του pH και του  $E_h$  για τις οποίες ένα συγκεκριμένο οξειδοαναγωγικό είδος είναι σταθερό αναπαρίστανται σε διαγράμματα  $E_h$ -pH. Θεωρητικά, η γνώση των  $E_h$ , pH και της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων στο υπόγειο νερό επιτρέπει την ποσοτική πρόβλεψη της συγκέντρωσης του κάθε οξειδοαναγωγικού είδους στο διάλυμα. Παρόλα αυτά, πολλές αντιδράσεις

οξειδοαναγωγής καταλύονται μικροβιακά, μη-αντιστρεπτά και επομένως δε βρίσκονται σε μια κατάσταση αμοιβαίας ισορροπίας. Εκτός ελάχιστων εξαιρέσεων, είναι αδύνατον να προβλεφθεί η γενική οξειδοαναγωγική συμπεριφορά σε έναν υδροφορέα χρησιμοποιώντας έννοιες που αναφέρονται στην ισορροπία (Palmer & Fish, 1991).

### 2.3.4 Ιοντοανταλλαγή

Η αντίδραση της ιοντοανταλλαγής αναφέρεται στην αντιστρέψιμη αντίδραση απομάκρυνσης ιόντων λόγω των αρνητικών επιφανειακών φορτίων (μόνιμα φορτία) που προέρχονται από τη δομή των πυριτικών-αργιλικών ορυκτών. Τα πυριτικά-αργιλικά ορυκτά αποτελούνται από στρώσεις τετραέδρων και οκταέδρων σε μεγάλο αριθμό συνδυασμών. Μια από τις ικανότητες των αργιλικών ορυκτών είναι η ισομορφική αντικατάσταση των κεντρικών τους μετάλλων από άλλα 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  $Si^{4+}$ . Αυτή η αντικατάσταση δημιουργεί έλλειψη ισορροπίας φορτίων μεταξύ των στρωμάτων. Τα φορτία μπορούν να ισορροπηθούν με την εισαγωγή μονοσθενών κατιόντων ( $M^+$ ) που τοποθετούνται μεταξύ των στρώσεων. Τα μονοσθενή κατιόντα είναι ενυδατωμένα και αντικαθίστανται εύκολα από άλλα κατιόντα του εδάφους ή του διαλύματος. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται ιοντοανταλλαγή. Ελαττώματα στη δομή του πλέγματος των στιβάδων καθώς και σπασμένοι δεσμοί στα άκρα του πλέγματος είναι δυο επιπλέον λόγοι που προσδίνουν το αρνητικό φορτίο στα αργιλικά ορυκτά. Τα κατιόντα που ανταλλάσσονται συμπεριλαμβάνουν τα  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $K^+$  και  $Na^+$ . Σε υγρά κλίματα τα  $Al^{3+}$  και  $H^+$  υπερέχουν στο βαθμό ανταλλαγής, ενώ σε ημίξηρα κλίματα τα  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  και  $Na^+$ . Σε γενικές γραμμές, ιόντα με μεγαλύτερο σθένος αντικαθιστούν αυτά με μικρότερο ( $Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ = NH_4^+ > Na^+$ ). Για τα κατιόντα με το ίδιο σθένος, αυτά που έχουν τη μικρότερη ενυδατωμένη ακτίνα πλησιάζουν πιο κοντά στην περιοχή του αρνητικού φορτίου, με αποτέλεσμα να προσροφώνται πιο ισχυρά (Νικολαΐδης 2005).

### 2.3.5 Προσρόφηση

Η προσρόφηση αποτελεί ένα φαινόμενο στο οποίο ύλη συσσωρεύεται στη διεπιφάνεια μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης. Γενικά θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα σε δυο διαστάσεις. Οι αντιδράσεις προσρόφησης ελέγχονται από τους νόμους της θερμοδυναμικής: η ενέργεια διατηρείται και η εντροπία του συστήματος αυξάνει μέχρι τη μέγιστη τιμή της. Αυτές οι δυο έννοιες συνδυάζονται για να δημιουργήσουν τη συνάρτηση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs (G). Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση πρέπει τα προϊόντα να έχουν μικρότερη ελεύθερη ενέργεια από τα αντιδρώντα ( $\Delta G < 0$ ). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί από μια μείωση στην ενθαλπία, ή μια

αύξηση της εντροπίας ή και από τα δυο ταυτόχρονα. Αξίζει να σημειωθεί ότι μια αλλαγή στην ενθαλπία μπορεί να κυριαρχήσει και να προκαλέσει την εμφάνιση ενός αρνητικού  $\Delta G$  ακόμη και όταν η εντροπία της αντίδρασης μειώνεται και αντίστροφα. Επομένως, η διεργασία της προσρόφησης οδηγεί σε μια συσχέτιση μεταξύ του ιόντος και της επιφάνειας, που πηγάζει από την επιθυμία του συστήματος να αποκτήσει μια ολικά χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια.

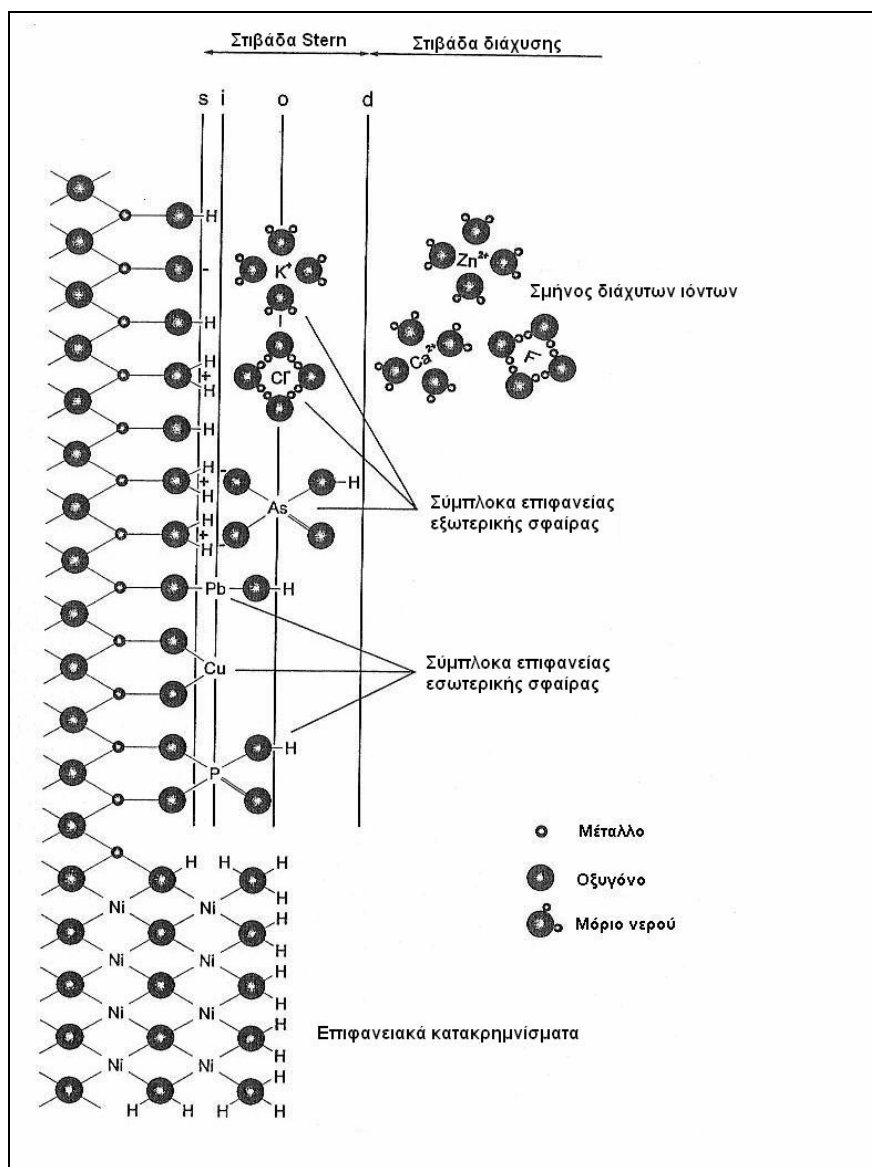
Παρόλο που η θερμοδυναμική μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για να καθορίσει εάν μια αντίδραση είναι ευνοϊκή, δε μπορεί να χαρακτηρίσει το ρυθμό της αντίδρασης, ούτε τα μονοπάτια που εμπλέκονται μέχρι να φτάσει το σύστημα στην κατάσταση της μικρότερης ελεύθερης ενέργειας. Αυτές οι πληροφορίες παρέχονται από τη μέτρηση της κινητικής των αντιδράσεων. Σε πραγματικά συστήματα, όπως τα εδάφη και τα ιζήματα όπου υπάρχουν πολλά διαφορετικά είδη θέσεων προσρόφησης, οι μηχανισμοί των αντιδράσεων καθώς και η κινητική μπορεί να είναι ετερογενή. Σε αυτά τα συστήματα, η κινητική παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στην τύχη των ιχνομετάλλων, καθώς αυτά τα συστήματα δε βρίσκονται σε ισορροπία, αλλά υπόκεινται διαρκώς σε χημικές αλλαγές, καθώς επιθυμούν να παράγουν πιο σταθερά είδη. Αυτή η αλλαγή μπορεί να είναι αργή, έχοντας ως αποτέλεσμα, το προσροφημένο μέταλλο να γίνεται λιγότερο διαθέσιμο με την πάροδο του χρόνου, ενώ μπορεί να οδηγήσει και σε αλλαγή του είδους του προσροφημένου συμπλόκου. Στη διεργασία της προσρόφησης θα μπορούσε να παράγονται ένα πλήθος προσροφημένων συμπλόκων, ορισμένα από τα οποία μπορεί να βρίσκονται σε μια μετασταθή κατάσταση ισορροπίας, και να υπόκεινται σε διαρκείς μετατροπές σε πιο σταθερά είδη.

Αποδείξεις για αυτήν την αργή, συνεχή αλλαγή σε πιο σταθερά είδη παρατηρείται συχνά σε εδαφικά υλικά. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί ο αραγωνίτης, ο οποίος εντοπίζεται σε πετρώματα <300 εκατομμυρίων ετών. Ο αραγωνίτης δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερός, αλλά σχηματίζεται κάτω από συγκεκριμένες θερμοκρασίες και πιέσεις και αργά επανέρχεται στην πιο σταθερή μορφή του ασβεστίτη. Ο αργός μετασχηματισμός ενός στερεού σε μια κατάσταση με χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια παρατηρείται συνήθως ως ένας μηχανισμός γήρανσης των κατακρημνισμάτων, αλλά οι μετασχηματισμοί μεταξύ των μηχανισμών προσρόφησης είναι πιο δύσκολο να διακριθούν και υπάρχουν πολύ λίγες άμεσες αποδείξεις για αυτές τις διεργασίες. Παρόλα αυτά, φαίνεται λογική η πρόταση ότι το ενεργητικό των διεργασιών των αντιδράσεων προσρόφησης και εκρόφησης είναι ανάλογο με εκείνο των διεργασιών της κατακρήμνισης, π.χ., περιορίζονται κινητικά από τη μετατροπή σε πιο σταθερούς σχηματισμούς (χαμηλότερο  $\Delta G$ ).

Οι αντιδράσεις προσρόφησης λαμβάνουν χώρα μέσω τριών διαφορετικών σχηματισμών:

(1) σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας,

- (2) σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας και  
 (3) ιόντα διάχυτης στιβάδας (Σχήμα-2.2)



Σχήμα 2.2-Σχηματική απεικόνιση των πιθανών αντιδράσεων σε μια στερεά επιφάνεια. Η γραμμή s οριοθετεί την επιφάνεια των υδροξυλικών ομάδων, οι γραμμές i και o την περιοχή που δημιουργούνται τα σύμπλοκα εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας, αντίστοιχα, και η γραμμή d οριοθετεί την αρχή της διάχυτης στιβάδας. [Πηγή: Zehetner & Wenzel, (1999) ]

Στα σύμπλοκα επιφανείας εσωτερικής σφαίρας, το μόριο ή το ιόν δεσμεύεται άμεσα με μια ενεργή ομάδα επιφανείας και περιλαμβάνει ιοντικό καθώς επίσης και ομοιοπολικό δεσμό. Η επιφανειακή συμπλοκοποίηση εσωτερικής σφαίρας μπορεί να θεωρηθεί ως η μοριακή βάση του όρου ‘ειδική προσρόφηση’ (specific adsorption), καθώς ο ομοιοπολικός δεσμός επηρεάζεται σημαντικά από τη συγκεκριμένη διάταξη των ηλεκτρονίων των ατόμων που εμπλέκονται.

Στα πιο ασταθή σύμπλοκα επιφανείας εξωτερικής σφαίρας τουλάχιστον ένα μόριο νερού παρεμβάλλεται μεταξύ της ενεργής ομάδας επιφανείας και του δεσμευμένου



μορίου ή ιόντος (π.χ. ενυδατωμένο ιόν). Εάν ένα διαλυτοποιημένο ιόν δε σχηματίσει σύμπλοκο με μια φορτισμένη ενεργή ομάδα επιφανείας, αλλά εξισορροπεί το φορτίο χωρίς αυτό να μπορεί να εντοπιστεί και να αποδοθεί σε μια συγκεκριμένη περιοχή της επιφανείας, προσροφάται στο σμήνος των διάχυτων ιόντων (diffuse ion swarm). Αυτά τα ιόντα αποκολλώνται πλήρως από τις ενεργές ομάδες επιφανείας και είναι ελεύθερα να κινούνται. Η συμπλοκοποίηση επιφανείας εξωτερικής σφαίρας και οι συζεύξεις των διάχυτων ιόντων περιλαμβάνουν ηλεκτροστατικούς δεσμούς και θεωρούνται η βάση για τον όρο ‘μη-ειδική προσρόφηση’ (nonspecific adsorption), εξαιτίας της ασθενούς επίδρασης της διάταξης των ηλεκτρονίων στις αλληλεπιδράσεις των διαλυτοποιημένων ειδών (Strawn & Sparks, 1999). Μια μεγάλη διαφορά μεταξύ των σύμπλοκων εξωτερικής σφαίρας και των συμπλόκων των ιόντων διάχυτης στιβάδας είναι η ισχύς της ηλεκτροστατικής δύναμης, η οποία συσχετίζεται άμεσα με την εγγύτητα του ιόντος προς την επιφάνεια (McBride, 1994). Τα επιφανειακά σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας και ιδιαίτερα το σμήνος των διάχυτων ιόντων αναμειγνύονται σε αντιδράσεις ‘ιοντοανταλλαγής’, ενώ τα επιφανειακά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας σχηματίζονται από ‘χημειορόφηση’, π.χ., μέσω χημικής δέσμευσης. Ο τύπος του επιφανειακού συμπλόκου επηρεάζει το ρυθμό και την αντιστρεψιμότητα των αντιδράσεων προσρόφησης. Η συμπλοκοποίηση εξωτερικής σφαίρας είναι συνήθως ταχεία και αντιστρέψιμη, ενώ η συμπλοκοποίηση εσωτερικής σφαίρας είναι πιο αργή και μπορεί να είναι ‘μη αναστρέψιμη’. Η συγγένεια ενός εδαφικού προσροφητή με το προσροφημένο είδος αυξάνει σταδιακά με τάση να δημιουργήσει επιφανειακά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (Zehetner & Wenzel, 1999).

Το είδος της προσρόφησης και ο μηχανισμός της δέσμευσης εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες: (1) την ακτίνα του ιόντος, (2) την ηλεκτραρνητικότητα, (3) το φορτίο σθένους, (4) τον τύπο της επιφάνειας και (5) την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Υπάρχουν δυο κύριοι τύποι θέσεων στην επιφάνεια: θέσεις μεταβλητού φορτίου και θέσεις σταθερού φορτίου.

Για τη μοντελοποίηση της επιφανειακής συμπλοκοποίησης και την κατανόηση των κυρίαρχων μηχανισμών, οι επιστήμονες συχνά καθορίζουν έναν υποθετικό μηχανισμό δέσμευσης μεταξύ του ιόντος και μιας συγκεκριμένης επιφάνειας. Παρόλα αυτά, τα ιόντα μπορούν να δεσμεύονται στις επιφάνειες μέσω αρκετών διαφορετικών μηχανισμών και μπορούν να υποβληθούν σε μια διαρκή μεταβολή μεταξύ των διαφορετικών μηχανισμών προσρόφησης. Οι Benjamin and Leckie (1981) πραγματοποίησαν πειράματα προσρόφησης με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις και pH ισορροπίας για τα Cd, Cu, Zn και Pb σε άμορφο οξυυδροξείδιο του σιδήρου. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι υπήρχαν διαφορετικοί τύποι θέσεων δέσμευσης με διαφορετική ισχύ δέσμευσης και ότι οι μετρημένες σταθερές ισορροπίας αποτελούν τη μέση τιμή αυτών των διαφορετικών τύπων θέσεων.

Οι αντιδράσεις προσρόφησης θεωρείται συχνά ότι σχηματίζουν άμεσα σταθερό δεσμό, αλλά συχνά υπάρχουν ενδιάμεσα στάδια στα οποία μπορεί να είναι μετασταθείς για μεγάλες περιόδους. Στην πραγματικότητα, η προσρόφηση μπορεί να αποτελείται από μια σειρά χημικών και φυσικών αντιδράσεων, οι οποίες περιορίζουν το συνολικό ρυθμό της αντίδρασης, π.χ. διάσπαση ενός ισχυρού δεσμού, ή επιφανειακή διάχυση. Διφασικές αντιδράσεις προσρόφησης έχουν παρατηρηθεί σε εδάφη. Οι Lehman and Harter (1984) μέτρησαν την κινητική της (χηλικά-προωθούμενης) απελευθέρωσης Cu από εδάφη για να εκτιμήσουν την ισχύ του δεσμού που σχηματίζεται. Τα αποτελέσματα από πειράματα προσρόφησης και εκχύλισης έδειξαν ότι οι διεργασίες αυτές ήταν διφασικές, γεγονός που αποδόθηκε σε θέσεις δέσμευσης με υψηλή και χαμηλή ενέργεια. Οι ερευνητές διαπίστωσαν, επίσης, ότι με αύξηση του χρόνου παραμονής από 30 λεπτά σε 24 ώρες, υπήρχε μια μετάβαση του χαλκού από θέσεις χαμηλής ενέργειας σε θέσεις υψηλής ενέργειας. Η κινητική της προσρόφησης και η σταθερότητα ενός επιφανειακού συμπλόκου είναι συντελεστές τόσο της εντροπίας (στερικοί παράγοντες) και της ενθαλπίας (ενεργότητες των δεσμών). Παρόλα αυτά, ο σχηματισμός των σταθερότερων προσροφημένων ειδών μπορεί να περιορίζεται από ενδιάμεσα σύμπλοκα. Επομένως, εάν ένα προσροφημένο είδος μεταλλάσσεται αργά από μια δεσμευμένη ή ροφημένη ένωση σε ένα πιο σταθερό σύμπλοκο με πιο χαμηλή ελεύθερη ενέργεια, το αποτέλεσμα είναι σημαντικό για τον έλεγχο του ρυθμού πρόσληψης και επηρεάζει τη διαθεσιμότητα των ιχνομετάλλων (Strawn & Sparks, 1999).

Υπάρχει μια αλληλουχία μεταξύ της επιφανειακής συμπλοκοποίησης (προσρόφησης) και της επιφανειακής καθίζησης (Σχήμα-2.2).

Σε μικρή επιφανειακή κάλυψη, έχει την τάση να κυριαρχεί η πρώτη και καθώς η επιφανειακή φόρτιση αυξάνει, η δεύτερη γίνεται ο κυρίαρχος μηχανισμός (Zehetner & Wenzel, 1999).

### 2.3.6 Επιφανειακή καθίζηση/ διαλυτοποίηση

Η επιφανειακή καθίζηση, σε αντίθεση με την προσρόφηση, αποτελεί ένα φαινόμενο που αναπτύσσεται σε τρεις διαστάσεις. Η κλασική χημεία διαλυμάτων ορίζει τα υδατικά συστήματα σε τρεις καταστάσεις: ακόρεστα, κορεσμένα και υπέρκορα, σε σχέση με τη διαλυτότητα των ανόργανων κατακρημνισμάτων. Ένα σύστημα κορεσμένο ή υπέρκορο έχει αρνητικό  $\Delta G$ , υποδεικνύοντας ότι ευνοείται η καθίζηση ενός στερεού προϊόντος. Παρόλα αυτά, έχει παρατηρηθεί επιφανειακή καθίζηση κατά την προσρόφηση ιχνομετάλλων και σε ακόρεστα συστήματα. Αυτό σημαίνει ότι η διαθεσιμότητα και η συμμεταφορά ενός ανιόντος ή κατιόντος είναι δυνατόν να ελέγχεται από μηχανισμούς καθίζησης και διαλυτοποίησης. Οι Veith and Sposito (1977) έδειξαν ότι παραδοσιακά δεδομένα προσρόφησης μπορούν να περιγραφούν εξίσου καλά από μοντέλα επιφανειακής καθίζησης και ισόθερμες προσρόφησης.

Καθώς οι αντιδράσεις καθίζησης και διαλυτοποίησης έχουν πιο αργή κινητική από ότι η προσρόφηση και η εκρόφηση, μπορεί να αποτελούν το μηχανισμό που είναι υπεύθυνος για τη γήρανση (aging) και την αργή κινητική της προσρόφησης και της εκρόφησης που παρατηρείται συχνά σε πειραματικά συστήματα (Strawn & Sparks, 1999).

Η επιφανειακή καθίζηση διαιρείται σε τρεις κατηγορίες που απαντώνται συχνά στη βιβλιογραφία. Αυτές περιλαμβάνουν το σχηματισμό ή την προσρόφηση πολυμερών των μετάλλων (διμερή, τριμερή, κλπ.) στην επιφάνεια, ένα στερεό διάλυμα ή συγκατακρήμνισμα που περιλαμβάνει ιόντα ίδιου φορτίου (coions) που έχουν διαλυθεί από τον προσροφητή και ένα ομογενές κατακρήμνισμα που σχηματίζεται στην επιφάνεια και αποτελείται από ιόντα του διαλύματος ή από τα προϊόντα της υδρόλυσής τους. Η συνεχής σειρά μεταξύ της επιφανειακής καθίζησης και της χημειορόφησης ελέγχεται από αρκετούς παράγοντες, όπως, (α) η αναλογία του αριθμού των θέσεων και του αριθμού των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα, (β) η ισχύς του δεσμού μετάλλου – οξειδίου και (γ) ο βαθμός στον οποίο το διάλυμα είναι ακόρεστο σε σχέση με το κατακρήμνισμα του μεταλλικού υδροξειδίου (Strawn & Sparks, 1999).

Η διαφορά ανάμεσα σε ένα κατακρήμνισμα της επιφανείας και σε ένα προσροφημένο μεταλλικό σύμπλοκο μπορεί να είναι λεπτή, ειδικά επειδή η προσρόφηση των πολυμερών μπορεί να οδηγήσει σε επιφανειακή κατακρήμνιση. Επιπλέον η δυσκολία στη διάκριση ανάμεσα στην επιφανειακή καθίζηση και στα προσροφημένα σύμπλοκα των μετάλλων επιτείνεται από το γεγονός ότι οι μέθοδοι για το διαχωρισμό των δυο αυτών φαινομένων είναι ακόμη σε αρχικό στάδιο και έχουν πραγματοποιηθεί πολύ λίγες μελέτες προς το παρόν σε αυτήν την κατεύθυνση (Strawn & Sparks, 1999).

Η επιφανειακή καθίζηση και διαλυτοποίηση είναι βραδύτερες διεργασίες σε σχέση με την προσρόφηση και την εκρόφηση. Ο Farley et al. (1985) σημείωσε ότι ο ρυθμός πρόσληψης Cd από άμορφα υδροξείδια του σιδήρου ήταν μικρότερος όταν η αρχική διαλυτή συγκέντρωση ξεπερνούσε την απαιτούμενη για την επικάλυψη μιας στρώσης. Ένας πιθανός λόγος για τις βραδύτερες αντιδράσεις καθίζησης είναι ότι ένα κατακρημνιζόμενο ιόν πρέπει να σχηματίσει αρκετούς δεσμούς, οι οποίοι απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης από ότι τα σύμπλοκα προσρόφησης τα οποία έχουν λιγότερους δεσμούς. Ομοίως, τα επιφανειακά κατακρημνίσματα μπορεί να είναι πιο σταθερά από τα προσροφημένα είδη εξαιτίας του σχηματισμού δεσμών υψηλής ενέργειας. Άλλος ένας παράγοντας που καθιστά σταθερότερα τα επιφανειακά κατακρημνίσματα είναι ότι μόνο η επιφάνεια του κατακρημνίσματος είναι προσβάσιμη στο διάλυμα για διαλυτοποίηση (για ένα τρισδιάστατο αντικείμενο μόνο οι εκτεθειμένες επιφάνειες περιβάλλονται από το διάλυμα) (Strawn & Sparks, 1999).

Ο σχηματισμός ενός επιφανειακού κατακρημνίσματος ακολουθεί τα εξής βήματα: (α) προσρόφηση του ιόντος στην επιφάνεια, (β) επιφανειακή πυρήνωση, (γ) κρυσταλλική

ανάπτυξη. Καθένα από αυτά τα βήματα περιέχει αρκετές ανεξάρτητες σειρές αντιδράσεων και ο ρυθμός σχηματισμού του κατακρημνίσματος καθορίζεται από το αργότερο βήμα αντίδρασης. Ενώ ο σχηματισμός των επιφανειακών κατακρημνισμάτων είναι σημαντικός για την πρόβλεψη της τύχης των ιχνομετάλλων στο περιβάλλον, οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης αποτελούν, επίσης, σημαντικές διεργασίες, οι οποίες μπορεί να αποτελούν τον κυρίαρχο μηχανισμό για την κινητικότητα ενός ιχνομετάλλου στην περίπτωση που κάποιο έδαφος έχει παραμείνει ρυπασμένο για μεγάλο χρονικό διάστημα. Για τη διαλυτοποίηση των κατακρημνισμάτων επιφανείας η σειρά των αντιδράσεων είναι παρόμοια με τα βήματα της διαλυτοποίησης ενός αμιγούς στερεού: (α) μεταφορά των αντιδρώντων από τον κύριο όγκο του διαλύματος στην επιφάνεια, (β) προσρόφηση των διαλυμένων ουσιών, (γ) μεταφορά μέσα στο πλέγμα των αντιδρώντων ειδών, (δ) χημικές αντιδράσεις, (ε) αποκόλληση των αντιδρώντων από την επιφάνεια, (στ) μεταφορά της μάζας στον κύριο όγκο του διαλύματος. Ο μηχανισμός που ελέγχει το ρυθμό της διαλυτοποίησης εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, π.χ. τη σύσταση του διαλύματος, την ανάμιξη, το pH, κ.α. (Strawn & Sparks, 1999).

Η κινητική του σχηματισμού κατακρημνισμάτων στην επιφάνεια και της διαλυτοποίησης δεν έχουν μελετηθεί διεξοδικά μέχρι σήμερα. Ανεξάρτητα του μηχανισμού της, η επιφανειακή καθίζηση αποτελεί μια σημαντική διεργασία που επηρεάζει τις αντιδράσεις των ιχνομετάλλων με τα φυσικά υλικά. Καθώς η κινητική της επιφανειακής καθίζησης μπορεί να είναι αργή, η έκταση της καθίζησης και της συνεπακόλουθης διαλυτοποίησης των κατακρημνισμάτων επιφανείας επηρεάζεται από το χρόνο παραμονής. Επομένως, αποτελούν σημαντικές διεργασίες οι οποίες μπορεί να ελέγχουν την τύχη των ιχνομετάλλων στο περιβάλλον (Strawn & Sparks, 1999).

### 2.3.7 Διάχυση

Η διάχυση είναι μια διεργασία που κατευθύνεται από την ανάγκη του συστήματος να βρεθεί σε μικρότερη ενεργειακή κατάσταση, π.χ. να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο στο χώρο. Καθώς τα εδάφη είναι πορώδη υλικά, περιέχουν τόσο μακροπόρους ( $>2\text{nm}$ ), όσο και μικροπόρους ( $<2\text{nm}$ ) και επομένως, η διάχυση αποτελεί έναν από τους μηχανισμούς που ελέγχουν την τύχη της προσρόφησης των ιχνομετάλλων στο έδαφος. Αυτοί οι πόροι μπορεί να βρίσκονται μεταξύ σωματιδίων (π.χ. ανάμεσα σε συσσωματώματα) ή να είναι ενδοσωματιδιακοί (μέσα σε ένα μεμονωμένο σωματίδιο). Οι πόροι στο εσωτερικό των σωματιδίων μπορεί να σχηματιστούν από αποσάθρωση, κατά το σχηματισμό του στερεού, ή μπορεί να είναι στιβάδες μεταξύ των ορυκτών φύλλων που έχουν θραυτεί μερικώς. Ο ρυθμός της διάχυσης μέσω ενός πόρου εξαρτάται από το μέγεθος του πόρου, το μέγεθος του σωματιδίου, τη στρεβλότητα, τις χημικές αλληλεπιδράσεις, τη χημική ροή μέσω του εδάφους και

τέλος από το εάν ο πόρος είναι συνεχής ή ασυνεχής. Εκτός από τη διάχυση στους πόρους, η διάχυση στη στερεή φάση αποτελεί, επίσης, μια διεργασία που περιορίζεται από τη συµμεταφορά. Η διάχυση στη στερεά φάση εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και τις αλληλεπιδράσεις της διαχεόµενης ουσίας και του στερεού. Καθώς εμφανίζονται διαφορετικοί ρυθµοί διάχυσης στα εδάφη, συνεπάγεται ότι µε αύξηση του χρόνου έκθεσης, θα αυξάνεται το κλάσµα του ρυπαντή στις πιο αποµακρυσµένες περιοχές των εδαφικών σωματιδίων. Το φαινόµενο αυτό της αργής διάχυσης έχει χρησιµοποιηθεί πολλές φορές από διάφορους ερευνητές για να εξηγήσουν την αργή συνεχή προσρόφηση και εκρόφηση που παρατηρούνται µεταξύ των µετάλλων και των εδαφών. Οι Brummer et al. (1988) µέτρησαν την προσρόφηση και εκρόφηση των Cd, Zn και Ni από γκαιτίτη, ένα πορώδες οξείδιο του σιδήρου γνωστό για τις ατέλειες στη δοµή του στις οποίες τα µέταλλα µπορούν να ενσωµατωθούν για να καλύψουν ανισοµέρειες στο φορτίο. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συµπέρασµα ότι η πρόσληψη των µετάλλων ακολουθεί µια διαδικασία τριών σταδίων: (α) προσρόφηση του µετάλλου στην εξωτερική επιφάνεια, (β) διάχυση του µετάλλου από εξωτερικές σε εσωτερικές θέσεις στο στερεό και (γ) δέσµευση και σταθεροποίηση του µετάλλου σε θέσεις µέσα στο σωματίδιο του γκαιτίτη, από τα οποία το δεύτερο στάδιο είναι αργό. Σε παρόµοια συµπεράσµατα κατέληξαν και άλλοι ερευνητές. Οι Coughlin και Stone (1995) διατύπωσαν την άποψη ότι η αργή προσρόφηση και εκρόφηση µπορεί να ήταν το αποτέλεσµα αργής διάχυσης που λάµβανε χώρα, καθώς ο συνθετικός γκαιτίτης που χρησιµοποιούσαν είχε ένα ασυνήθιστα υψηλό ποσοστό πόρων και κοιλοτήτων (Strawn & Sparks, 1999). Οι Charalambos et al. (1995) έδειξαν ότι ο ρυθµός της προσρόφησης του καδµίου και του σεληνίου σε αλουµίνες µεταπτώσεως, ελέγχονταν από ενδοσωµατιδιακή µεταφορά µάζας. Τα συµπεράσµατα αυτά βασίστηκαν σε διαφορές στο σωματιδιακό µέγεθος και στο µικροπορώδες για τις ίδιες πορώδεις αλουµίνες. Αυτά τα αποτελέσµατα είναι σύµφωνα µε αυτά που έχουν αναφερθεί από τους Barrows et al. (1989) κατά τα οποία µια γρήγορη αντίδραση προσρόφησης ακολουθείται από µια βραδεία διάχυση µεταλλικών ιόντων σε γκαιτίτη. (Lackovic et al., 1999). Ο Papelis (1995) µέτρησε την επιφανειακή κάλυψη των Cd και Se σε πορώδη οξείδια του αργιλίου χρησιµοποιώντας φωτοηλεκτρονιακή φασματοµετρία µε ακτίνες X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS). Συγκεκριµένα, υπολόγισε το αναµενόµενο πάχος των προσροφηµένων Cd και Se από την ολική αποµάκρυνση των µετάλλων από το διάλυµα, χρησιµοποιώντας τόσο εξωτερικές όσο και εσωτερικές περιοχές επιφάνειας. Τα αποτελέσµατα των υπολογισµών και των µετρήσεων (µε XPS) για το πάχος της επικάλυψης, ήταν σε συµφωνία µεταξύ τους, όταν η ολική περιοχή επιφανείας (εσωτερική και εξωτερική) χρησιµοποιούνταν. Όταν το πάχος της στιβάδας επικάλυψης υπολογίζονταν µη λαµβάνοντας υπόψη την εσωτερική περιοχή της επιφάνειας, αυτό ήταν µεγαλύτερο από εκείνο που είχε µετρηθεί µε την XPS (Strawn & Sparks, 1999). Αρκετές άλλες

μελέτες, επομένως, έχουν δείξει μια συμπεριφορά προσρόφησης δυο σταδίων, όπου μια γρήγορη αρχική προσρόφηση ακολουθείται από μια βραδύτερη βαθμιαία προσρόφηση που πραγματοποιείται σε χρονικό διάστημα ορισμένων ημερών ή ακόμη και μηνών (Lackovic et al., 1999).

## **2.4. Παράγοντες που ελέγχουν την κινητικότητα των χημικών ειδών στα εδάφη**

### **2.4.1 Γενικά**

Η κίνηση των προσροφημένων ειδών στα εδάφη, γενικά, προϋποθέτει την ακολουθία ορισμένων διεργασιών, ξεκινώντας από την εκρόφηση ή διαλυτοποίηση η οποία ακολουθείται από τη διάχυση και τη διασπορά. Η επαναπροσρόφηση ή καθίζηση μπορούν να ακινητοποιήσουν το στοιχείο σε κάποια άλλη περιοχή του εδάφους. Η σχετική κινητικότητα των ειδών εξαρτάται από ορισμένους σημαντικούς παράγοντες που περιλαμβάνουν τους εξής:

### **2.4.2 Η χημική μορφή και η φύση του είδους**

Τα περισσότερα κατιόντα των ιχνομετάλλων έχουν χαμηλή κινητικότητα στα εδάφη γιατί προσροφώνται ισχυρά στα ορυκτά ή στην οργανική ύλη, ή σχηματίζουν αδιάλυτα κατακρημνίσματα. Ορισμένα στοιχεία που βρίσκονται στα εδάφη με μορφή ανιόντων, π.χ. το βόριο, εμφανίζουν σχετική κινητικότητα. Άλλα στοιχεία που σχηματίζουν ανιόντα, όπως ο φώσφορος, θεωρούνται σταθερά, καθώς σχηματίζουν αδιάλυτα κατακρημνίσματα και δεσμεύονται ισχυρά στις επιφάνειες των ορυκτών. Σε γενικές γραμμές, η κινητικότητα των ειδών στα εδάφη μπορεί να ταξινομηθεί ως εξής: (1) ισχυρά δεσμευμένα από αργίλους και χούμο, (2) ανταλλάξιμα και σχετικά ευκίνητα, με την εξαίρεση των  $Pb^{2+}$  και  $Cu^{2+}$ , τα οποία χημειοροφώνται ισχυρά, (3) σταθερά ως αδιάλυτα οξείδια και (4) ευκίνητα, με την εξαίρεση των φωσφορικών, τα οποία χημειοροφώνται ισχυρά (McBride, 1994).

### **2.4.3 Η χημική και ορυκτολογική φύση του εδάφους**

Τα στοιχεία είναι λιγότερο ευκίνητα σε αυτά τα εδάφη που παρέχουν μια μεγάλη ποσότητα θέσεων ρόφησης ή ένα χημικό περιβάλλον που ευνοεί την καθίζηση του στοιχείου. Τα οξείδια των Fe, Al και Mn παρέχουν θέσεις χημειορόφησης τόσο για κατιόντα όσο και για ανιόντα των στοιχείων. Η εδαφική οργανική ύλη αναμειγνύεται στην προσρόφηση των μεταλλικών κατιόντων. Γενικά, εδάφη με μεγάλες ποσότητες αργίλων, οξειδίων και χούμου συγκρατούν ισχυρά τα περισσότερα από τα ιχνομέταλλα.

Οι χημικές συνθήκες στο έδαφος είναι επίσης πολύ σημαντικές για τη συγκράτηση των μετάλλων. Για τα μεταλλικά κατιόντα, τα υψηλά pH ευνοούν τη ρόφηση και την καθίζηση οξειδίων, υδροξειδίων και ανθρακικών. Για πολλά ανιόντα, όπως τα

μολυβδαινικά, τα χαμηλά pH ευνοούν τη ρόφηση και την καθίζηση. Οι αλκαλικές συνθήκες στα εδάφη συνδέονται γενικά με αυξημένα επίπεδα  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$ , σε σχέση με τα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$ . Επειδή πολλά ανιόντα σχηματίζουν πιο διαλυτές ενώσεις με τα  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$ , σε σχέση με τα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$ , η αλκαλικότητα των εδαφών συνοδεύεται συνήθως από έναν υψηλό βαθμό κινητικότητας των ανιόντων. Η αλκαλικότητα μπορεί, επίσης, να κινητοποιήσει ορισμένα μεταλλικά κατιόντα (π.χ. του χαλκού), καθώς ευνοεί το σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων του μετάλλου με την οργανική ύλη ή με υδροξύλια.

Το εδαφικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό αποτελεί άλλον έναν κρίσιμο παράγοντα που επηρεάζει την κινητικότητα των στοιχείων. Ορισμένα μέταλλα είναι πολύ πιο διαλυτά και ευκίνητα σε μια οξειδωτική κατάσταση από ότι σε μια άλλη (π.χ. Cr). Τα στοιχεία που ταξινομούνται ως 'χαλκόφιλα' (π.χ., Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, As, Se) σχηματίζουν αδιάλυτα ορυκτά με σουλφίδια σε αναγωγικά περιβάλλοντα. Η κινητικότητα των χαλκόφιλων γίνεται έκτοτε εξαιρετικά χαμηλή, εκτός αν επικρατήσουν οξειδωτικές συνθήκες στο έδαφος (McBride, 1994).

#### 2.4.4 Το φυσικό και βιολογικό περιβάλλον του εδάφους

Σε ξηρά κλίματα, η καθαρή κίνηση του νερού στο προφίλ του εδάφους είναι ανοδική και οι συγκεντρώσεις των ευκίνητων στοιχείων που μεταφέρονται στην επιφάνεια αυξάνονται εξαιτίας της εξάτμισης. Αντίθετα, σε υγρά κλίματα, η κίνηση των ευκίνητων στοιχείων είναι καθοδική. Εντούτοις, οι ρίζες των φυτών μπορεί να παρεμβληθούν στη κίνηση των στοιχείων, καθώς επίσης και να απομακρύνουν σταθερά στοιχεία, συσσωρεύοντάς τα μέσα στα φυτά. Καθώς η φυτική ύλη αποσυντίθεται σε χούμο, συγκεκριμένα στοιχεία βιοσυσσωρεύονται στην εδαφική επιφάνεια. Ορισμένα από αυτά τα στοιχεία μπορεί να είναι ακόμη και φυτοτοξικά.

Η εμπειρία με πολλά στοιχεία τα οποία έχουν εντοπιστεί σε εδάφη ως ρυπαντές από γεωργικές ή βιομηχανικές δραστηριότητες δείχνουν ότι η κινητικότητα είναι τόσο χαμηλή ώστε η παρουσία των ανεπιθύμητων στοιχείων είναι ουσιαστικά μόνιμη (McBride, 1994).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-Τα βαρέα μέταλλα στα εδαφικά συστήματα

### 3.1 Κάδμιο

#### 3.1.1 Γενικά

Το κάδμιο (Cd) είναι ένα χαλκόφιλο στοιχείο, που σχετίζεται γεωχημικά με τον ψευδάργυρο (Zn) στα ορυκτά των εδαφών. Οι οξειδωτικές συνθήκες της αποσάθρωσης των εδαφών απελευθερώνουν Cd, στη μορφή του διαλυτού και ευκίνητου  $\text{Cd}^{2+}$  ιόντος. Αυτό το κατιόν είναι πιο διαλυτό από το  $\text{Zn}^{2+}$  σε όξινα, οξειδωτικά διαλύματα και κατατάσσεται ότι έχει μέση έως υψηλή κινητικότητα σε όξινα εδάφη (McBride, 1994). Η συγκέντρωση του Cd ελέγχεται τόσο από αντιδράσεις κατακρήμνισης/διαλυτοποίησης, όσο και από αντιδράσεις προσρόφησης/εκρόφησης (EPRI, 1984). Η υψηλή κινητικότητα αποδίδεται στο γεγονός ότι το  $\text{Cd}^{2+}$  προσροφάται ασθενώς στην οργανική ύλη, στις πυριτικές αργίλους και στα οξείδια, εκτός εάν το pH είναι υψηλότερο από 6. Όταν το pH ξεπεράσει την τιμή 7, το  $\text{Cd}^{2+}$  μπορεί να συγκατακρημνιστεί με το  $\text{CaCO}_3$  ή να κατακρημνιστεί ως  $\text{CdCO}_3$ , ενώ και το φωσφορικό Cd μπορεί, επίσης, να μειώσει τη διαλυτότητα. Επομένως, η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα του Cd σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη είναι χαμηλές.

Γενικά, συγκεντρώσεις Cd σε εδάφη που ξεπερνούν τα 0,5  $\mu\text{g/g}$  θεωρούνται ένδειξη εδαφικής ρύπανσης, από έναν αριθμό πιθανών πηγών: βιομηχανία (εξόρυξη, μεταλλουργία), εγγύτητα σε οδικές αρτηρίες, λιπάσματα υψηλής περιεκτικότητας σε φωσφορικό Cd ή εφαρμογή λυματολάσπης. Παρόλα αυτά, φυσικές γεωχημικές διεργασίες είναι γνωστό ότι μπορεί να αυξήσουν τη συγκέντρωση του Cd στην επιφάνεια των εδαφών. Όπως ο Hg, το Cd έχει την τάση να συσσωρεύεται σε τυρφώδη εδάφη μέσω καθίζησης σε ορυκτά σουλφιδίων, ενώ οι συγκεντρώσεις του Cd μπορούν, επίσης, να είναι υψηλές και σε εδάφη σε ξηρά ή ημιξηρά κλίματα (McBride, 1994).

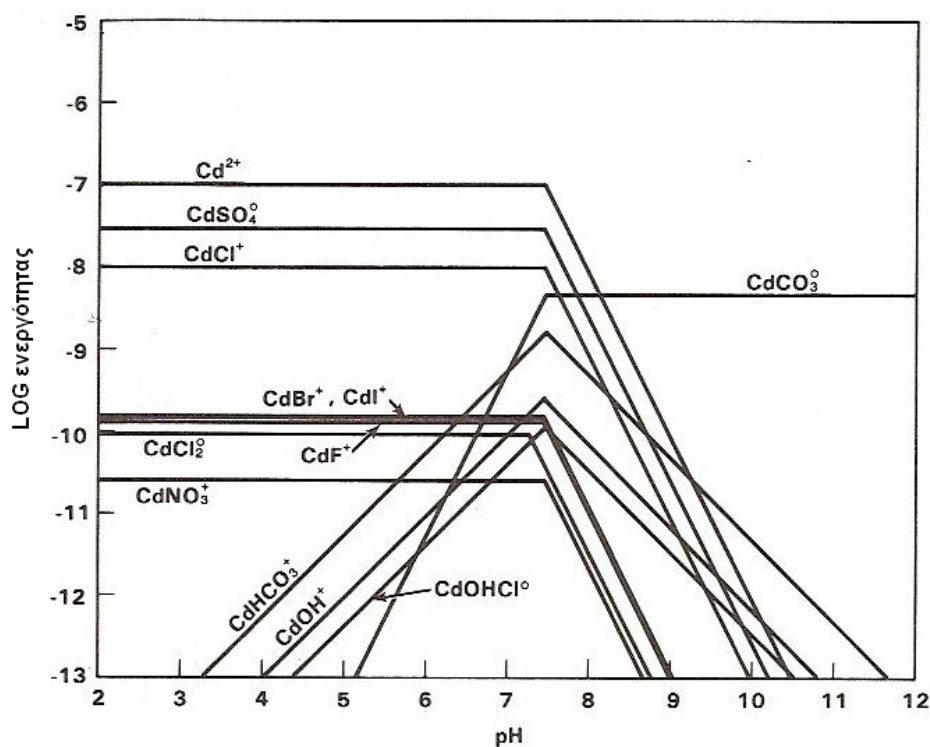
#### 3.1.2 Σχετική σταθερότητα στερεών και διαλυτών ειδών

Το Cd σε υδατικά διαλύματα είναι παρόν μόνο στη +2 κατάσταση σθένους. Ο Lindsay (1979) υπολόγισε τη σχετική σταθερότητα των ενώσεων του Cd. Οι υπολογισμοί του δείχνουν ότι σε τιμές  $\text{pH} < 7,5$ , οι περισσότερες ενώσεις του Cd είναι πιο διαλυτές σε σχέση με τα επίπεδα του Cd που απαντώνται στα εδάφη ( $10^{-7}$  M). Υπό βασικές συνθήκες, όμως, τα  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  ή  $\text{CdCO}_3$  είναι πιθανόν να παραμένουν στο έδαφος, διατηρώντας τα επίπεδα του καδμίου αυξημένα.

Στο Σχήμα-3.1 φαίνεται η σχετική παρουσία των ειδών του  $\text{Cd}^{2+}$  σε υπόγεια νερά, με τυπική σύσταση στραγγισμάτων ( $\text{Cd}^{2+}=10^{-7}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}=\text{Cl}^-=10^{-3}$ ,  $\text{NO}_3^-=\text{F}^-=10^{-4}$ ,  $\text{Br}^-=\text{I}^-=10^{-5}$  και  $\text{CO}_{2(\text{gas})}=10^{-3,52}$  atm). Υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, το  $\text{Cd}^{2+}$  αποτελεί το



κυρίαρχο υδατικό είδος στο υπόγειο νερό σε τιμές  $\text{pH} \leq 8,2$ , ακολουθούμενο από το  $\text{CdSO}_4^0$ . Σε τιμές  $\text{pH} > 8,2$ , το  $\text{CdCO}_3^0$  κυριαρχεί. Με την εξαίρεση του  $\text{CdCl}^+$ , το οποίο συνεισφέρει περίπου 10% στη συνολική συγκέντρωση του Cd σε τιμές  $\text{pH} \leq 8,2$ , άλλα σύμπλοκα του Cd με ιόντα, όπως τα  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  και  $\text{OH}^-$  δε συνεισφέρουν σημαντικά στη συνολική διαλυτή συγκέντρωση του Cd (EPRI,1984).



Σχήμα 3.1-Ενεργότητα των διαφορετικών ενώσεων του Cd. [Πηγή EPRI,1984]

### 3.1.3 Καθίζηση/Διαλυτοποίηση

Ο ρόλος των αντιδράσεων καθίζησης και διαλυτοποίησης για τον καθορισμό της διαλυτότητας των ιχνομετάλλων σε εδαφικά διαλύματα, είναι σημαντικός μόνο σε περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση του μετάλλου είναι υψηλή ή όταν οι εδαφικές συνθήκες είναι τέτοιες ώστε να υπάρχει παρουσία συγκεκριμένων ανιόντων ή υποκαταστατών. Για παράδειγμα, υπό αναγωγικές συνθήκες, η παρουσία αλάτων σουλφιδίων με μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου και του Cd μπορεί να είναι σημαντική (Kookana et al., 1999).

Αρκετές μελέτες δείχνουν ότι το  $\text{CdCO}_3$  περιορίζει τη διαλυτή συγκέντρωση του Cd σε αλκαλικά εδάφη ( $\text{pH} > 7$ ). Οι Cavallaro και McBride (1980) δείχνουν ξεκάθαρα ότι το  $\text{CdCO}_{3(s)}$ , κατακρημνίζεται σε ασβεστώδη εδάφη ( $\text{pH} > 7,8$ ), παρόλο που οι αντιδράσεις προσρόφησης κυριαρχούν σε εδάφη με ουδέτερο ή όξινο pH. Οι Street et al. (1977, 1978) βασισμένοι σε μετρήσεις της διαλυτότητας του Cd σε αλκαλικά εδάφη, έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις του Cd περιορίζονταν από τη διαλυτότητα του  $\text{CdCO}_3$ . Οι Jenne et al. (1980) οι οποίοι εργάζονταν με απόβλητα μολύβδου και

ψευδάργυρου από μεταλλεία, υπέδειξαν ότι το ανώτερο επίπεδο του διαλυτού Cd στα περισσότερα νερά ελέγχονταν από το  $\text{CdCO}_3$ . Οι Levi-Minzi et al. (1976), επίσης, παρατήρησαν ότι η αλληλεπίδραση του  $\text{Cd}^{2+}$  με τα ασβεστώδη εδάφη δεν περιγράφονταν επαρκώς μόνο από τη φυσική προσρόφηση.

Οι Santillan-Medrano και Jurinak (1975) παρατήρησαν ότι η ενεργότητα του Cd ήταν μικρότερη σε ασβεστώδη εδάφη. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ( $>5 \cdot 10^{-6}\text{M}$ ) τα  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  ή  $\text{CdCO}_3$  παρατηρήθηκε ότι ελέγχουν τις συγκεντρώσεις του Cd (EPRI, 1984).

### 3.1.4 Προσρόφηση/ Εκρόφηση

#### ▪ Προσρόφηση

Η προσρόφηση του Cd συχνά συσχετίζεται με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους (Cation Exchange Capacity, CEC). Σε χαμηλές διαλυτές συγκεντρώσεις Cd, η προσρόφηση σχετίζεται με τα ανταλλάξιμα Ca, Al ή Zn, γεγονός που αποτελεί μια επιπλέον ένδειξη για την ύπαρξη ενός μηχανισμού ανταλλαγής ιόντων. Παρόλο που η οργανική ύλη μπορεί να επηρεάσει την προσρόφηση του Cd σε εδάφη και ιζήματα, το φαινόμενο αυτό πιθανόν οφείλεται στην CEC της οργανικής ύλης περισσότερο από ότι στη συμπλοκοποίηση με τους οργανικούς υποκαταστάτες. Στην πραγματικότητα, η απομάκρυνση του οργανικού περιεχόμενου από τα εδάφη δε μειώνει σημαντικά την προσρόφηση του Cd, ενώ σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να αυξήσει την προσρόφηση. Η προσρόφηση του Cd από εδαφικά ή υποεδαφικά υλικά, μπορεί σε μεγάλο βαθμό να αποτελεί μια αντίδραση ανταλλαγής με τα ιόντα του ασβεστίου ή του μαγνησίου. Το Cd μπορεί, επίσης, να σχηματίσει σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας με άμορφα υδροξυοξείδια του σιδήρου και του αργιλίου (Kookana et al., 1999).

Όπως συμβαίνει και με άλλα μεταλλικά κατιόντα, η προσρόφηση του Cd εξαρτάται από το pH. Η επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cd σε εδάφη, ιζήματα, αργιλώδη ορυκτά, στην αλουμίνα και στα οξείδια του σιδήρου επηρεάζεται από την αναλογία αιωρήματος/στερεού, τη διαλυτή συγκέντρωση του Cd, καθώς και από την παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων ή υποκαταστατών. Σε χαμηλές διαλυτές συγκεντρώσεις, απότομες κλίσεις προσρόφησης ως συνάρτηση του pH υποδεικνύουν ότι ειδική προσρόφηση (π.χ., επιφανειακή συμπλοκοποίηση) λαμβάνει χώρα. Υπό συγκρίσιμες πειραματικές συνθήκες, η κορυφή της καμπύλης προσρόφησης πέφτει σε υψηλότερες τιμές pH σε σχέση με αυτές των Pb, Cu και Zn. Αυτή η σειρά συμβαδίζει με το pH της υδρόλυσης των μετάλλων. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις Cd, ή παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων όπως Mg, η οξύτητα της άκρης της γραμμής προσρόφησης είναι λιγότερο καθορισμένη και η μη ειδική προσρόφηση ή ανταλλαγή είναι πιθανόν να αποτελούν το μηχανισμό ελέγχου (EPRI, 1984).

Ο ανταγωνισμός μεταξύ των κατιόντων για τις θέσεις προσρόφησης επηρεάζει σημαντικά την προσροφητική συμπεριφορά του Cd. Η παρουσία Ca και Mg μειώνει την προσρόφηση του Cd από τα εδάφη, τα αργιλώδη ορυκτά, τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου και την αλουμίνα. Ο βαθμός του ανταγωνισμού μεταξύ του Cd και των άλλων ιόντων εξαρτάται από τη σχετική ενέργεια αντιδραστικότητας μεταξύ των ιόντων και της επιφάνειας προσρόφησης, τη συγκέντρωση των ανταγωνιστικών ιόντων και το pH του διαλύματος (EPRI, 1984).

Η σχετική σταθερότητα των συμπλόκων Cd-υποκαταστάτη σε σύγκριση με τα σύμπλοκα Cd-επιφανείας, η πιθανή προσρόφηση των διαλυτών συμπλόκων Cd-υποκαταστάτη και η επίδραση των υποκαταστατών στις ηλεκτροστατικές συνθήκες στη διεπιφάνεια διαλύματος/στερεού αποτελούν παράγοντες που επηρεάζουν την προσροφητική συμπεριφορά του Cd (EPRI, 1984). Η παρουσία των  $\text{Cl}^-$  και  $\text{SO}_4^{2-}$  μπορεί να μην έχει καμία επίδραση ή να μειώσει την προσρόφηση του καδμίου από δασικά εδάφη. Οι O'Connor et al. (1984), παρατήρησαν ότι σε ασβεστώδη εδάφη με  $\text{pH} > 7,5$  η προσρόφηση του καδμίου ελαττώθηκε παρουσία  $\text{CaCl}_2$ , αλλά αυξήθηκε παρουσία  $\text{CaSO}_4$ , το τελευταίο εξαιτίας της μειωμένης ενεργότητας του Ca και το μικρότερο ανταγωνισμό για τις θέσεις προσρόφησης με το κάδμιο. Έχει αναφερθεί, επίσης, ότι η παρουσία χλωρίου μειώνει την προσρόφηση του Cd από αργιλώδη ορυκτά, τον  $\alpha\text{-FeOOH}$ , το άμορφο  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , και την αλουμίνα. Τα θειικά ιόντα μειώνουν την προσρόφηση του Cd σε άμορφο  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Οι οργανικοί υποκαταστάτες μέσω της συμπλοκοποίησής τους με το κάδμιο μπορεί να ενισχύσουν ή να περιορίσουν την προσρόφηση του καδμίου στο έδαφος, ανάλογα με τις ενεργές ομάδες των οργανικών μορίων και τα χαρακτηριστικά του φορτίου του εδάφους. Για παράδειγμα, οι Neal και Sposito (1986) παρατήρησαν ότι σε εδάφη με μόνιμο φορτίο, η προσρόφηση του καδμίου ελαττώθηκε παρουσία οργανικής ύλης από λυματολάσπη. Τέλος, οργανικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους (π.χ., οξικό, κιτρικό ή οξαλικό οξύ) φαίνεται να ενισχύουν την απελευθέρωση του καδμίου από τα εδάφη. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυτού Cd, το Cd προσροφάται μέσω επιφανειακής συμπλοκοποίησης του  $\text{Cd}^{2+}$  και του  $\text{CdOH}^+$  από τις διαθέσιμες επαμφοτερίζουσες θέσεις υδροξυλίων στην επιφάνεια. Τα οξείδια του σιδήρου έχουν μια ισχυρή ικανότητα ειδικής προσρόφησης του Cd. Όταν η επιφανειακή κάλυψη είναι υψηλή, η παραμονή του Cd στο έδαφος και στο ίζημα ελέγχεται από την ιοντοανταλλαγή, κατά την οποία τα ιόντα του  $\text{Cd}^{2+}$  ανταγωνίζονται τα ιόντα του  $\text{Ca}^{2+}$  και του  $\text{Mg}^{2+}$ . Η ιοντική ακτίνα του  $\text{Cd}^{2+}$  είναι συγκρίσιμη με αυτή του  $\text{Ca}^{2+}$ , επομένως μπορεί να πραγματοποιηθεί ταχεία ανταλλαγή μεταξύ των δυο στοιχείων. Μηχανισμοί τόσο ειδικής και μη-ειδικής προσρόφησης συνεισφέρουν στην παραμονή του Cd στα εδάφη (Kookana et al., 1999). Η ειδική προσρόφηση του Cd από το έδαφος φαίνεται να λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες θέσεις δέσμευσης στα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Η ειδική προσρόφηση πιθανόν αποτελεί το σημαντικότερο μηχανισμό

προσρόφησης σε χαμηλές συγκεντρώσεις Cd στο περιβάλλον. Η προσθήκη Cu ή Pb, τα οποία προσροφούνται πιο ισχυρά, μειώνουν ελαφρώς την προσρόφηση του Cd στα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{FeOOH}$ . Αντιθέτως, ο Zn αντικαθιστά σχεδόν πλήρως το Cd, υποδεικνύοντας ότι το Cd και ο Zn ανταγωνίζονται για τον ίδιο τύπο θέσεων δέσμευσης. Στα οξυδροξείδια του σιδήρου, το Cd, ο Cu, ο Zn και ο Pb προσροφούνται επιλεκτικά σε διαφορετικές θέσεις της επιφάνειας (EPRI, 1984).

### ▪ Εκρόφηση

Η εκρόφηση του προσροφημένου καδμίου από το έδαφος παραμένει ένα μη πλήρως κατανοητό φαινόμενο. Από την περιορισμένη βιβλιογραφία, συμπεραίνεται ότι η προσρόφηση του καδμίου δεν είναι πάντοτε αντιστρεπτή. Πράγματι, η αντιστρεψιμότητα της προσρόφησης του καδμίου εξαρτάται από τη φύση του προσροφητή καθώς και από το διάλυμα εκρόφησης. Οι αλληλεπιδράσεις του καδμίου με τον ασβεστίτη, βασικού συστατικού των ασβεστωδών εδαφών και ορισμένων υδροφορέων, μπορεί να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην κινητικότητα του καδμίου στο περιβάλλον. Έχει αποδειχθεί ότι η προσρόφηση του καδμίου η οποία ακολουθείται από συγκατακρήμνιση και αφυδάτωση στον ασβεστίτη μπορεί να οδηγήσει σε μερική αντιστρεψιμότητα του φαινομένου και πιθανή ανάπτυξη συνθηκών μη ισορροπίας. Η ευκολία στην εκρόφηση του καδμίου είναι πιθανόν να συνδέεται με την ισχύ του δεσμού του καδμίου με τον προσροφητή και επομένως σε συνθήκες όπου το κάδμιο δείχνει ασθενή δέσμευση είναι πιθανόν η προσρόφησή του να είναι αντιστρεπτή (Kookana et al., 1999).

## 3.2 Χρώμιο

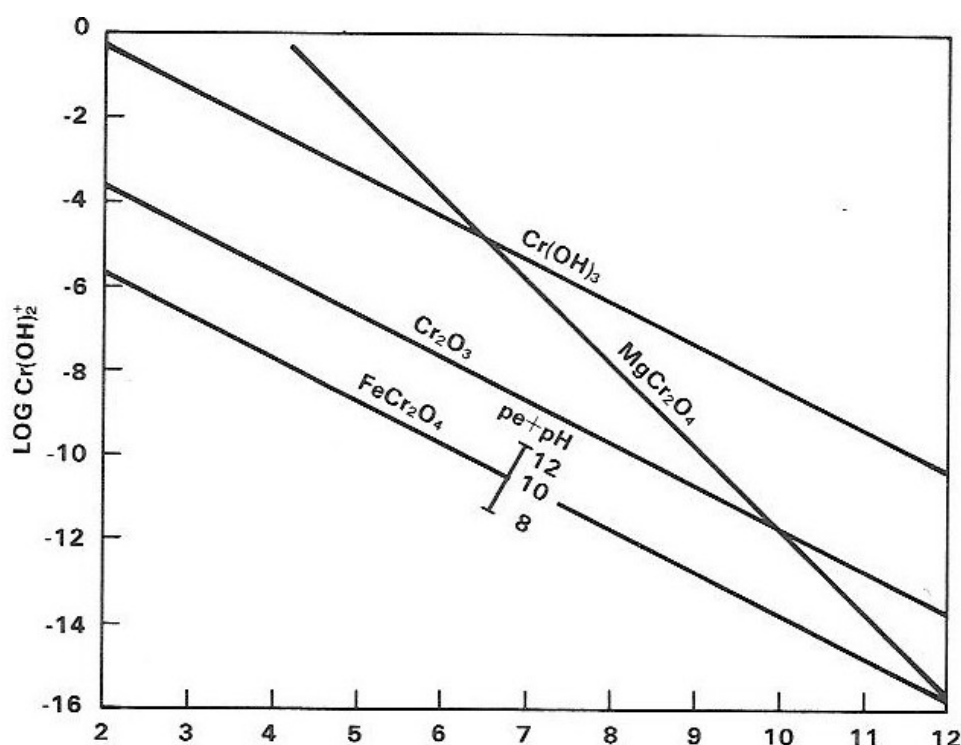
### 3.2.1 Γενικά

Το χρώμιο στα εδάφη εμφανίζεται κυρίως στην +3 οξειδωτική κατάσταση ως  $\text{Cr}^{3+}$  και στην +6 οξειδωτική κατάσταση ως  $\text{CrO}_4^{2-}$  (McBride, 1994). Το Cr(III) και το Cr(VI) παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στη γεωχημική συμπεριφορά τους (EPRI, 1984). Υπό φυσικές συνθήκες, υπάρχουν δυο οξειδωτικά και τρία αναγωγικά μέσα τα οποία μπορούν να μεταβάλλουν θερμοδυναμικά, την οξειδοαναγωγική μορφή των χημικών ειδών του χρωμίου. Τα οξειδωτικά μέσα είναι το διαλυμένο οξυγόνο και οι επιφάνειες των οξειδίων του μαγγανίου και τα αναγωγικά μέσα είναι ο σίδηρος (διαλυτός και οι επιφάνειες), το θείο και η οργανική ύλη (Nikolaidis et al., 1994). Παρόλα αυτά, οι συνθήκες που επικρατούν στα εδάφη γενικά, ευνοούν την παρουσία του  $\text{Cr}^{3+}$ , ενός πολύ σταθερού κατιόντος που δημιουργεί σύμπλοκα με την οργανική ύλη και χημειοροφάται σε οξείδια και πυριτικές αργίλους, ακόμη και σε σχετικά χαμηλά pH. Επιπροσθέτως, το  $\text{Cr}^{3+}$  αντικαθιστά τον  $\text{Fe}^{3+}$  σε ορυκτά και κατακρημνίζεται ως αδιάλυτο  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  σε υψηλότερα pH. Σε υψηλά pH, ένα μικρό κλάσμα του  $\text{Cr}^{3+}$  στα

εδάφη μπορεί να οξειδωθεί σε  $\text{CrO}_4^{2-}$ , μια πολύ τοξική μορφή του χρωμίου. Η οξείδωση αυτή προωθείται από τα οξείδια του Mn (McBride, 1994). Το  $\text{CrO}_4^{2-}$  προσροφάται από τα οξείδια του σιδήρου υπό συνθήκες όξινου pH ( $\text{pH} < 7$ ). Επομένως, το Cr(VI) επιδεικνύει σημαντική υποεπιφανειακή κινητικότητα σε περιοχές με ουδέτερο ή βασικό pH, ενώ προσροφάται μέτρια από όξινα υποεδάφη τα οποία περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις ένυδρων οξειδίων του σιδήρου (EPRI, 1984). Γενικά, εντούτοις, εάν ρυπαντές που περιέχουν χρωμικά εφαρμόζονται σε εδάφη, το μεγαλύτερο τμήμα ή ακόμη και όλη η ποσότητα των χρωμικών ανάγονται αυθόρμητα σε  $\text{Cr}^{3+}$ , ιδιαίτερα υπό όξινες συνθήκες παρουσία οργανικής ύλης. Η οργανική ύλη τροφοδοτεί με αναγωγικούς παράγοντες και ομάδες συμπλοκοποίησης, προκαλώντας την ακινητοποίηση του χρωμίου. Το χρώμιο θεωρείται σταθερό στοιχείο, το οποίο είναι δύσκολο να εξαχθεί από τα εδάφη ακόμη και με επιθετικούς χημικούς παράγοντες (McBride, 1994).

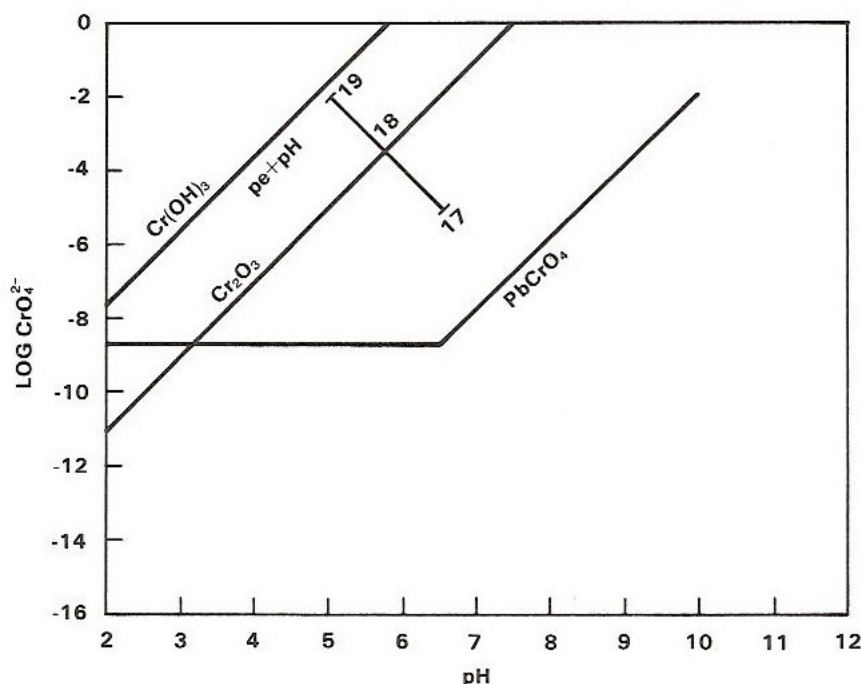
### 3.2.2 Σχετική σταθερότητα στερεών και υδατικών ειδών

Το Cr εμφανίζεται με πολλά σθένη. Παρόλα αυτά, στις τυπικές περιβαλλοντικές συνθήκες Eh και pH, μόνο τα Cr(III) και Cr(VI) είναι σημαντικά. Η σταθερότητα του Cr(III) στο πεδίο εκτείνεται σε ένα μεγάλο εύρος τιμών Eh και pH, ενώ το Cr(VI) εμφανίζεται μόνο σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες. Επομένως, υπό ελαφρώς οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες, τα ορυκτά του Cr(III) αναμένεται να είναι περισσότερο σταθερά από τα ορυκτά του Cr(VI). Η διαλυτότητα των ορυκτών του Cr(III) σε μέτρια οξειδωτικές συνθήκες ( $\text{pe} + \text{pH} = 10$ ) παρουσιάζεται στο Σχήμα-3.2. Η ενεργότητα του  $\text{Fe}^{3+}$  ελέγχεται από το  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})}$  και η ενεργότητα του  $\text{Mg}^{2+}$  είναι  $10^{-3}$ . Το  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  είναι το λιγότερο διαλυτό από τα οξείδια και τα υδροξείδια του Cr(III). Από όλες τις στερεές φάσεις του Cr(III), το  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  είναι το λιγότερο διαλυτό συστατικό σε συνθήκες  $\text{pe} + \text{pH} < 14$ . Καθώς το  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  είναι ένα πολύ κοινό ορυκτό του Cr(III), είναι πολύ πιθανόν να αποτελεί τη στερεά φάση που ελέγχει τη διαλυτότητα σε ελαφρώς αναγωγικές συνθήκες (EPRI, 1984).



Σχήμα 3.2-Ενεργότητα διάφορων ορυκτών του χρωμίου σε  $pe+pH=10$ . [Πηγή:EPRI,1984]

Το Σχήμα-3.3 παρουσιάζει τη διαλυτότητα του Cr υπό οξειδωτικές συνθήκες ( $pe + pH = 18$ ). Τα διαλυτά χρωμικά ( $XCrO_4 \cdot nH_2O$ ), ιδιαίτερα τα  $BaCrO_4$ ,  $PbCrO_4$  και  $Ag_2CrO_4$ , καθιζάνουν εύκολα. Υπό περιβαλλοντικές συνθήκες, η υδατική δραστηριότητα των  $Ba^{2+}$  και  $Ag^{2+}$  είναι τόσο χαμηλή ώστε τα αντίστοιχά τους χρωμικά ιόντα θα είναι εξαιρετικά διαλυτά για να αποτελούν το στερεό που ελέγχει τη διαλυτότητα. Εντούτοις, ο χρωμικός μόλυβδος μπορεί να είναι σημαντικός και θα διατηρούσε χαμηλές συγκεντρώσεις  $CrO_4^{2-}$  σε  $pH < 8$  όπου η υδατική δραστηριότητα του  $Pb^{2+}$  θεωρείται ότι ελέγχεται από τον  $PbSO_4$  (σε  $pH < 6$ ) και τον  $PbCO_3$  (σε  $pH > 6$ ). Η διαλυτότητα του  $Cr_2O_3$  μειώνεται με τη μείωση στο άθροισμα  $pe + pH$ . Το  $Cr_2O_3$  πιθανόν να ελέγχει τη διαλυτότητα και θα διατηρούσε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις  $CrO_4^{2-}$ , ιδιαίτερα σε τιμές  $pe + pH < 16$  (EPRI,1984).



Σχήμα 3.3-Ενεργότητα διάφορων ορυκτών του χρωμίου σε  $pe+pH=18$  συναρτήσει του pH. [Πηγή:EPRI,1984]

### 3.2.3 Καθίζηση/ Διαλυτοποίηση

Τα στερεά του Cr(III), τα οποία θεωρούνται ότι ελέγχουν τη διαλυτότητά του είναι τα  $Cr(OH)_3$  ή τα συγκατακρημνίσματα του Cr(III) με τα οξείδια του σιδήρου (EPRI,1984). Όσον αφορά στο Cr(VI), σε ένα σύστημα Cr(VI)/Fe(III)/H<sub>2</sub>O, βρέθηκε ότι δημιουργούνται τρία διαφορετικά κατακρημνίσματα, τα οποία εξαρτώνται από το εύρος του pH. Το  $FeOHCrO_4$  κυριαρχεί σε pH από 1,5-2,5, το  $FeOHCrO_4 \cdot 2Fe(OH)_3$  κυριαρχεί σε pH από 2,5-3,5 και το  $Fe(OH)_3$  σε  $3,5 < pH < 9$  (Olazabal et al., 1997).

### 3.2.4 Προσρόφηση/ Εκρόφηση

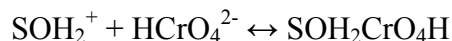
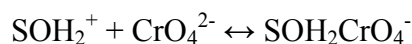
Η υδατική περιβαλλοντική χημεία του χρωμίου είναι πολύπλοκη, εξαιτίας της ύπαρξης δυο οξειδωτικών καταστάσεων: Cr(III) και Cr(VI). Αυτές οι δυο μορφές παρουσιάζουν αντίθετη συμπεριφορά προσρόφησης στο έδαφος. Το Cr(III) είναι παρόν ως κατιόν,  $Cr^{3+}$  και το Cr(VI) ως οξυανιόν,  $CrO_4^{2-}$ , και σε υψηλές συγκεντρώσεις ( $> 10^{-2}$  M Cr), ως  $Cr_2O_7^{2-}$ . Η θεωρητική τιμή του λογάριθμου των Cr(VI)/Cr(III) είναι 20,5 σε τιμές pH και pe που απαντώνται στα περισσότερα οξυγονωμένα νερά, αυτή η αναλογία δεν αναμένεται να διαφέρει σημαντικά σε επιφανειακά εδάφη. Συνθήκες μη ισορροπίας μπορεί, επίσης, να εμφανίζονται ανάμεσα σε αυτά τα είδη. Άλλοι παράγοντες, π.χ. αναγωγικοί υποκαταστάτες στο έδαφος, μπορεί να είναι πιο σημαντικοί για τον έλεγχο των χημικών ειδών του χρωμίου από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό στο διάλυμα (EPRI,1984).

### ▪ Cr(III)

Η προσρόφηση αποτελεί σημαντικό μηχανισμό σε  $\text{pH} < 4,5$  και συγκεντρώσεις  $\text{Cr} < 10^{-6} \text{ M}$  (Σχήμα-3.2). Το  $\text{Cr(III)}$ , όπως και άλλα κατιόντα βαρέων μετάλλων, προσροφάται ισχυρά από τα εδαφικά οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Η οργανική ύλη του εδάφους αποτελεί, επίσης, έναν σημαντικό προσροφητή στο έδαφος. Η προσρόφηση του  $\text{Cr(III)}$  μπορεί να επηρεάζεται από τα οξείδια του  $\text{Mn}$ , τα οποία καταλύουν την οξειδωση σε  $\text{Cr(VI)}$ . Η προσρόφηση του  $\text{Cr(III)}$  αυξάνει με την αύξηση του  $\text{pH}$  (Σχήμα-3.2). Οργανικοί υποκαταστάτες μπορεί να σχηματίσουν σταθερά υδατικά σύμπλοκα με το  $\text{Cr(III)}$  και μειώνουν την προσρόφηση. Εντούτοις, ορισμένα ανόργανα ιόντα είναι ικανά να περιορίσουν τη συμπλοκοποίηση του  $\text{Cr(III)}$  με τα οργανικά υπό όξινες ( $\text{Cl}^-$ ) ή αναγωγικές συνθήκες ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Στο έδαφος και στο υπόγειο νερό, τα διαλυτά χουμικά και φουλβικά οξέα διαφοροποιούν την προσρόφηση του  $\text{Cr(III)}$  μέσω της συμπλοκοποίησης (EPRI, 1984).

### ▪ Cr(VI)

Το  $\text{CrO}_4^{2-}$  είναι σχετικά ευκίνητο στο έδαφος. Γενικά, εδάφη με οξείδια του σιδήρου και αργιλώδη ορυκτά σε μικρότερο βαθμό, προσροφούν το  $\text{Cr(VI)}$  σε χαμηλές έως μέσες τιμές του  $\text{pH}$ . Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης υποστηρίζουν ότι υπάρχουν δυο πιθανές αντιδράσεις που μπορεί να λάβουν χώρα κατά τη διάρκεια της προσρόφησης του  $\text{Cr(VI)}$  στην επιφάνεια των οξειδίων των  $\text{Fe}$  και  $\text{Al}$ :



Η προσροφητική συμπεριφορά του  $\text{Cr(VI)}$  στα εδάφη περιπλέκεται από οξειδοαναγωγικές αλλαγές, οι οποίες μπορεί να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Για παράδειγμα, το  $\text{Cr(VI)}$  είναι δυνατόν να αναχθεί σε  $\text{Cr(III)}$  σε ιζήματα εάν αντιδράσει με την οργανική ύλη, ή σε ορισμένες περιπτώσεις με το  $\text{H}_2\text{S}$  και το  $\text{Cr(III)}$  που σχηματίζεται προσροφάται άμεσα και ισχυρά. Μια αντίστοιχη αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα σε εδάφη με χαμηλό  $\text{pH}$  και υψηλό οργανικό περιεχόμενο (EPRI, 1984).

## 3.3 Χαλκός

### 3.3.1 Γενικά

Ο χαλκός σε εδαφικά στερεά και διαλύματα απαντάται σχεδόν αποκλειστικά ως το δισθενές κατιόν  $\text{Cu}^{2+}$ . Παρόλα αυτά, η αναγωγή του  $\text{Cu}^{2+}$  σε  $\text{Cu}^+$  και  $\text{Cu}^0$  είναι πιθανή υπό αναγωγικές συνθήκες. Ο χαλκός είναι χαλκόφιλο στοιχείο, εξαιτίας της τάσης του να συνδέεται με σουλφίδια στα αδιάλυτα στερεά,  $\text{Cu}_2\text{S}$  και  $\text{CuS}$ . Σε αναγωγικά εδάφη, επομένως, ο χαλκός έχει πολύ χαμηλή κινητικότητα. Τα περισσότερα

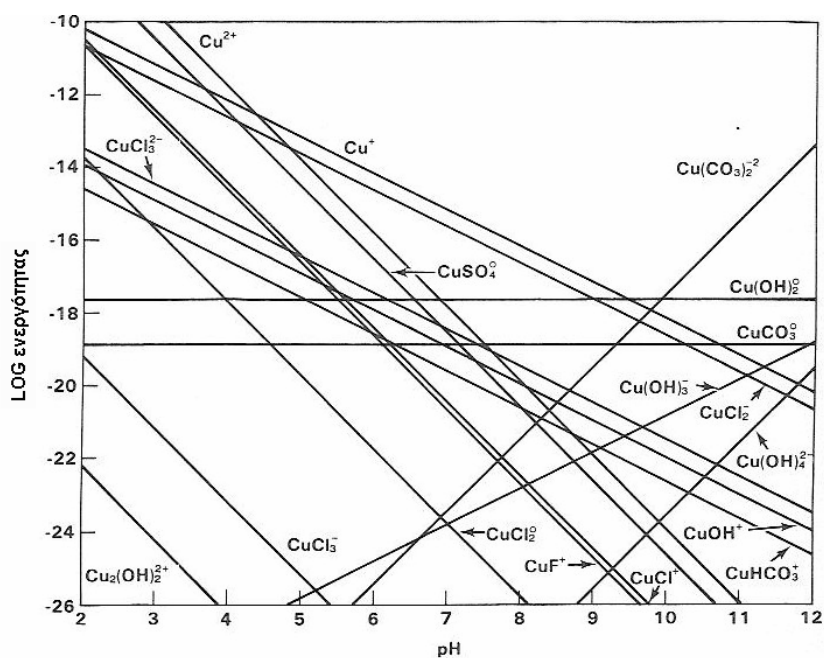


κολλοειδή υλικά των εδαφών (οξείδια του Mn, Al και Fe, πυριτικές άργιλοι και χούμος) προσροφούν τον  $\text{Cu}^{2+}$  ισχυρά και αυξανόμενα, όσο αυξάνει το pH (McBride, 1994). Το  $\text{CuOH}^+$  περισσότερο από τον  $\text{Cu}^{2+}$  αποτελεί το προτιμώμενο προσροφόμενο είδος για πολλούς προσροφητές (EPRI, 1984). Για εδάφη με υψηλή συσσώρευση Cu, είναι πιθανή η καθίζηση σε pH μεγαλύτερα του 6. Ο  $\text{Cu}^{2+}$  που έχει συμπλοκοποιηθεί οργανικά δεσμεύεται πιο ισχυρά από οποιοδήποτε άλλο μέταλλο μετάπτωσης. Η αστάθεια αυτών των συμπλόκων είναι πολύ χαμηλή, περιορίζοντας τη βιοδιαθεσιμότητα. Ο χαλκός θεωρείται στοιχείο χαμηλής κινητικότητας σε ουδέτερα εδάφη. Συσσωρεύεται στην επιφάνεια των ρυπασμένων εδαφών. Στα περισσότερα αλκαλικά εδάφη, ενώ η διαλυτότητα του ελεύθερου  $\text{Cu}^{2+}$  είναι εξαιρετικά χαμηλή, σχηματίζονται διαλυτά σύμπλοκα του  $\text{Cu}^{2+}$  (με υδροξύλια, ανθρακικά και την οργανική ύλη) και αυξάνουν τη συνολική διαλυτότητα του χαλκού. Επομένως, η κινητικότητα μπορεί να είναι σημαντική σε υψηλές τιμές του pH. Το μεγαλύτερο τμήμα του ολικού διαλυτού χαλκού σε επιφανειακά εδάφη σε ένα αρκετά μεγάλο εύρος του pH (και ιδιαίτερα σε υψηλές τιμές) είναι στη μορφή συμπλόκων  $\text{Cu}^{2+}$ -οργανικών. Τοξικότητα φυσικής προέλευσης εμφανίζεται σε εδάφη που έχουν σχηματισθεί από πετρώματα πλούσια σε σουλφίδια του χαλκού, ιδιαίτερα όταν τα εδάφη είναι όξινα (McBride, 1994).

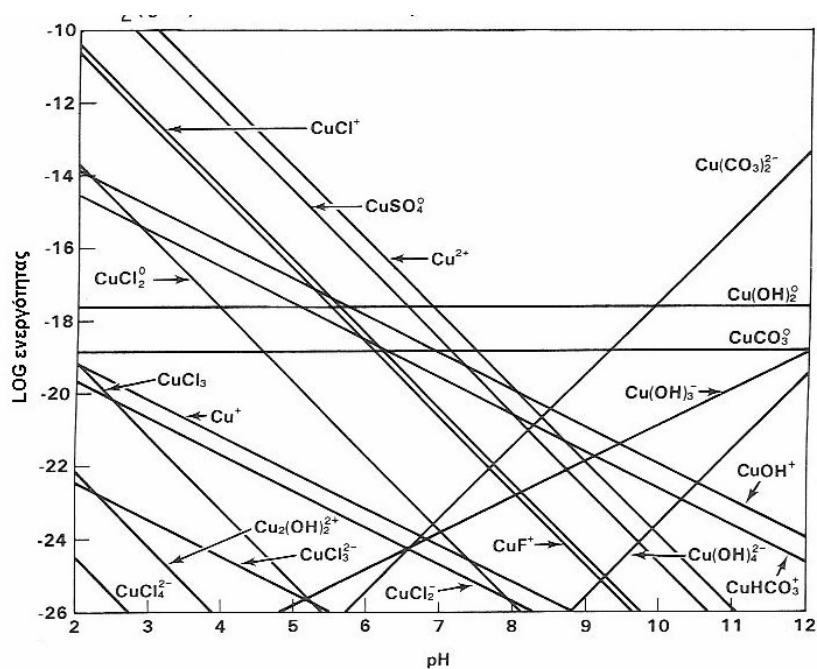
### 3.3.2 Σχετική σταθερότητα στερεών και υδατικών ειδών

Στα διαλύματα ο χαλκός μπορεί να έχει σθένος +1 και +2. Ο Cu(I) κυριαρχεί σε σχετικά αναγωγικές συνθήκες, ενώ ο Cu(II) κυριαρχεί σε οξειδωτικές συνθήκες. Ως αποτέλεσμα, η διαλυτότητα των στερεών φάσεων των Cu(I) και Cu(II) εξαρτάται από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό.

Η σχετική παρουσία των ειδών των Cu(I) και Cu(II) σε υπόγεια νερά, αντιπροσωπευτικά των στραγγισμάτων ( $\text{SO}_4^{2-}=\text{Cl}^-=10^{-3}$ ,  $\text{F}^-=10^{-4}$ , και  $\text{CO}_{2(\text{gas})}=10^{-3.52}$  atm), φαίνεται στη γραφική παράσταση της ενεργότητας των διαφορετικών ειδών του χαλκού σε ισορροπία με  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  σε δυο διαφορετικές τιμές Eh (Σχήματα 3.4 και 3.5).



Σχήμα 3.4-Ενεργότητα των διαφορετικών ειδών του Cu σε ισορροπία με  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  σε  $\text{pe}+\text{pH}=7$  [Πηγή:EPRI,1984]



Σχήμα 3.5-Ενεργότητα των διαφορετικών ειδών του Cu σε ισορροπία με  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  σε  $\text{pe}+\text{pH}=16$  [Πηγή:EPRI,1984]

Υπό αναγωγικές συνθήκες ( $\text{pe} + \text{pH} = 7$ ) και σε τιμές  $\text{pH} > 4$ , ο  $\text{Cu}^{2+}$  και τα σύμπλοκα του Cu(II) με τα  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  και  $\text{F}^-$  δε συνεισφέρουν σημαντικά στον ολικό διαλυτό χαλκό (Σχήμα-3.4). Υπό αναγωγικές συνθήκες, ο  $\text{Cu}^+$  και τα σύμπλοκα του Cu(I) κυριαρχούν σε τιμές pH μεταξύ 4,3 και 9,5. Ο Cu(I) σχηματίζει ένα πολύ ισχυρό σύμπλοκο με το  $\text{Cl}^-$ . Ως αποτέλεσμα, το  $\text{CuCl}_2^-$  αποτελεί ένα από τα

βασικότερα είδη σε διαλύματα με pH ανάμεσα στο 4,3 και στο 9. Υπό οξειδωτικές συνθήκες, ( $p_e + pH = 16$ ) ο  $Cu^{2+}$  είναι το κυρίαρχο είδος σε pH μικρότερα του 7. Σε τιμές pH ανάμεσα στο 7 και στο 10, το  $Cu(OH)_2^0$  φαίνεται ότι είναι το κυρίαρχο είδος (Σχήμα-3.5). Όλα τα σύμπλοκα του Cu(II) (όπως, π.χ. με τα  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  και  $F^-$ ) δε συνεισφέρουν σημαντικά στον ολικό διαλυτό χαλκό (EPRI,1984).

### 3.3.3 Καθίζηση/ Διαλυτοποίηση

Η παραμονή του χαλκού σε ορισμένα εδάφη σχετίζεται με το σχηματισμό μιας στερεάς φάσης του Cu, όπως το  $Cu(OH)_2$ . Οι Frost και Griffin (1977) εξέτασαν την απομάκρυνση του χαλκού στραγγισμάτων από αργιλικά ορυκτά και συμπέραναν ότι η καθίζηση αποτελεί έναν σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσης για τιμές pH μεγαλύτερες του 6,5 (EPRI,1984).

### 3.3.4 Προσρόφηση/ Εκρόφηση

Ο χαλκός προσροφάται ισχυρά στα εδάφη μέσω τριών διαφορετικών μηχανισμών: (α) συμπλοκοποίηση με την οργανική ύλη, (β) ειδική προσρόφηση και (γ) ιοντοανταλλαγή. Ένας αριθμός ερευνητών προτείνουν ότι σε επιφανειακά εδάφη, η εδαφική οργανική ύλη αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό που ελέγχει την προσρόφηση του χαλκού. Στην πραγματικότητα, ο Hg και ο Cu φαίνεται να σχετίζονται περισσότερο με την εδαφική οργανική ύλη από όλα τα υπόλοιπα κατιόντα των βαρέων μετάλλων (Kerndorff και Schnitzer 1980). Σε χαμηλές υδατικές συγκεντρώσεις χαλκού και σε εδάφη με χαμηλό οργανικό περιεχόμενο, η προσρόφηση στα εδαφικά οξείδια των Fe, Al και Mn μπορεί να αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό παραμονής (EPRI,1984). Η ιοντοανταλλαγή αποτελεί έναν σημαντικό μηχανισμό προσρόφησης σε υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού, όταν έχει υπερβληθεί η χωρητικότητα συμπλοκοποίησης και προσρόφησης από τα εδαφικά ένυδρα οξείδια και την οργανική ύλη. Το εδαφικό pH έχει μια πολύ σημαντική επίδραση στην προσρόφηση του χαλκού, καθώς ελέγχει τα υδατικά είδη, την υδρόλυση και την κατανομή του επιφανειακού φορτίου στα αμφοτερικά ένυδρα οξείδια του εδάφους. Η εξάρτηση της προσρόφησης του χαλκού από το pH ποικίλει ανάλογα με τους προσροφητές. Ο Murray (1975) μελέτησε την δέσμευση του χαλκού στα οξείδια του μαγγανίου και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η προσρόφηση ενός ιόντος  $Cu^{2+}$  οδηγεί στην απελευθέρωση 1,2 ιόντων  $H^+$ . Οι Schindler et al., (1976) βρήκαν ότι ο αριθμός των πρωτονίων που απελευθερώνεται ανά προσροφώμενο  $Cu^{2+}$ , αυξάνει από 1 σε 2 με την αύξηση του pH (Ponizovsky et al., 1999). Η προσρόφηση του χαλκού από την οργανική ύλη δείχνει να εξαρτάται λιγότερο από το pH. Αντίθετα, η προσρόφηση του χαλκού από τα οξείδια του σιδήρου επιδεικνύει μια σαφή ‘κορυφή’ προσρόφησης όπου η προσρόφηση αυξάνει από επίπεδα σχεδόν 0% σε 100% σε δυο μονάδες του pH. Η κορυφή της προσρόφησης εξαρτάται από τις

πειραματικές συνθήκες (π.χ. τη συγκέντρωση του χαλκού ή των οξειδίων), αλλά εμφανίζεται ανάμεσα στο pH 3 και 6. Η εξάρτηση της προσρόφησης του Cu από το pH αποδίδεται στην προσρόφηση των συμπλόκων με τα υδροξύλια (π.χ.,  $\text{CuOH}^+$ ), τα οποία δεσμεύονται πιο ισχυρά στην επιφάνεια από τα ελεύθερα ένυδρα ιόντα του  $\text{Cu}^{2+}$ .

Η παρουσία σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων ( $10^{-3}$ - $10^{-2}$  M) άλλων δισθενών κατιόντων, όπως του ασβεστίου, μειώνει την προσρόφηση του χαλκού ( $10^{-5}$ - $10^{-4}$  M) από το έδαφος, τα οξείδια του σιδήρου και τα αργίλικα ορυκτά. Η προσρόφηση του χαλκού σε άμορφα οξυυδροξείδια του σιδήρου δεν επηρεάζεται από την παρουσία ίσων συγκεντρώσεων Pb, Zn και Cd, υπονοώντας ότι τα μέταλλα δεσμεύονται το καθένα σε συγκεκριμένες θέσεις στην ειδική επιφάνεια (Benjamin και Leckie, 1982). Οι ανόργανοι και οι οργανικοί υποκαταστάτες έχουν ποικίλες επιδράσεις στην προσρόφηση του χαλκού από τα εδάφη. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα μονοσθενή ιόντα ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) έχουν πολύ μικρή επίδραση στην προσρόφηση του χαλκού από τα οξείδια του σιδήρου. Οι οργανικοί υποκαταστάτες που δημιουργούν σύμπλοκα (π.χ., το EDTA) μπορεί να ελαττώσουν την προσρόφηση του χαλκού. Παρόλα αυτά, τόσο θετικά όσο και αρνητικά φορτισμένα οργανικά σύμπλοκα του χαλκού με υποκαταστάτες μπορούν να προσροφηθούν ηλεκτροστατικά στην θετικά φορτισμένη επιφάνεια των οξειδίων και στις αρνητικά φορτισμένες αργίλους, προκαλώντας αύξηση της διατήρησης του ολικού χαλκού.

Τα μοντέλα που περιγράφουν την προσρόφηση του χαλκού από επιφάνειες ορυκτών βασίζονται στην προσρόφηση του  $\text{Cu}^{2+}$  και στον ταυτόχρονο σχηματισμό και στην προσρόφηση του  $\text{CuOH}^+$  (EPRI, 1984).

### 3.4 Νικέλιο

#### 3.4.1 Γενικά

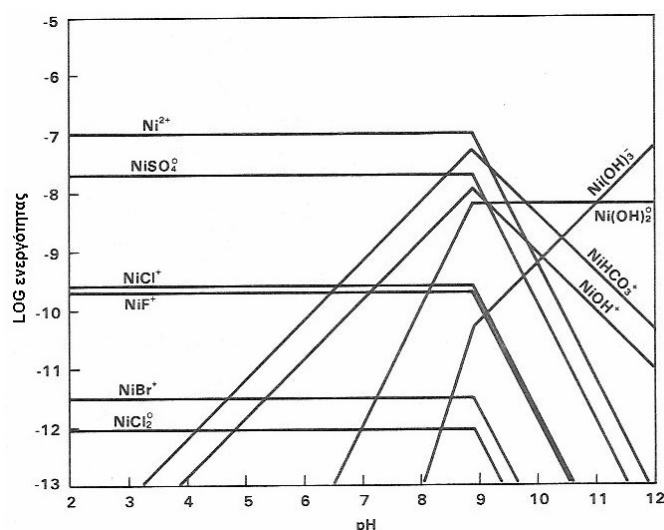
Η +2 οξειδωτική κατάσταση είναι η μοναδική σταθερή μορφή του νικελίου σε εδαφικά περιβάλλοντα (McBride, 1994). Οι συγκεντρώσεις του Ni στο έδαφος μπορεί να ελέγχονται είτε από διεργασίες προσρόφησης/εκρόφησης, είτε από διεργασίες καθίζησης/διαλυτοποίησης. Σύμφωνα με τους Ma και Lindsay (1995), η προσρόφηση/εκρόφηση μπορεί να είναι σημαντική σε μη ρυπασμένα εδάφη με χαμηλό pH, ενώ οι διεργασίες καθίζησης/διαλυτοποίησης μπορεί να λειτουργούν σε εδάφη με υψηλό pH και/ή υψηλά επίπεδα Ni. Η προσρόφηση του Ni επηρεάζεται από έναν αριθμό εδαφικών παραγόντων, όπως το pH, η σύσταση, το περιεχόμενο  $\text{CaCO}_3$ , η οργανική ύλη κ.α. Οι πιο σημαντικοί προσροφητές στα εδάφη είναι η οργανική ύλη, οι επιστρώσεις πυριτικών, τα υδροξείδια των Si, Al, Fe και Mn και τα ανθρακικά ιόντα. Τα πιο ισχυρά προσροφώμενα είδη είναι τα κατιονικά είδη  $\text{Ni}^{+2}$  και  $\text{NiOH}^+$  (Zehetner & Wenzel, 1999). Ως το μικρότερο από τα δισθενή μεταλλικά κατιόντα

μεταπτώσεως, το  $\text{Ni}^{2+}$  εφαρμόζει εύκολα σε οκταεδρικές θέσεις, συγκατακρημνιζόμενο εύκολα με οξείδια των Mn και Fe στα εδάφη. Η χημειορόφηση ευνοείται σε  $\text{pH} > 6$ , ενώ σε μικρότερα  $\text{pH}$  κυριαρχεί η  $\text{Ni}^{2+}$  μορφή. Υψηλό ποσοστό οργανικής ύλης σε εδάφη πλούσια σε Ni μπορεί να διαλυτοποιεί το  $\text{Ni}^{2+}$ , ως οργανικά σύμπλοκα, τουλάχιστον σε υψηλά  $\text{pH}$ . Το  $\text{Ni}^{2+}$  είναι σχεδόν τόσο ηλεκτροαρνητικό όσο και ο  $\text{Cu}^{2+}$ . Το γεγονός αυτό, καθώς και η ηλεκτρονιακή του δομή ευνοούν το σχηματισμό συμπλόκων με την οργανική ύλη, συγκρινόμενης σταθερότητας με εκείνης του  $\text{Cu}^{2+}$  (McBride, 1994). Κατιόντα, όπως τα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$ , έχει αναφερθεί ότι μειώνουν την προσρόφηση του νικελίου, εξαιτίας του ανταγωνισμού για τις θέσεις προσρόφησης. Ανιόντα, όπως τα  $\text{SO}_4^{2-}$ , μειώνουν την προσρόφηση μέσω της μείωσης της ενεργότητας του  $\text{Ni}^{2+}$  ως αποτέλεσμα της συμπλοκοποίησης (EPRI, 1984).

### 3.4.2 Σχετική σταθερότητα στερεών και υδατικών ειδών

Το νικέλιο σε φυσικά υδατικά περιβάλλοντα βρίσκεται σε κατάσταση σθένους +2. Το νικέλιο σχηματίζει αρκετές ενώσεις με διαφορετικούς υποκαταστάτες όπως τα  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  και  $\text{S}^{2-}$ . Από αυτές τις ενώσεις, το  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  είναι η πιο σταθερή ένωση υπό οξειδωτικές συνθήκες. Οι ενώσεις με τα  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{S}^{2-}$  (υπό οξειδωτικές συνθήκες) είναι πολύ διαλυτές.

Το Σχήμα-3.6 δείχνει τη σχετική παρουσία των ειδών του Ni(II) σε υπόγεια νερά, αντιπροσωπευτικά των λυμάτων ( $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-7} \text{M}$ , ή ελεγχόμενη από το  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-} = \text{Cl}^- = 10^{-3}$ ,  $\text{F}^- = 10^{-4}$ ,  $\text{Br}^- = 10^{-5}$  και  $\text{CO}_{2(\text{gas})} = 10^{-3,52} \text{ atm}$ ).



Σχήμα 3.6-Ενεργότητα των διαφορετικών ειδών του Ni σε ισορροπία με  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [Πηγή:EPRI,1984]

Υπό τις υποτιθέμενες συνθήκες, το  $\text{Ni}^{2+}$  είναι το κυρίαρχο είδος και ακολουθεί το  $\text{NiSO}_4^0$ , για τιμές  $\text{pH} < 9,0$ . Για ένα μικρό διάστημα  $\text{pH}$  (9,2-9,8), το  $\text{NiHCO}_3^+$ ,

φαίνεται να κυριαρχεί. Άλλα σύμπλοκα του Ni ( $\text{NiCl}^+$ ,  $\text{NiF}^+$ ,  $\text{NiBr}^+$ ) δε συνεισφέρουν σημαντικά στην ολική συγκέντρωση του νικελίου στο διάλυμα (EPRI,1984).

### 3.4.3 Καθίζηση/ Διαλυτοποίηση

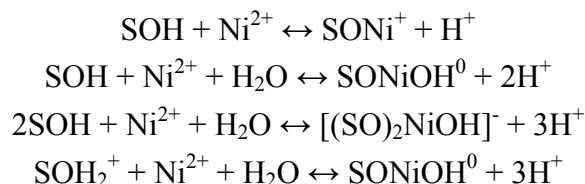
Το  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  είναι πιθανόν να ελέγχει τη συγκέντρωση του  $\text{Ni}^{2+}$  σε φυσικά συστήματα (EPRI,1984). Οι Sadiq και Zaidi (1981) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η καθίζηση του  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  αποτελούσε τον κυρίαρχο μηχανισμό ελέγχου της παραμονής του νικελίου σε 27 μελετούμενα εδάφη, σε pH κυμαινόμενο από 5,5 έως 8,6. Επίσης, οι Sadiq και Enfield (1984) αναφέρουν ότι βάσει θεωρητικών και πειραματικών μελετών πάνω στο σχηματισμό στερεών φάσεων από το νικέλιο, το  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  αποτελούσε το πιο σταθερό διάλυμα που έλεγχε τα στερεά είδη του νικελίου στα εδάφη. Άλλες στερεές φάσεις του νικελίου, όπως σύμπλοκα με ανθρακικά, φωσφορικά, θειικά, οξείδια και υδροξείδια, σουλφίδια, καθώς επίσης και τα  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  και  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , ήταν μετασταθή σε σχέση με το  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  υπό τυπικές εδαφικές συνθήκες. Παρόλα αυτά, οι Ma και Lindsay (1995), σημειώνουν ότι το  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  δεν έχει εντοπιστεί προς το παρόν σε εδάφη, ενώ οι απαραίτητες συνθήκες για το σχηματισμό του δεν έχουν ακόμη ξεκαθαριστεί. Επομένως, χρειάζεται περαιτέρω έρευνα για την επαλήθευση της διατύπωσης ότι το  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  αποτελεί το ορυκτό που ελέγχει την ενεργότητα του  $\text{Ni}^{2+}$  στα εδαφικά διαλύματα (Zehetner & Wenzel, 1999). Το  $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{am})}$  δε φαίνεται να αποτελεί στερεό που ελέγχει τη διαλυτότητα του νικελίου. Οι Bowman et al. (1981) παρατήρησαν μη-αντιστρεπτή προσρόφηση του νικελίου σε βασικά εδάφη, γεγονός που υποδηλώνει τη δημιουργία στερεών φάσεων του νικελίου. Το  $\text{NiS}$ , επίσης, είναι σταθερό σε υδατικά περιβάλλοντα, αλλά μόνο υπό αναγωγικές συνθήκες. Το  $\text{NiS}$  αποτελεί το στερεό που ελέγχει τη διαλυτότητα του νικελίου σε νερά μεγάλων βαθών (EPRI,1984).

### 3.4.4 Προσρόφηση/ Εκρόφηση

Το νικέλιο προσροφάται από τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Η ισχύς της προσρόφησης είναι μικρότερη από των Pb, Cu και Zn, αλλά είναι μεγαλύτερη από του Cd. Η προσρόφηση στα εδάφη, όπως και στα υπόλοιπα κατιονικά μέταλλα, πιθανόν ελέγχεται από την υδρόλυση, την ειδική προσρόφηση και την ιοντοανταλλαγή. Επομένως, τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου, και σε μικρότερο βαθμό τα αργιλικά ορυκτά, αποτελούν τους σημαντικότερους προσροφητές. Η οργανική ύλη, φαίνεται να μην αποτελεί σημαντικό προσροφητή στα εδάφη.

Η προσρόφηση του νικελίου εξαρτάται από το pH (Σχήμα-3.6). Απουσία ισχυρών υποκαταστατών συμπλοκοποίησης, η κορυφή της προσρόφησης κυμαίνεται από 5,5 έως 8,5 εξαρτώμενη από τον προσροφητή και τις πειραματικές συνθήκες. Η προσρόφηση του νικελίου απελευθερώνει περίπου 1 με 1,5 moles  $\text{H}^+$  για κάθε mole

Ni που προσροφάται από τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου, ενώ απελευθερώνονται έως και 2,3 πρωτόνια για κάθε είδος Ni που προσροφάται από οξείδια του αργιλίου. Αυτά τα δεδομένα καταδεικνύουν ότι ενώ το  $\text{Ni}^{2+}$  παραμένει το κυρίαρχο διαλυτό είδος του νικελίου για pH μικρότερο του 8, το  $\text{NiOH}^+$  προσροφάται επιλεκτικά, σχηματίζοντας πιθανόν τόσο μονοδοντικά όσο και διδοντικά επιφανειακά σύμπλοκα:



Ανταγωνιστικά κατιόντα και υποκαταστάτες συμπλοκοποίησης μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά την προσρόφηση του νικελίου από εδάφη. Αυξημένη ιοντική ισχύς με  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  ή  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  μειώνει την προσρόφηση του νικελίου από τις αργίλους. Η ανταγωνιστικότητα των κατιόντων για τις θέσεις προσρόφησης καθώς και η μειούμενη ενεργότητα του  $\text{Ni}^{2+}$  αποτελούν δυο πιθανές εξηγήσεις για αυτό το φαινόμενο. Μεγαλύτερη μείωση στην προσρόφηση παρατηρείται όταν κυριαρχεί το  $\text{Ca}^{2+}$ , γεγονός που δείχνει ότι αποτελεί τον πιο σημαντικό ανταγωνιστή του νικελίου. Ομοιότητες στη φαινόμενη χημεία προσρόφησης δείχνει ότι ο Zn και το Cd μπορεί να αποτελούν πιθανούς ανταγωνιστές του νικελίου για τις θέσεις προσρόφησης σε ορισμένα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου.

Κάποιες μελέτες δείχνουν ότι η κινητική της εκρόφησης του νικελίου από ουδέτερα και βασικά εδάφη μπορεί να είναι αργή. Αυτή η μερικώς μη αντιστρεπτή προσρόφηση μπορεί να καταδεικνύει το σχηματισμό μιας αδιάλυτης στερεάς φάσης του νικελίου, η οποία μειώνει περαιτέρω τη μεταφορά του νικελίου στα υποεπιφανειακά περιβάλλοντα (EPRI, 1984).

### 3.5 Ψευδάργυρος

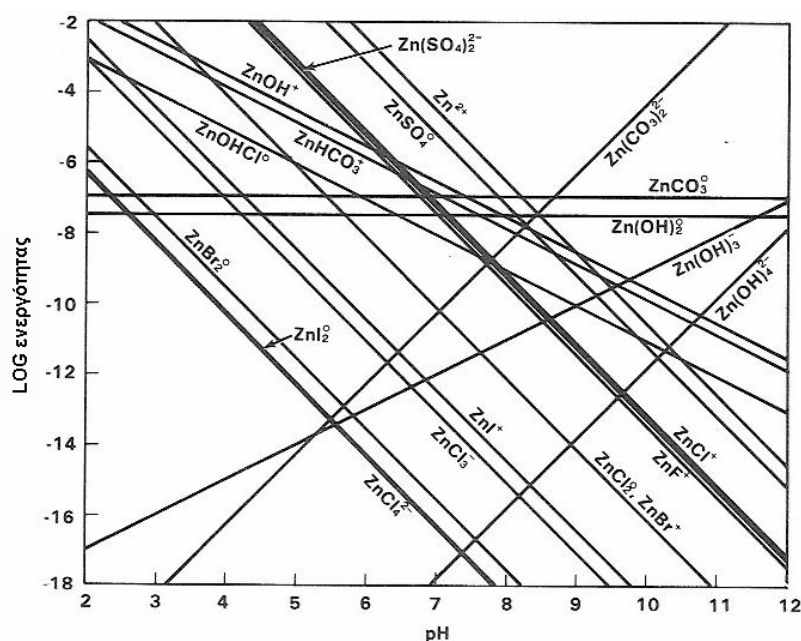
#### 3.5.1 Γενικά

Ο ψευδάργυρος είναι χαλκόφιλο στοιχείο, καθώς έχει την τάση να απαντάται ως ορυκτό  $\text{ZnS}$  σε πετρώματα, αλλά αποσαθρώνεται στο διαλυτό ιόν  $\text{Zn}^{2+}$  στο οξειδωτικό περιβάλλον των εδαφών. Η +2 οξειδωτική κατάσταση του ψευδάργυρου είναι η μοναδική που μπορεί να εμφανιστεί σε εδάφη. Σε όξινα, αερόβια εδάφη, ο ψευδάργυρος έχει μέση κινητικότητα και δεσμεύεται σε ανταλλάξιμες μορφές σε αργίλους και στην οργανική ύλη. Σε υψηλότερα pH, εντούτοις, η χημειορόφηση σε οξείδια και αργιλοπυριτικά καθώς και η συμπλοκοποίηση με το χούμο μειώνουν σημαντικά τη διαλυτότητα του  $\text{Zn}^{2+}$ . Συνεπακόλουθα, η κινητικότητα του Zn σε

ουδέτερα εδάφη είναι πολύ χαμηλή. Εάν τα εδάφη είναι ελαφρώς αλκαλικά, ακόμη και αν η ενεργότητα του ελεύθερου  $Zn^{2+}$  είναι εξαιρετικά χαμηλή, τα σύμπλοκα Zn-οργανικών μπορεί να γίνουν διαλυτά και να αυξήσουν την κινητικότητα. Σε ισχυρά αλκαλικά εδάφη, μπορεί να σχηματίζονται ανιόντα Zn-υδροξυλίων αυξάνοντας τη διαλυτότητα. Σε εδάφη ρυπασμένα με υψηλά επίπεδα Zn, η καθίζηση των οξειδίων, υδροξειδίων και των όξινων ανθρακικών του Zn μπορεί να περιορίσουν την κινητικότητα του  $Zn^{2+}$  σε pH μεγαλύτερα του 6. Υπό όξινες, οξειδωτικές συνθήκες, το  $Zn^{2+}$  είναι ένα από τα πιο διαλυτά και ευκίνητα κατιόντα ιχνομετάλλων. Δε δημιουργεί ισχυρά σύμπλοκα με την οργανική ύλη σε χαμηλά pH. Ασβεστώδη και αλκαλικά εδάφη παρουσιάζουν συχνά έλλειψη σε Zn εξαιτίας της χαμηλής του κινητικότητας (McBride, 1994).

### 3.5.2 Σχετική σταθερότητα των στερεών και διαλυτών ειδών

Ο ψευδάργυρος σε φυσικά υδατικά περιβάλλοντα βρίσκεται αποκλειστικά στην +2 κατάσταση σθένους. Το Σχήμα-3.7 δείχνει τη σχετική παρουσία των ειδών του Zn(II) σε υπόγεια νερά με τυπική σύσταση στραγγισμάτων ( $SO_4^{2-}=Cl^-=10^{-3}$ ,  $NO_3^-=F^-=10^{-4}$ ,  $Br^-=I^-=10^{-5}$  και  $CO_{2(gas)}=10^{-3,52}$  atm), τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία με  $Zn_2SiO_4$ , με τη βοήθεια του μοντέλου MINTEQ.



Σχήμα 3.7-Ενεργότητα των διαφορετικών ειδών του Zn σε ισορροπία με  $Zn_2SiO_4$  [Πηγή:EPRI,1984]

Υπό την υποτιθέμενη σύσταση του υπόγειου νερού, ο  $Zn^{2+}$  και μετά ο  $ZnSO_4^0$  αποτελούν τα κυρίαρχα υδατικά είδη για τιμές  $pH < 8,2$ . Σε τιμές  $pH > 8,2$ , τα είδη του



Zn με τα ανθρακικά κυριαρχούν. Άλλα σύμπλοκα του ψευδάργυρου με τα  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$  και  $\text{I}^-$  δε συμμετέχουν σημαντικά στην ολική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο διάλυμα (EPRI,1984).

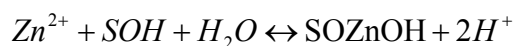
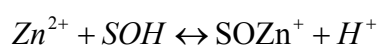
### 3.5.3 Καθίζηση/ Διαλυτοποίηση

Εκτός από το Zn-έδαφος, δεν έχει αναφερθεί κανένα στερεό το οποίο να ελέγχει τη διαλυτότητα σε φυσικά εδάφη και ιζήματα. Σε υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου και υψηλό pH, η συγκέντρωση του Zn ελέγχεται από το  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ή τον  $\text{ZnCO}_3$ . Οι Kuo και Mikkelsen (1979) παρατήρησαν ότι ο προσροφημένος στα εδάφη ψευδάργυρος, δεσμευόταν πιο ισχυρά με την πάροδο του χρόνου. Η αύξηση στη σταθερότητα του προσροφημένου ψευδαργύρου αποδόθηκε στην επανακρυσταλλοποίηση την προσροφημένης φάσης σε μια μη-προσροφημένη στερεά φάση (EPRI,1984).

### 3.5.4 Προσρόφηση/ Εκρόφηση

Όπως παρατηρείται και με άλλα κατιονικά μέταλλα, οι διεργασίες της προσρόφησης και της ιοντοανταλλαγής επηρεάζουν την παρουσία του ψευδάργυρου στα εδάφη. Ο ψευδάργυρος προσροφάται μέσω απλών κουλομπικών αλληλεπιδράσεων με τις θέσεις ανταλλαγής κατιόντων. Επομένως, οι κυριότεροι προσροφητές του ψευδαργύρου στα εδάφη είναι τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου και σε μικρότερο βαθμό το οργανικό κλάσμα και τα αργιλικά ορυκτά. Η προσρόφηση του ψευδαργύρου στα οξείδια του σιδήρου, του μαγγανίου και του αργιλίου, καθώς και στο διοξείδιο του πυριτίου, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH. Αυτό οφείλεται στην υδρόλυση του ψευδαργύρου και στην αμφοτερική φύση των ορυκτών οξειδίων και υδροξειδίων. Σε συγκρίσιμες πειραματικές συνθήκες προσρόφησης σε σίδηρο και οξείδια του μαγγανίου, η κορυφή της καμπύλης προσρόφησης του ψευδαργύρου πέφτει σε υψηλότερο pH σε σχέση με το χαλκό ή το μόλυβδο, υποδηλώνοντας ότι ο ψευδάργυρος προσροφάται λιγότερο ισχυρά. Αντιθέτως, ο ψευδάργυρος προσροφάται περισσότερο ισχυρά από το κάδμιο, το κοβάλτιο και το νικέλιο σε οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Η εξάρτηση της προσρόφησης του ψευδαργύρου από το pH ελαττώνεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ή όταν ο προσροφητής είναι τα αργιλικά ορυκτά.

Η απελευθέρωση πρωτονίων από την προσρόφηση του ψευδαργύρου στα οξείδια του σιδήρου, του μαγγανίου και του αργιλίου μπορεί να περιγραφεί από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η παρουσία ανταγωνιστικών κατιονικών υποκαταστατών, μπορεί υπό συγκεκριμένες συνθήκες να μειώσει την προσρόφηση ή την ιοντοανταλλαγή του ψευδαργύρου στα εδάφη. Τα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  σε υψηλές συγκεντρώσεις ( $>10^{-3}\text{M}$ ), ανταγωνίζονται τον ψευδάργυρο για τις θέσεις ιοντοανταλλαγής στα εδάφη και στα αργιλικά ορυκτά. Σε μικρότερες, όμως, συγκεντρώσεις ( $<10^{-4}\text{M}$ ) δεν επηρεάζουν τη διεργασία της ιοντοανταλλαγής. Ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το κάδμιο και ο μόλυβδος σε συγκρίσιμες συγκεντρώσεις ( $<10^{-6}\text{M}$ ) δεν ανταγωνίζονται για τις θέσεις προσρόφησης στα άμορφα οξείδια του σιδήρου, υποδηλώνοντας ότι λαμβάνει χώρα επιλεκτική προσρόφηση για το κάθε μέταλλο (EPRI, 1984).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4– Μοντέλα προσομοίωσης εδαφικών συστημάτων

### 4.1 Εισαγωγικά

Η αντιδραστικότητα, η τοξικότητα και η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο εδαφικό σύστημα παρουσιάζουν πολύ σημαντικό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Η κατανόηση των πολύπλοκων αλληλεπιδράσεων των βαρέων μετάλλων με το περιβάλλον τους είναι σημαντική για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς τους στην ακόρεστη ζώνη. Για την πρόβλεψη της τύχης και της μεταφοράς των βαρέων μετάλλων στα εδάφη, χρειάζονται μοντέλα που να περιέχουν αντιδράσεις συγκράτησης και απελευθέρωσης των μετάλλων από την εδαφική μήτρα. Οι αντιδράσεις δέσμευσης και απελευθέρωσης στα εδάφη περιλαμβάνουν την ιοντοανταλλαγή, την προσρόφηση/εκρόφηση, την καθίζηση/διαλυτοποίηση και άλλους μηχανισμούς, όπως χημικούς ή βιολογικούς μετασχηματισμούς (Selim M. H, 1999).

Αρχικά, η μοντελοποίηση περιοριζόταν από την περιορισμένη υπολογιστική ικανότητα, επομένως, πολύπλοκα φυσικά συστήματα συχνά προσομοιώνονταν με απλά γραμμικά μοντέλα. Τα μοντέλα αυτά δεν ασχολούνται με πραγματικές διεργασίες. Ο αρχικός σχεδιασμός τους περιλαμβάνει την προσομοίωση της ανταπόκρισης του υπό μελέτη συστήματος σε συγκεκριμένες μεταβλητές. Παρόλο που τα μοντέλα αυτά είναι χρήσιμα για τις συνθήκες που παρουσιάζονται από συγκεκριμένα δεδομένα, συνήθως δεν είναι κατάλληλα για άλλα περιβάλλοντα. Συχνά, οι παράμετροι που ελέγχουν τις διεργασίες ή η ανταπόκριση σε αυτές τις παραμέτρους είναι διαφορετικές σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Παρόλα αυτά, εξαιτίας της πολυπλοκότητας των φυσικών συστημάτων, ποσοτικά μηχανιστικά μοντέλα δεν είναι, γενικά, διαθέσιμα (Suarez & Goldberg, 1994).

### 4.2. Χημική ισορροπία

#### 4.2.1 Μοντέλα ταυτοποίησης ειδών σε διαλύματα

Ένα από τα πρώτα μοντέλα υδατικής χημικής ισορροπίας ήταν το IONPAIR που αναπτύχθηκε από τον Thrailkill (1970). Αυτό το σχετικά απλό μοντέλο απαιτούσε την εισαγωγή του pH και της αλκαλικότητας και υπολόγιζε το καθεστώς κορεσμού ενός ύδατος σε ισορροπία με τον ασβεστίτη. Το πιο εκτεταμένο μοντέλο WATEQ, που αναπτύχθηκε από τους Truesdell και Jones (1974), περιλάμβανε μια ολοκληρωμένη βάση με τα κυριότερα χημικά είδη που απαντώνται στο περιβάλλον και υπολογισμούς για το καθεστώς κορεσμού αναφορικά με τα πιο σημαντικά πυριτικά ορυκτά, όπως επίσης και με ορισμένα οξείδια και ανθρακικά άλατα. Αυτό το μοντέλο εκσυγχρονίζονταν περιοδικά και αποτελεί ακόμη και σήμερα ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα.

Τα μοντέλα χημικής ταυτοποίησης των ειδών είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για την εκτίμηση του ποιες από τις εδαφικές διεργασίες είναι πιθανόν να πραγματοποιηθούν θερμοδυναμικά. Από το σχεδιασμό τους, δεν αποτελούν μοντέλα πρόβλεψης, καθώς η εκτίμηση των πιθανών κυρίαρχων διεργασιών αφήνεται στο χρήστη. Τα μοντέλα πρόβλεψης, από την άλλη πλευρά, εξαναγκάζουν την ισορροπία με τις πιο θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις. Η εκτίμηση της κυρίαρχης διεργασίας εξαρτάται καθαρά από το χρόνο. Αντιδράσεις που μπορεί να απορρίπτονται σε μικρά χρονικά διαστήματα, φαίνεται να είναι σημαντικές σε μεγαλύτερες χρονικές κλίμακες. Κατά την ανάλυση της σύστασης του διαλύματος, μπορούν να ληφθούν υπόψη η γέννηση του εδάφους καθώς και πιθανές αντιδράσεις αποσάθρωσης, με βάση τα ορυκτά που είναι παρόντα στο έδαφος. Το κυριότερο μειονέκτημα αυτών των μοντέλων για μελέτες μεγάλης χρονικής κλίμακας είναι ότι οι υπολογισμοί και οι συνεπακόλουθες προβλέψεις, βασίζονται στη σύσταση του διαλύματος τη στιγμή της ανάλυσης. Δεν περιλαμβάνουν διεργασίες που να προσομοιώνουν παροδικές αλλαγές.

Παρόλους τους περιορισμούς, τα μοντέλα ταυτοποίησης των ειδών αποτελούν τη βάση για την ανάπτυξη πιο σύνθετων μοντέλων πρόβλεψης. Ορισμένα από αυτά τα μοντέλα είναι τα εξής: (α) μοντέλα ταυτοποίησης ειδών σε διαλύματα, π.χ. IONPAIR (Thraillkill, 1970), SOLMNEQ (Kharaka and Barnes, 1973), WATEQ (Truesdell and Jones, 1974) και WATEQ4F (Ball et al., 1987), (β) μοντέλα πρόβλεψης, όπως τα REDEQL2 (McDuff and Morel, 1973), GEOCHEM (Sposito and Mattigod, 1977), SOLMINEQ.88 (Kharaka et al., 1988), SOILCHEM (Sposito and Coves, 1988), MINTEQ (Felmy et al., 1984), HYDRAQL (Papelis et al., 1988), MICROQL (Westall, 1979) και FITEQL (Westall, 1982), (γ) μοντέλα αντιδράσεων [PHREEQE (Parkhurst et al., 1980) και NETPATH (Plummer et al., 1991)] και (δ) μοντέλα συμμεταφοράς [HYDROGEOCHEM (Yeh and Tripath, 1990), DYNAMIX (Liu and Narasimhan, 1989), FASTCHEM (Hostetler and Erikson, 1989), TRANQL (Cederberg et al., 1985), SALT-FLOW (Robbins et al., 1980), SOWACH (Dudley and Hanks, 1991), LEACHM (Wagenet and Hutson, 1987), NTRM (Schaffer and Larson, 1987), SOILCO2 (Simunek and Suarez, 1993) και UNSATCHEM (Suarez and Simunek, 1992)]. Τα πιο δημοφιλή από αυτά τα προγράμματα είναι τα GEOCHEM (Sposito and Mattigod, 1977) και MINTEQ (Felmy et al., 1984). Αυτά τα προγράμματα είναι κυρίως μοντέλα πρόβλεψης, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μόνο για ταυτοποίηση των ειδών, εάν παραληφθούν οι στερεές φάσεις. Η τυπικότερη χρήση αυτών των προγραμμάτων αφορά στην εισαγωγή δεδομένων από εδαφικά διαλύματα, τα οποία μετά τη συλλογή τους από το πεδίο, έχουν αφεθεί να αντιδράσουν στο εργαστήριο με ένα εδαφικό αιώρημα ή έχουν υποβληθεί σε εκχύλιση κορεσμού. Σε πολλές περιπτώσεις, αυτές οι συνθήκες δεν είναι αντιπροσωπευτικές των εδαφικών συστημάτων (Suarez & Goldberg, 1994).

### 4.2.2 Μοντέλα πρόβλεψης

Τα μοντέλα πρόβλεψης, γενικά, περιλαμβάνουν λεπτομερείς ρουτίνες καταγραφής των χημικών ειδών, αλλά προορίζονται για τον υπολογισμό της κατανομής των χημικών ειδών στην υδατική και στις στερεές φάσεις. Τα μοντέλα αυτά περιλαμβάνουν μια θερμοδυναμική βάση δεδομένων που συμπεριλαμβάνει τις στερεές φάσεις και υπολογίζουν τις συγκεντρώσεις βάσει της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Αυτά τα μοντέλα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την πρόβλεψη της σύστασης ενός διαλύματος σε επαφή με έδαφος. Παρόλα αυτά, δεν έχει πραγματοποιηθεί σχεδόν καμία μελέτη για τη σύγκριση αυτών των προβλέψεων με πραγματικές συνθήκες στο πεδίο. Παρόλους τους περιορισμούς τους, τα μοντέλα αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί πιο συχνά από οποιοδήποτε άλλο μοντέλο.

Τα μοντέλα θερμοδυναμικής ισορροπίας δίνουν γενικά πολύ καλές προβλέψεις για το σχηματισμό ορυκτών συναθροίσεων (assemblages) σε υψηλές θερμοκρασίες ( $> 150^{\circ}\text{C}$ ). Αυτά τα μοντέλα είναι λιγότερο ικανοποιητικά για τις συνθήκες που επικρατούν στην επιφάνεια της γης, όπως τα εδάφη, όπου είναι παρόντα μίγματα ορυκτών φάσεων, τα οποία δε βρίσκονται σε χημική ισορροπία και όπου σπάνια απαντάται ισορροπία διαλύματος-ορυκτών. Οι ρυθμοί των αντιδράσεων είναι πολύ αργοί σε σχετικά υψηλούς ρυθμούς ροής του νερού και σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ( $-10 - 40^{\circ}\text{C}$ ) για τη διασφάλιση της ισορροπίας σε μικρές χρονικές κλίμακες (ημέρες – έτη). Παρόλα αυτά, τα μοντέλα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να υποδείξουν ποιες φάσεις θα έπρεπε να αποσαθρωθούν ή να διαλυθούν ή ποιες φάσεις θα έπρεπε να σχηματισθούν. Η πρόβλεψη αυτή του τελικού προϊόντος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν ένα μοντέλο ταυτοποίησης των ειδών υπολογίζει ότι ένας μεγάλος αριθμός φάσεων είναι υπέρκορες. Τα αρχεία εξόδου από ένα μοντέλο πρόβλεψης δεν παρέχουν πληροφορίες για τη σχετική σταθερότητα των ορυκτών φάσεων ή για το μονοπάτι ή την εξέλιξη του συστήματος. Τα μοντέλα πρόβλεψης είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για προβλήματα σχηματισμού εδάφους, ή για την επίδειξη της αλλαγής ενός διαλύματος ή στερεού σε ισορροπία, αλλά δεν είναι χρήσιμα για την πρόβλεψη της σύστασης ενός διαλύματος ή μιας στερεάς φάσης. Η χρήση των μοντέλων για ρεαλιστικές προσομοιώσεις και όχι για θερμοδυναμικούς υπολογισμούς προϋποθέτει ότι θα ληφθούν υπόψη τουλάχιστον ορισμένες κινητικές πλευρές και τα κριτήρια θερμοδυναμικής ισορροπίας θα είναι πιο χαλαρά. Τα διαφορετικά μοντέλα, επίσης, απαιτούν διαφορετικά δεδομένα εισόδου.

Πρόσφατα χημικά μοντέλα έχουν συσχετίσει τους ρυθμούς των αντιδράσεων με τις συγκεντρώσεις των προσροφημένων ειδών και όχι με τις συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος (Suarez & Goldberg, 1994).

### 4.3. Μοντέλα προσρόφησης

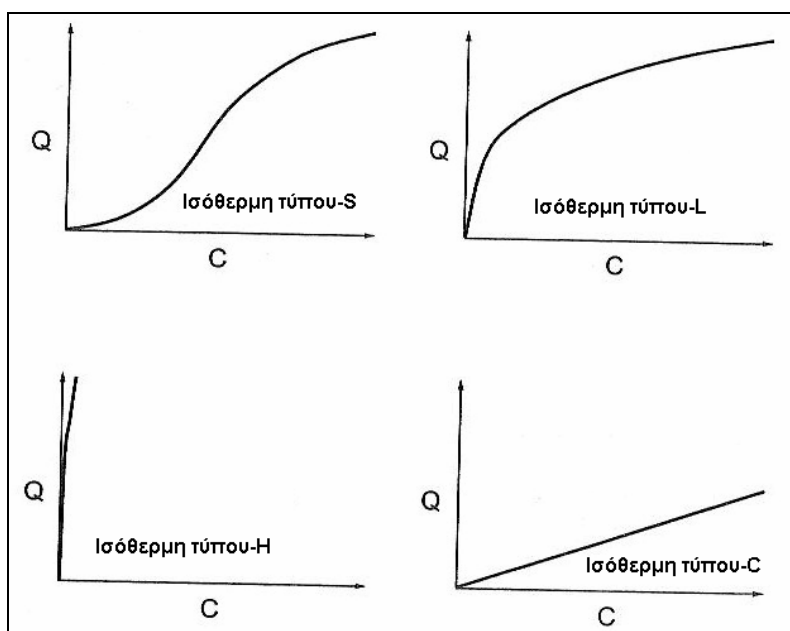
#### 4.3.1 Εμπειρικά μοντέλα

##### 4.3.1.1 Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι η καθαρή συσσώρευση μιας ουσίας στη διεπιφάνεια μεταξύ μιας στερεάς φάσης και ενός υδατικού διαλύματος. Έχουν αναπτυχθεί πολλά μοντέλα για την περιγραφή των αντιδράσεων προσρόφησης. Εμπειρικά μοντέλα (ισόθερμες προσρόφησης) έχουν χρησιμοποιηθεί, ευρέως, για την περιγραφή των δεδομένων προσρόφησης. Τα μοντέλα αυτά περιορίζονται από την έλλειψη κάποιας θεωρητικής βάσης (Suarez & Goldberg, 1994). Η ισόθερμη προσρόφησης εκφράζει τη σχέση της ενεργότητας ή της συγκέντρωσης του ιόντος που υπάρχει στο διάλυμα και δύναται να προσροφηθεί και της ποσότητας του ιόντος που έχει προσροφηθεί πάνω στην επιφάνεια ενός υλικού, σε σταθερή θερμοκρασία και σε κατάσταση ισορροπίας (Ιωάννου, 2001).

Εάν η προσροφημένη ποσότητα ( $Q$ ) μιας ουσίας και η αντίστοιχη συγκέντρωσή της στο διάλυμα ( $C$ ) είναι γνωστές σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (ισόθερμη) και εφαρμοζόμενη πίεση, το ζεύγος των  $Q$  και  $C$  μπορούν να αναπαρασταθούν σε διάγραμμα με το  $Q$  ως ανεξάρτητη μεταβλητή, λαμβάνοντας μια ισόθερμη προσρόφησης.

Υπάρχουν τέσσερις βασικές κατηγορίες ισόθερμων προσρόφησης (Σχήμα-4.1).



Σχήμα 4.1-Οι τέσσερις βασικές κατηγορίες των ισόθερμων προσρόφησης. [Πηγή: Zehetner & Wenzel, 1999]

#### ▪ Σιγμοειδής ισόθερμη(ισόθερμη τύπου-S)

Η καμπύλη αυτή χαρακτηρίζεται από μια αρχική μικρή κλίση που αυξάνει με την προσροφώμενη συγκέντρωση. Αυτό υποδεικνύει ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις η συγγένεια της εδαφικής στερεάς φάσης με την προσροφημένη ουσία είναι μικρότερη από εκείνη του εδαφικού διαλύματος με την προσροφημένη ουσία. Η προσρόφηση των μετάλλων στο έδαφος μπορεί να έχει σιγμοειδή μορφή, εάν οι διαλυμένες οργανικές ενώσεις σχηματίζουν ισχυρά, μη-προσροφώμενα σύμπλοκα με τα μέταλλα. Όταν η συγκέντρωση του μετάλλου υπερβαίνει τη χωρητικότητα συμπλοκοποίησης των υποκαταστατών, αυξάνει η προσρόφηση στα εδαφικά σωματίδια και η ισόθερμη λαμβάνει τη χαρακτηριστική της σιγμοειδή μορφή. Η μορφή αυτή προκύπτει, επίσης και ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων των προσροφημένων οργανικών μορίων. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις προκαλούν τη σταθεροποίηση της προσροφημένης ουσίας στην επιφάνεια του στερεού και οδηγούν στην ενίσχυση της συγγένειας της επιφάνειας με την προσροφημένη ουσία, αυξάνοντας την προσροφώμενη ποσότητα.

#### ▪ Ισόθερμη τύπου-L

Η καμπύλη αυτή η οποία είναι κοίλη προς τον άξονα της συγκέντρωσης, παρουσιάζει μια αρχική κλίση που δεν αυξάνει με την αύξηση της προσροφημένης συγκέντρωσης. Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα της ισχυρής συγγένειας της εδαφικής στερεάς φάσης με την προσροφημένη ουσία σε χαμηλή επιφανειακή κάλυψη, σε συνδυασμό με την ελάττωση της διαθέσιμης επιφάνειας για προσρόφηση, καθώς το φαινόμενο εξελίσσεται.

#### ▪ Ισόθερμη τύπου-H

Αντιπροσωπεύει μια ακραία περίπτωση της ισόθερμης τύπου-L. Η χαρακτηριστική μεγάλη αρχική κλίση καταδεικνύει μια πολύ υψηλή συγγένεια των εδαφικών σωματιδίων με την προσροφημένη ουσία, η οποία οφείλεται είτε σε πολύ ειδικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στερεών φάσεων και της προσροφημένης ουσίας (επιφανειακή συμπλοκοποίηση εσωτερικής σφαίρας) ή σε πολύ ισχυρές αλληλεπιδράσεις van der Waals στη διεργασία της προσρόφησης.

#### ▪ Ισόθερμη τύπου-C

Η ισόθερμη αυτή δείχνει μια αρχική κλίση η οποία παραμένει σταθερή και ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας μέχρι να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή προσρόφηση. Αυτός ο τύπος ισόθερμης παράγεται είτε από έναν σταθερό συντελεστή κατανομής μιας ουσίας στην περιοχή της διεπιφάνειας στερεού/διαλύματος ή από μια ανάλογη αύξηση της επιφάνειας προσρόφησης με την αύξηση της προσροφημένης ποσότητας της ουσίας.

Η προσρόφηση ιόντων από εδαφικά σωματίδια συνήθως ακολουθεί την ισόθερμη τύπου-L. Η μαθηματική περιγραφή αυτής της ισόθερμης περιλαμβάνει κυρίως είτε την εξίσωση Langmuir ή την εξίσωση Bemmelen-Freundlich (Zehetner & Wenzel, 1999).

#### 4.3.1.2 Εμπειρικά πρότυπα προσρόφησης

Τα μοντέλα αυτά βασίζονται στη χημική ισορροπία και αποτελούν ειδικές περιπτώσεις της γενικευμένης εμπειρικής εξίσωσης των ισόθερμων προσρόφησης:

$$x = \frac{bKc^\beta}{1 + Kc^\beta} \quad (4.1)$$

όπου  $x$ : η προσροφημένη ποσότητα ανά μονάδα μάζας,  $c$ : η διαλυτή συγκέντρωση σε ισορροπία και  $b$ ,  $K$  και  $\beta$  είναι εμπειρικές παράμετροι (Suarez & Goldberg, 1994). Στη συνέχεια αναφέρονται τα βασικότερα από αυτά:

##### ▪ Συντελεστής κατανομής, $K_d$

Ο συντελεστής κατανομής αποτελεί μια γραμμική ισόθερμη προσρόφησης συστήματος σε ισορροπία:

$$x = K_d c \quad (4.2)$$

Τα δεδομένα προσρόφησης που συνήθως προσαρμόζονται σε αυτή τη γραμμική μορφή ανήκουν σε ένα πολύ περιορισμένο εύρος διαλυτών συγκεντρώσεων. Ο συντελεστής κατανομής αποτελεί μια ειδική περίπτωση της εξίσωσης (4.1), όπου  $b=\beta=1$  και  $K_d c \ll 1$  (Goldberg, 1995).

##### ▪ Ισόθερμη Langmuir

Η εξίσωση της ισόθερμης προσρόφησης Langmuir αναπτύχθηκε για να περιγράψει την προσρόφηση αερίων σε καθαρές επιφάνειες, αλλά παρόλα αυτά έχει χρησιμοποιηθεί πολλές φορές για την περιγραφή της προσρόφησης ιόντων από εδάφη. Η εξίσωση Langmuir αποτελεί μια ειδική περίπτωση της εξίσωσης (4.1), όπου  $\beta=1$ .

$$x = \frac{bKc}{1 + Kc} \quad (4.3)$$

Οι παραδοχές στις οποίες βασίζεται το μοντέλο Langmuir είναι οι εξής:

- i. Οι επιφάνειες των επιπέδων έχουν έναν σταθερό αριθμό ενός μόνο είδους στοιχειώδους διαστήματος (elementary space).
- ii. Κάθε διάστημα έχει την ικανότητα να συγκρατεί μόνο ένα προσροφημένο μόριο.
- iii. Η επιφάνεια καλύπτεται μόνο από μια μονοστιβάδα.
- iv. Η αντίδραση προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη.
- v. Τα προσροφημένα μόρια δεν είναι ελεύθερα να κινούνται εγκάρσιως της επιφάνειας.
- vi. Η ενέργεια προσρόφησης είναι η ίδια για όλες τις θέσεις και δεν εξαρτάται από την κάλυψη της επιφανείας.
- vii. Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων.



- viii. Η πιθανότητα ένα μόριο να καταλάβει μια ελεύθερη θέση ή να αποκολληθεί από τη θέση στην οποία είχε συγκρατηθεί δεν εξαρτάται από την κάλυψη των γειτονικών θέσεων.

Πολλές από τις παραπάνω παραδοχές δεν ισχύουν για την περίπτωση των συστημάτων εδάφους/αιωρήματος, όπου υπάρχουν διαφορετικοί τύποι θέσεων προσρόφησης και οι επιφάνειες μπορεί να είναι καλυμμένες με περισσότερες από μια στιβάδες. Μη αντιστρέψιμες αντιδράσεις εμπλέκονται, τα προσροφημένα μόρια μπορούν να κινηθούν εγκάρσιως της επιφάνειας αλληλεπιδρώντας μεταξύ τους, ενώ τέλος, η ενέργεια προσρόφησης, όπως επίσης και η πιθανότητα προσρόφησης ή εκρόφησης εξαρτώνται από την κάλυψη της επιφάνειας. Η εφαρμογή της εξίσωσης Langmuir για την περιγραφή της προσρόφησης μιας διαλυμένης ουσίας προϋποθέτει επιπρόσθετες παραδοχές, οι οποίες σπάνια παρατηρούνται σε συστήματα εδάφους/εδαφικού διαλύματος:

- i. Δεν λαμβάνει χώρα ειδική προσρόφηση της διαλυμένης ουσίας από την επιφάνεια.
- ii. Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας.
- iii. Οι θέσεις προσρόφησης είναι άδειες 'τρύπες' που έχουν συντελεστή ενεργότητας ίσο με τη μονάδα, καθώς επίσης μηδενική εντροπία και ενέργεια προσρόφησης (Zehetner & Wenzel, 1999).

Παρόλα αυτά, η εξίσωση Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στη βιβλιογραφία, καθώς μπορεί να περιγράψει την προσρόφηση ιόντων υπό συνθήκες χαμηλών διαλυτών συγκεντρώσεων (Suarez & Goldberg, 1994).

#### ▪ Ισόθερμη Freundlich

Η εξίσωση της ισόθερμης προσρόφησης Freundlich ισχύει αυστηρά και μόνο για προσρόφηση σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αλλά χρησιμοποιείται συχνά για την περιγραφή της προσρόφησης ιόντων από εδάφη και εδαφικά συστατικά σε πολύ μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων. Η εξίσωση του Freundlich αποτελεί ειδική περίπτωση της εξίσωσης (4.1), όπου  $b=1$ ,  $0 < \beta < 1$ ,  $Kc^\beta \ll 1$ .

$$x = Kc^\beta \quad (4.4)$$

Η εξίσωση Freundlich προϋποθέτει ετερογένεια στις θέσεις προσρόφησης της επιφάνειας και χρησιμοποιείται συχνά εμπειρικά σε περιπτώσεις όπου  $Kc^\beta \gg 1$  (Suarez & Goldberg, 1994).

#### 4.3.1.3 Μειονεκτήματα των εμπειρικών μοντέλων

Παρόλο που τα εμπειρικά μοντέλα είναι συνήθως άριστα στην περιγραφή της προσρόφησης των ιόντων, αποτελούν απλώς αριθμητικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται για να προσαρμόσουν δεδομένα σε μια καμπύλη. Ανεξάρτητα πειραματικά δεδομένα για προσρόφηση πρέπει να υπάρχουν πριν αποδοθεί κάποιο

χημικό νόημα στις παραμέτρους των εξισώσεων Langmuir και Freundlich. Οι παράμετροι είναι έγκυρες μόνο για τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκε το πείραμα. Τα μοντέλα δε λαμβάνουν υπόψη αλλαγές στην προσρόφηση ως συνάρτηση του pH ή άλλων χημικών ή φυσικών παραμέτρων (Suarez & Goldberg, 1994).

### 4.3.2 Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης

#### 4.3.2.1 Γενικά

Σε αντίθεση με τα εμπειρικά μοντέλα, τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης είναι μοντέλα που βάσει της χημικής ισορροπίας παρέχουν μια μοριακή περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης. Τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης σχεδιάζονται για να υπολογίζουν τις τιμές των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, π.χ. των συντελεστών ενεργότητας και των σταθερών ισορροπίας, μαθηματικά. Η πιο σημαντική εξέλιξη αυτών των μοντέλων είναι ότι λαμβάνουν υπόψη το φορτίο τόσο του προσροφημένου ιόντος όσο και της επιφάνειας προσρόφησης (Suarez & Goldberg, 1994). Τα μοντέλα αυτά διαφέρουν μεταξύ τους στη δομική απεικόνιση της διεπιφάνειας στερεάς φάσης/διάλυματος (Goldberg, 1995).

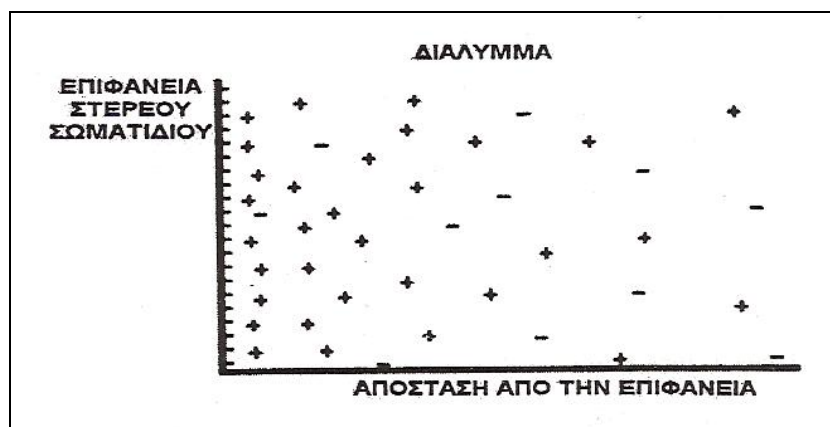
#### 4.3.2.2 Θεωρητικό υπόβαθρο-Μοντέλα Gouy-Chapman και Stern

Τα περισσότερα σωματίδια όταν βρίσκονται σε ένα υδατικό μέσο, εμφανίζονται φορτισμένα (εξαιτίας π.χ., της ειδικής προσρόφησης ιόντων). Σε ένα διάλυμα, η διάταξη των ιόντων γύρω από τα φορτισμένα σωματίδια δεν είναι ομοιόμορφη και δίνει τη δυνατότητα να αναπτυχθεί ένα διπλό ηλεκτρικό στρώμα (Electric Double-Layer, EDL). Εξαιτίας των ηλεκτροστατικών επιδράσεων, σε ένα έδαφος που αποτελείται κυρίως από αρνητικά φορτισμένα σωματίδια, τα κατιόντα έλκονται κοντά στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια και τα ανιόντα απωθούνται. Οι Gouy και Chapman, ήταν οι πρώτοι που παρουσίασαν μια θεωρητική περιγραφή αυτού του στρώματος διάχυσης (Ιωάννου, 2001).

#### ▪ Μοντέλο Gouy-Chapman

Υποθέτοντας ότι η επιφάνεια του κολλοειδούς μέσου είναι φορτισμένη αρνητικά, η συγκέντρωση των κατιόντων του στρώματος διάχυσης είναι μεγαλύτερη κοντά στην επιφάνεια και μειώνεται (εκθετικά) με την απόσταση από αυτή, έως ότου η συγκέντρωση των θετικών ιόντων εξισωθεί με αυτή των αρνητικών. Η περίσσεια των θετικών ιόντων κοντά στην επιφάνεια θα πρέπει να ισούται με το αρνητικό φορτίο της επιφάνειας του κολλοειδούς μέσου, έτσι ώστε να σχηματίζεται ένα ηλεκτρικά ουδέτερο σύστημα. Τα ομόσημα προς την επιφάνεια φορτία απωθούνται από το αρνητικό φορτίο της επιφάνειας και αναγκάζονται να μετακινηθούν στην αντίθετη

κατεύθυνση, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται αυτό το έλλειμμα ανιόντων κοντά στην επιφάνεια (Σχήμα-4.2).



Σχήμα 4.2-Σχηματική απεικόνιση του ηλεκτρικού διπλού στρώματος διάχυσης σύμφωνα με τους Gouy-Charman [Πηγή: Ιωάννου, 2001]

Σύμφωνα με το μοντέλο Gouy-Charman το επιφανειακό φορτίο ( $\sigma$ ) δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma = \left( \frac{2n\epsilon kT}{\pi} \right)^{1/2} \sinh\left( \frac{Ze}{2kT} \right) \quad (4.5)$$

Όπου

$n$ : η συγκέντρωση των ιόντων (ιόντα/ $m^3$ )

$\epsilon$ : η διηλεκτρική σταθερά

$k$ : η σταθερά Boltzman ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K)

$T$ : η απόλυτη θερμοκρασία (K)

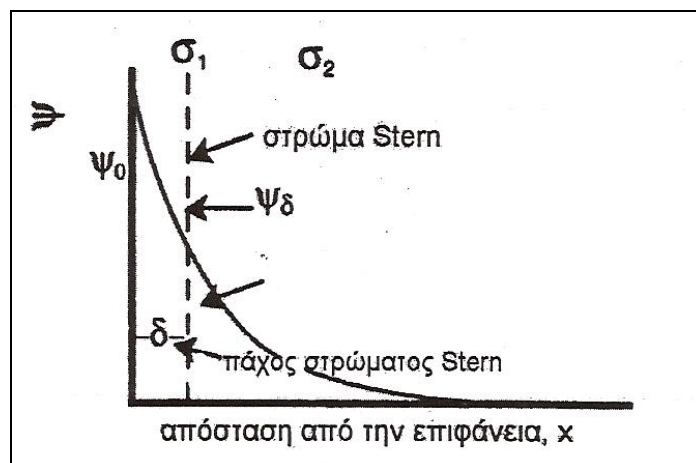
$Z$ : το σθένος του ιόντος

$e$ : το φορτίο του ηλεκτρονίου ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  Coulombs)

Το μοντέλο της διπλής στιβάδας των Gouy-Charman παρουσιάζει αρκετά προβλήματα κατά την εφαρμογή του για την περιγραφή της προσρόφησης στις επιφάνειες των ορυκτών. Τα προβλήματα αυτά οφείλονται στις αρχικές παραδοχές της θεωρίας του μοντέλου. Συγκεκριμένα, η υπόθεση ότι τα ιόντα συμπεριφέρονται σαν σημειακά φορτία, συνεπάγεται υψηλή συγκέντρωση ιόντων στη στιβάδα διάχυσης παραπλεύρως της φορτισμένης επιφάνειας, με αποτέλεσμα κατά τους υπολογισμούς να προκύπτουν πολύ μεγαλύτερες τιμές δυναμικού επιφανείας, που δεν ανταποκρίνονται σε πραγματικά εδαφικά συστήματα. Επίσης, το μοντέλο Gouy-Charman δεν προβλέπει τη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων, καθώς η φορτισμένη επιφάνεια στο μοντέλο θεωρείται επίπεδη και πολύ μεγάλη. Τα σωματίδια του εδάφους, όμως, έχουν πιο πολύπλοκο σχήμα και εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία στο μέγεθος (Ιωάννου, 2001).

### ▪ Μοντέλο Stern

Το μοντέλο των Gouy-Chapman τροποποίησε αργότερα ο Stern περιγράφοντας ότι το πρώτο στρώμα των ιόντων (το οποίο καλείται στρώμα Stern) δε βρίσκεται πολύ κοντά στη φορτισμένη επιφάνεια αλλά σε κάποια απόσταση από αυτήν (Σχήμα-4.3).



Σχήμα 4.3-Σχηματική περιγραφή του μοντέλου Stern. [Πηγή: Ιωάννου, 2001]

Όπου

$\psi_0$ : το δυναμικό της επιφάνειας

$\psi_\delta$ : το δυναμικό του στρώματος Stern

$\sigma_1$ : το φορτίο του στρώματος Stern

$\sigma_2$ : το φορτίο του στρώματος διάχυσης

Το φορτίο των ετερόσημων προς την επιφάνεια ιόντων διαχωρίζεται από το φορτίο της επιφάνειας με ένα στρώμα πάχους  $\delta$  άνευ φορτίου. Σαν αποτέλεσμα, η συγκέντρωση και το δυναμικό στο στρώμα διάχυσης της διπλής στιβάδας πέφτει σε τιμές αρκετά χαμηλές, ώστε να δικαιολογείται η προσέγγιση των ιόντων με τη μορφή σημειακών φορτίων. Ο Stern υπέθεσε στη συνέχεια την πιθανότητα να λάβει χώρα μια ειδική προσρόφηση ιόντων στο στρώμα Stern. Το ομώνυμο μοντέλο θεωρεί ότι το φορτίο ( $\sigma$ ) της επιφάνειας του κolloειδούς μέσου, εξισορροπείται από το φορτίο του διαλύματος. Το φορτίο, όμως, του διαλύματος προκύπτει από το φορτίο του στρώματος Stern ( $\sigma_1$ ) και του στρώματος διάχυσης ( $\sigma_2$ ), επομένως:

$$\sigma = -(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (4.6)$$

Το φορτίο στο στρώμα Stern δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma_1 = \left( \frac{N_i Z e}{1 + (N_A w / M n) \exp[-(Z e \psi_\delta + \phi) / k T]} \right) \quad (4.7)$$

Όπου

$N_i$ : ο αριθμός των διαθέσιμων προς προσρόφηση θέσεων ανά  $m^2$

$M$ : το μοριακό βάρος του διαλύτη (g/mol)

$w$ : η πυκνότητα του διαλύτη ( $kg/m^3$ )

$n$ : η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη σε ιόντα ανά  $m^3$

$\psi_\delta$ : το δυναμικό στο όριο μεταξύ του στρώματος Stern και του στρώματος διάχυσης (Volts)

$\phi$ : η δυνατότητα ειδικής προσρόφησης στο στρώμα Stern (Joules)

Το φορτίο στο στρώμα διάχυσης δίνεται σύμφωνα με τη θεωρία των Gouy-Chapman, μόνο που αναφέρεται στο δυναμικό του στρώματος Stern και όχι στο δυναμικό της επιφάνειας:

$$\sigma_2 = \left( \frac{2n\epsilon kT}{\pi} \right)^{1/2} \sinh \left( \frac{Ze\psi_\delta}{2kT} \right) \quad (4.8)$$

Κατά τον τρόπο αυτό, το πρότυπο του Stern θεωρεί ότι η μικρότερη απόσταση των ετερόσημων προς την επιφάνεια ιόντων περιορίζεται από το μέγεθος του ιόντος (Ιωάννου, 2001).

#### 4.3.2.3 Ιστορική αναδρομή

Εξαιτίας των εγγενών ατελειών που εμφανίζουν τα μοντέλα Gouy-Chapman και Stern, για την περιγραφή της συγκράτησης των ιόντων στις επιφάνειες των εδαφών και ιζημάτων αναπτύχθηκαν μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης (Ιωάννου, 2001).

Οι πρώτες προσπάθειες ανάπτυξης μοντέλων για την περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης μέσω της επιφανειακής συμπλοκοποίησης οδήγησαν στη δημιουργία μοντέλων προσρόφησης που ενσωματώνουν τα βασικά χαρακτηριστικά της θεωρίας της Ηλεκτρικής Διπλής- Στιβάδας (Electric Double-Layer, EDL), ενώ παράλληλα δίνουν έμφαση στις χημικές αντιδράσεις των προσροφημένων ιόντων με τις ενεργές ομάδες της επιφανείας.

Σύμφωνα με τη θεωρία του μοντέλου της επιφανειακής συμπλοκοποίησης ή μεταμοντέλου, τα προσροφημένα ιόντα αντιδρούν χημικά με συγκεκριμένες ομάδες υδροξυλίων στην επιφάνεια, αφού πρώτα έχουν διέλθει από το ηλεκτρικό πεδίο διπλής στιβάδας της επιφανείας. Το ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο μπορεί να είναι θετικό ή αρνητικό πηγάζει από τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια.

Οι αντιδράσεις με τις ομάδες των υδροξυλίων στην επιφάνεια θεωρούνται ανάλογες με το σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων και περιγράφονται από εξισώσεις ισοζύγιων μάζας. Εντούτοις, οι αντίστοιχες σταθερές ισορροπίας, δεν είναι στην

πραγματικότητα σταθερές. Αυτό που διαχωρίζει τις αντιδράσεις επιφανείας από τους διαλύτες είναι η μεταβαλλόμενη ηλεκτροστατική ενέργεια αλληλεπίδρασης που προέρχεται από το μεταβαλλόμενο φορτίο στην επιφάνεια. Αυτές οι ηλεκτροστατικές επιδράσεις λαμβάνονται υπόψη με την εφαρμογή ενός συντελεστή διόρθωσης στις σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων της επιφανειακής συμπλοκοποίησης, που πηγάζουν από το EDL.

Μια διαφορετική θεωρία αναπτύχθηκε, αργότερα από τους Kurbatov et. al. (1951). Θεώρησαν ότι η προσρόφηση είναι το αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων σε μεμονωμένες θέσεις στην επιφάνεια και έγραψαν εξισώσεις ισοζυγίων μάζας για να περιγράψουν αυτές τις αντιδράσεις. Η χρήση των εξισώσεων ισορροπίας μάζας ήταν ένα σημαντικό βήμα προς τη σημερινή μορφή της προσέγγισης της επιφανειακής συμπλοκοποίησης.

Η αποσαφήνιση της προέλευσης και της σημασίας του επιφανειακού φορτίου των οξειδίων ήταν το επόμενο σημαντικό βήμα στην ανάπτυξη της μοντελοποίησης της επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Οι Parks και DeBruyn (1962) πραγματοποιώντας πειράματα προσρόφησης με τον  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematite) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το επιφανειακό φορτίο στα οξείδια αναπτύσσεται ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων των OH-ομάδων της επιφανείας. Υπέθεσαν την ύπαρξη μιας μοναδικής ομάδας υδροξυλίων στον  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , που συμβολίστηκε ως  $\equiv\text{FeOH}^\circ$  και υπέθεσαν ότι αυτή η ομάδα είναι επαμφοτερίζουσα: μπορεί να προσλάβει ένα πρωτόνιο για να αποκτήσει ένα τελικό θετικό φορτίο ( $\equiv\text{FeOH}_2^+$ ), ή να χάσει ένα πρωτόνιο και να φορτισθεί αρνητικά ( $\equiv\text{FeO}^-$ ). Με αυτές τις υποθέσεις οι Parks και DeBruyn έγραψαν εξισώσεις ισοζυγίων μάζας για να περιγράψουν τις αντιδράσεις στην επιφάνεια που είναι υπεύθυνες για τις ιδιότητες οξέος-βάσεως των αιωρημάτων του  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Συμπεριέλαβαν, επίσης, και συντελεστές ενεργότητας για τα χημικά είδη της επιφανείας για να λάβουν υπόψη την απόκλιση από τις ιδανικές συνθήκες. Σε επόμενες μελέτες τους οι Parks και DeBruyn εφάρμοσαν το ίδιο μοντέλο και για την εξήγηση της συμπεριφοράς βάσης-οξέος και άλλων οξειδίων.

Μετά τις δημοσιεύσεις αυτών των εργασιών, έχει προταθεί ένας μεγάλος αριθμός διαφορετικών μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης, που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το φυσικό μοντέλο που έχει χρησιμοποιηθεί για τη διεπιφάνεια, το οποίο καθορίζει τα είδη των αντιδράσεων επιφανείας που λαμβάνονται υπόψη καθώς και τον κουλομπικό (coulombic) συντελεστή διόρθωσης. Τα πρώτα μοντέλα που προτάθηκαν ήταν απλά μοντέλα διπλής στοιβάδας, στα οποία όλα τα προσροφούμενα είδη θεωρήθηκε ότι αποτελούν τμήμα της στερεής επιφάνειας (πρώτη στοιβάδα), των οποίων το παραγόμενο επιφανειακό φορτίο εξισορροπείται από μια γειτονική στιβάδα διάχυσης στο διάλυμα. Η δεύτερη αυτή στοιβάδα περιλαμβάνει ιόντα αντίθετου φορτίου από αυτό της επιφάνειας (counterions) (Dzombak & Morel, 1990).

#### 4.3.2.4 Μοντέλα Σταθερής Χωρητικότητας και Τριπλής Στιβάδας

Πέντε κοινά μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης είναι: το μοντέλο σταθερής χωρητικότητας (Constant Capacitance Model, CCM) (Stumm et al., 1980), το μοντέλο τριπλής στιβάδας (Triple Layer Model, TLM) (Davis et al., 1978), το μοντέλο μεταβλητού φορτίου του Stern, το μοντέλο μεταβλητού δυναμικού επιφάνειας (variable-surface potential model) (Bowden et al., 1980), το γενικευμένο μοντέλο διπλής στιβάδας (generalized double layer model) (Dzombak and Morel, 1990) και το one-pK model (van Riemsdijk et al., 1986). Όλα αυτά τα μοντέλα περιέχουν τις εξής ρυθμιζόμενες παραμέτρους: (1) τις σταθερές επιφανειακής συμπλοκοποίησης,  $K_i$ , (2) την πυκνότητα χωρητικότητας για το  $i_{\text{οστο}}$  επιφανειακό επίπεδο,  $C$ , και (3) τον ολικό αριθμό των ενεργών υδροξυλικών ομάδων,  $[\text{SOH}]$ . Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μοντέλα είναι τα CCM και TLM (Suarez & Goldberg, 1994).

##### ▪ 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 επιφάνειας (moles φορτίου/L) και του δυναμικού επιφάνειας είναι:

$$\sigma = \frac{CS\alpha}{F} \psi \quad (4.9)$$

όπου

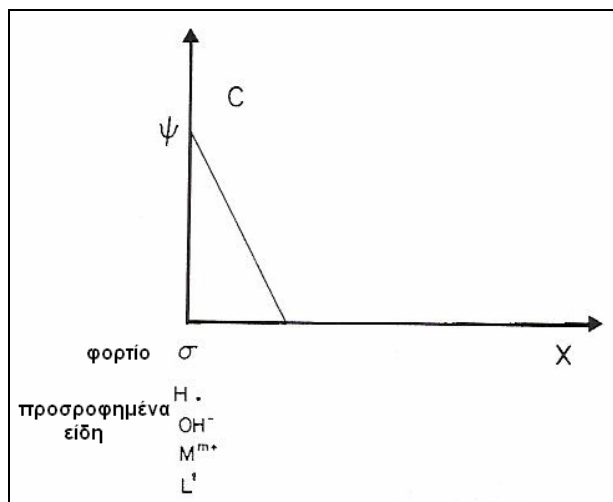
C: η πυκνότητα χωρητικής ικανότητας της επιφάνειας ( $\text{Fm}^{-2}$ )

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

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

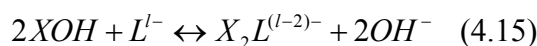
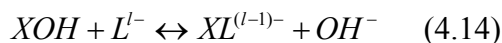
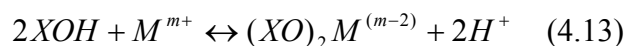
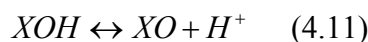
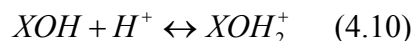
F: η σταθερά του Faraday ( $\text{Cmol}^{-1}$ )

Ένα διάγραμμα της διεπιφάνειας επιφάνειας-διαλύματος για το CCM, φαίνεται στο Σχήμα-4.4.



Σχήμα 4.4-Δομή της διεπιφάνειας επιφάνειας στερεού/αιωρήματος για το CCM. [Πηγή: (Suarez & Goldberg, 1994)]

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:

$$K_+(\text{int}) = \frac{[XOH_2^+]}{[XOH][H^+]} \exp[F\psi_0 / RT] \quad (4.16)$$

$$K_-(\text{int}) = \frac{[XO^-][H^+]}{[XOH]} \exp[-F\psi_0 / RT] \quad (4.17)$$

$$K_M^1(\text{int}) = \frac{[XOM^{(m-1)}][H^+]}{[XOH][M^{m+}]} \exp[(m-1)F\psi_0 / RT] \quad (4.18)$$

$$K_M^2(\text{int}) = \frac{[(XO)_2M^{(m-2)}][H^+]^2}{[XOH]^2[M^{m+}]} \exp[(m-2)F\psi_0 / RT] \quad (4.19)$$



$$K_L^1(\text{int}) = \frac{[X L^{(l-1)-}][OH^-]}{[XOH][L^{l-}]} \exp[-(l-1)F\psi_0 / RT] \quad (4.20)$$

$$K_L^2(\text{int}) = \frac{[X_2 L^{(l-2)-}][OH^-]^2}{[XOH]^2[L^{l-}]} \exp[-(l-2)F\psi_0 / RT] \quad (4.21)$$

όπου R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), T: η απόλυτη θερμοκρασία (K) και οι αγκύλες αντιπροσωπεύουν συγκεντρώσεις ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

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

$$[XOH] = [XOH] + [XOH_2^+] + [XO^-] + [XOM^{(m-1)}] + 2[(XO)_2M^{(m-2)}] + [XL^{(l-1)-}] + 2[X_2L^{(l-2)-}] \quad (4.22)$$

Η έκφραση για την ισορροπία του φορτίου είναι:

$$\sigma_0 = [XOH_2^+] - [XO^-] + (m-1)[XOM^{(m-1)}] + (m-2)[(XO)_2M^{(m-2)}] - (l-1)[XL^{(l-1)-}] - (l-2)[X_2L^{(l-2)-}] \quad (4.23) \text{ (Goldberg, 1995)}$$

Οι εφαρμογές σε φυσικά συστήματα είναι πολύπλοκες εξαιτίας της απαίτησης για σταθερή ιοντική ισχύ (Suarez & Goldberg, 1994).

#### ▪ Μοντέλο Τριπλής Στιβάδας, TLM

Το TLM της διεπιφάνειας οξειδίων-διαλύματος αναπτύχθηκε ως μια επέκταση του μοντέλου θέσεων δέσμευσης (site binding model) και τροποποιήθηκε για να συμπεριλάβει την συμπλοκοποίηση επιφανείας εσωτερικής σφαίρας. Το TLM βασίζεται στις ακόλουθες παραδοχές:

- (α) τα πρωτόνια και τα ιόντα υδροξυλίου σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας,
- (β) οι αντιδράσεις προσρόφησης ιόντων σχηματίζουν σύμπλοκα επιφανείας είτε εξωτερικής είτε εσωτερικής σφαίρας,
- (γ) σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας σχηματίζονται με τα ιόντα του ηλεκτρολύτη (background electrolyte),
- (δ) τρεις στιβάδες φορτίου αντιπροσωπεύουν την επιφάνεια και
- (ε) οι σχέσεις μεταξύ επιφανειακού φορτίου και δυναμικού επιφάνειας είναι (Goldberg, 1995)

$$T\sigma_0 = C_1 (\psi_0 - \psi_\beta) \quad (4.24)$$

$$T\sigma_\beta = C_1 (\psi_\beta - \psi_0) + C_2 (\psi_\beta - \psi_d) \quad (4.25)$$

$$T\sigma_d = C_2 (\psi_d - \psi_\beta) \quad (4.26)$$

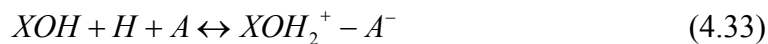
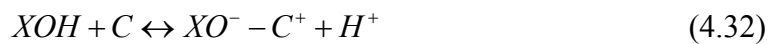
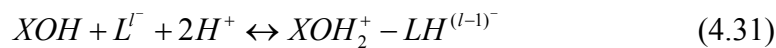
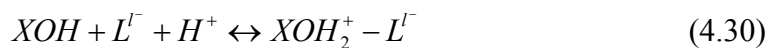
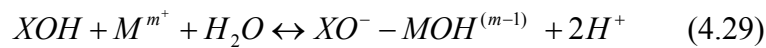
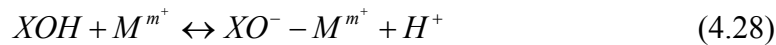
όπου  $T\sigma_0$ ,  $T\sigma_\beta$  και  $T\sigma_d$ : το ολικό φορτίο που σχετίζεται με τις τρεις στιβάδες 0, β και d,  $C_1$  και  $C_2$ : η χωρητικότητα μεταξύ των στιβάδων 0 και β και β και d, αντίστοιχα

και  $\psi_0$ ,  $\psi_\beta$  και  $\psi_d$ : το δυναμικό στις στιβάδες 0,  $\beta$  και  $d$  αντίστοιχα. Η εξίσωση (4.26) μπορεί να τροποποιηθεί με την εξίσωση Gouy – Chapman:

$$\sigma_d = - (8RTI \epsilon_0 \epsilon)^{1/2} \sinh(F\psi_d / 2RT) \quad (4.27)$$

όπου  $\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $\epsilon$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του νερού,  $R$ : η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8,314 J/K-mol),  $T$ : η απόλυτη θερμοκρασία (K),  $I$ : η ιοντική ισχύς (mol/L) και  $F$ : η σταθερά του Faraday (96487 C/mol) (Schecher & McAvoy, 2003).

Οι εξισώσεις για τις αντιδράσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης εσωτερικής σφαίρας είναι οι ίδιες με εκείνες του CCM (εξισώσεις (4.10)-(4.15)). Οι εξισώσεις για τις αντιδράσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης εξωτερικής σφαίρας είναι:



όπου  $C^+$  είναι το κατιόν και  $A^-$  το ανιόν του ηλεκτρολύτη.

Τα σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας έχουν συμβολισθεί με ενδιάμεσες παύλες ώστε να ξεχωρίζουν από τα σύμπλοκα επιφανείας εσωτερικής σφαίρας.

Οι σταθερές της ισορροπίας για την επιφανειακή συμπλοκοποίηση εσωτερικής σφαίρας είναι οι ίδιες με αυτές του CCM (εξισώσεις (4.16)-(4.21)). Οι σταθερές ισορροπίας για την επιφανειακή συμπλοκοποίηση εξωτερικής σφαίρας είναι:

$$K_M^1(\text{int}) = \frac{[XO^- - M^{m+}][H^+]}{[XOH][M^{m+}]} \exp[F(m\psi_\beta - \psi_0) / RT] \quad (4.34)$$

$$K_M^2(\text{int}) = \frac{[XO^- - MOH^{(m-1)}][H^+]^2}{[XOH][M^{m+}]} \exp\{F[(m-1)\psi_\beta - \psi_0] / RT\} \quad (4.35)$$

$$K_L^1(\text{int}) = \frac{[XOH_2^+ - L^-]}{[XOH][H^+][L^-]} \exp[F(\psi_0 - l\psi_\beta) / RT] \quad (4.36)$$

$$K_L^2(\text{int}) = \frac{[XOH_2^+ - LH^{(l-1)-}]}{[XOH][H^+]^2[L^-]} \exp\{F[\psi_0 - (l-1)\psi_\beta] / RT\} \quad (4.37)$$

$$K_{C^+}(\text{int}) = \frac{[XO^- - C^+][H^+]}{[XOH][C^+]} \exp[F(\psi_\beta - \psi_0) / RT] \quad (4.38)$$

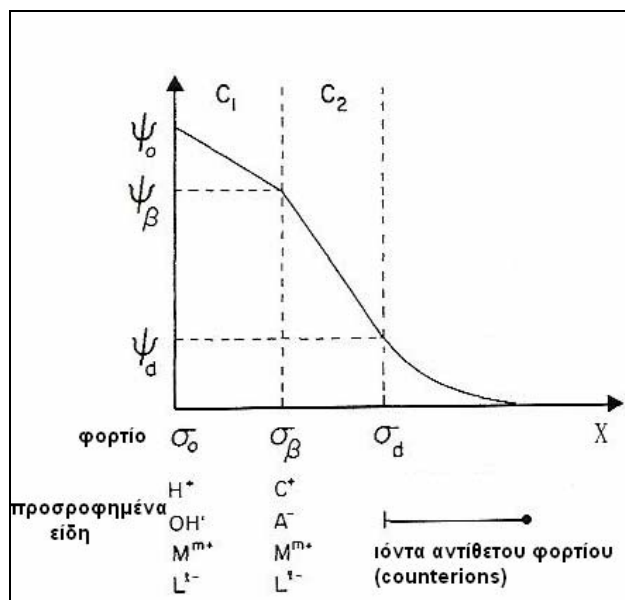
$$K_{A^-}(\text{int}) = \frac{[XOH_2^+ - A^-][H^+]}{[XOH][H^+][A^-]} \exp[F(\psi_0 - \psi_\beta) / RT] \quad (4.39)$$

Η έκφραση της ισορροπίας της μάζας για την ενεργή μονάδα XOH της επιφάνειας είναι:

$$[XOH]_T = [XOH] + [XOH_2^+] + [XO^-] + [XOM^{(m-1)}] + 2[(XO)_2M^{(m-2)}] + [XL^{(l-1)}] + 2[X_2L^{(l-2)}] + [XO^- - M^{m+}] + [XO^- MOH^{(m-1)}] + [XOH_2^+ - L^{l-}] + [XOH_2^+ - LH^{(l-1)}] + [XO^- - C^+] + [XOH_2^+ - A^-] \quad (4.40)$$

$$\text{Η εξίσωση της ισορροπίας του φορτίου είναι } \sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (4.41)$$

Ένα διάγραμμα της διεπιφάνειας επιφάνειας-διαλύματος για το TLM φαίνεται στο Σχήμα-4.5



Σχήμα 4.5-Δομή της διεπιφάνειας επιφάνειας στερεού/αιωρήματος για το TLM. [Πηγή: Goldberg, 1995]

Τα μοντέλα CCM και TLM περιλαμβάνουν τουλάχιστον έναν κυκλομικό συντελεστή διόρθωσης για την επίδραση του επιφανειακού φορτίου στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Αυτοί οι συντελεστές διόρθωσης παίρνουν τη μορφή του όρου του ηλεκτροστατικού δυναμικού,  $e^{-F\psi_i/RT}$ , όπου  $\psi_i$  είναι το δυναμικό της επιφάνειας στην  $i$ -οστή επιφανειακή στιβάδα που περιέχεται στην έκφραση των σταθερών της επιφανειακής συμπλοκοποίησης (Goldberg, 1995).

Παρόλο που έχουν αναπτυχθεί αρκετές διαφοροποιήσεις πάνω στη βασική προσέγγιση της επιφανειακής συμπλοκοποίησης, οι θεμελιώδεις έννοιες πάνω στις οποίες στηρίζονται όλα τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης παραμένουν αμετάβλητες:

- Η προσρόφηση στα οξείδια λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες θέσεις σύνταξης.
- Οι αντιδράσεις προσρόφησης στα οξείδια μπορούν να περιγραφούν ποσοτικά μέσω εξισώσεων της αρχής διατήρησης της μάζας.
- Το επιφανειακό φορτίο προέρχεται από τις αντιδράσεις προσρόφησης καθαυτές.
- Η επίδραση του επιφανειακού φορτίου στην προσρόφηση μπορεί να ληφθεί υπόψη με την υιοθέτηση ενός συντελεστή διόρθωσης στις σταθερές της αρχής διατήρησης της μάζας των επιφανειακών αντιδράσεων, ο οποίος προέρχεται από τη θεωρία του EDL.

Τα γεωμετρικά μοντέλα για τη διεπιφάνεια που χρησιμοποιούνται μπορεί να διαφέρουν το ένα από το άλλο, αλλά τελικά όλα τα μοντέλα απλοποιούνται σε μια ομάδα εξισώσεων που ικανοποιούνται ταυτόχρονα και οι οποίες λύνονται αριθμητικά. Αυτές οι εξισώσεις περιλαμβάνουν: (1) εξισώσεις αρχής διατήρησης της μάζας για όλες τις πιθανές επιφανειακές αντιδράσεις, (2) μια εξίσωση ισορροπίας των γραμμομορίων για τις θέσεις στην επιφάνεια (για κάθε διαφορετικό τύπο θέσεων, μια εξίσωση ισορροπίας των γραμμομορίων για κάθε τύπο), (3) μια εξίσωση για τον υπολογισμό του επιφανειακού φορτίου και (4) μια ομάδα εξισώσεων που αντιπροσωπεύουν τους περιορισμούς που επιβάλλονται από το μοντέλο, ώστε να συμβαδίζει με τη δομή του EDL (Dzombak & Morel, 1990).

#### **4.3.2.5 Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης σε υπολογιστικά μοντέλα χημικής ισορροπίας**

Τα μοντέλα προσρόφησης έχουν ενσωματωθεί σε διάφορα μοντέλα χημικής ταυτοποίησης των ειδών. Το υπολογιστικό πρόγραμμα MINTEQ (Felmy et al., 1984) συνδυάζει τη θερμοδυναμική βάση δεδομένων του WATEQ3 (Ball et al., 1981) στο μαθηματικό πλαίσιο του υπολογιστικού προγράμματος MINEQL (Westall et al., 1976) και περιλαμβάνει μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Το πρόγραμμα MINTEQA1 (Brown and Allison, 1987) περιέχει τις εξισώσεις Freundlich και Langmuir, το CCM και το TLM. Στο μοντέλο MINTEQA2 (Allison et al., 1990) έχει συμπεριληφθεί και το μοντέλο διάχυτης στιβάδας (Diffuse Layer Model, DLM). Το πρόγραμμα χημικής ταυτοποίησης ειδών SOILCHEM (Sposito and Coves, 1988), περιέχει το CCM. Τα υπολογιστικά προγράμματα HYDRAQL (Papelis et al., 1988), MICROQL (Westall, 1979) και FITEQL (Westall, 1982) περιέχουν το CCM, το DLM, το μοντέλο Stem, καθώς και το TLM (Suarez & Goldberg, 1994).

Οι Morel et al. (1981) και Westall et al. (1980) έχουν δείξει ότι οποιοδήποτε από τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης μπορεί να ενσωματωθεί σε υπολογιστικά μοντέλα χημικής ισορροπίας. Συγκεκριμένα, η προτίμηση που έχει δοθεί στο μοντέλο τριπλής στοιβάδας, οφείλεται εν μέρει στη διαθεσιμότητα εύχρηστων υπολογιστικών προγραμμάτων (Dzombak & Morel, 1990).

#### **4.3.2.6 Περιορισμοί στην εφαρμογή των μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης σε εδαφικά συστήματα**

Όλα τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης περιέχουν την παραδοχή ότι η προσρόφηση των ιόντων λαμβάνει χώρα σε ένα ή το πολύ σε δυο σειρές ομογενών ενεργών ομάδων στην επιφάνεια. Αντίθετα, είναι γνωστό ότι τα εδάφη είναι πολύπλοκα μίγματα που περιέχουν μια ποικιλία ενεργών ομάδων. Υπάρχουν πειραματικές ενδείξεις ότι ακόμη και η επιφάνεια των οξειδίων των ορυκτών περιέχει περισσότερες από μια σειρές ενεργών ομάδων επιφανείας. Επομένως, οι σταθερές της επιφανειακής συμπλοκοποίησης που καθορίζονται από τα μοντέλα ακόμη και για αμιγή ορυκτά αντιπροσωπεύουν μέσες τιμές για όλες τις σειρές των ενεργών ομάδων της επιφανείας.

Η εφαρμογή των μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης για την περιγραφή των αντιδράσεων στην επιφάνεια των εδαφών είναι σχετικά περιορισμένη. Το CCM έχει χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης φωσφορικών (Goldberg and Sposito, 1984b), βορικών (Goldberg and Glaubig, 1986), αρσενικών (Goldberg and Glaubig, 1988) και σεληνιϊκών (Sposito et al., 1988) ιόντων σε εδάφη. Το μοντέλο DLM δεν έχει χρησιμοποιηθεί προς το παρόν σε εδαφικά υλικά. Το TLM έχει χρησιμοποιηθεί σε δεδομένα πειραμάτων τιτλοδότησης και προσρόφησης του ηλεκτρολύτη σε εδάφη (Charlet and Sposito, 1987). Το TLM έχει, επίσης, χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης Ca, Mg και θεικών (Charlet and Sposito, 1987) και χρωμικών (Zachara et al., 1989) ιόντων στο έδαφος (Goldberg, 1995).

#### **4.4. Μοντέλα συµμεταφοράς**

Για να πραγματοποιηθεί μια πιο ρεαλιστική αναπαράσταση των φυσικών συστημάτων είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη η ροή του νερού και οι χωρικές διαφοροποιήσεις στις χημικές και ορυκτολογικές ιδιότητες του εδάφους. Έχουν αναπτυχθεί κάποια μοντέλα που χρησιμοποιούν αυτήν την προσέγγιση, τα οποία είναι χρήσιμα για τα εδαφικά συστήματα (Suarez & Goldberg, 1994).

##### **4.4.1 Μονοπάτι της αντίδρασης**

Τα μοντέλα των σταδίων της αντίδρασης (reaction path models) παρέχουν μια πιο ρεαλιστική αναπαράσταση των χημικών αντιδράσεων στα εδάφη από τα μοντέλα

ισορροπίας batch. Τα μοντέλα αυτά δεν έχουν χρησιμοποιηθεί προς το παρόν εκτενώς, αλλά παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα. Προσομοιώσεις έχουν πραγματοποιηθεί τόσο σε υδροχημικές και γεωχημικές μελέτες για την εκτίμηση της εξέλιξης των υπογείων νερών κατά μήκος του υδροφορέα, όπως επίσης και για τον υπολογισμό της σύστασης του νερού και την ποσοτικοποίηση των οριακών συνθηκών για συγκεκριμένες μετατροπές πετρωμάτων. Ανάμεσα στα διαθέσιμα μοντέλα είναι τα PHREEQE (Parkhurst et al., 1980) και το NETPATH (Plummer et al., 1991). Τα μοντέλα αυτά περιλαμβάνουν σχέσεις ισορροπίας της μάζας τόσο για το αιώρημα όσο και για τις στερεές φάσεις, επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσομοίωση των διεργασιών αποσάθρωσης των εδαφών (Suarez & Goldberg, 1994).

#### 4.4.2 Συμμεταφορά πολλών συστατικών

##### 4.4.2.1 Κορεσμένη και/ή Σταθερή Ροή Νερού

Το μοντέλο των Jury et al. (1978) συνδυάζει τη ροή του νερού σε σταθερές συνθήκες με ένα μοντέλο χημικής ισορροπίας. Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη τη χημεία των ιόντων, την ανταλλαγή των ιόντων και την πιθανότητα διαλυτοποίησης ή καθίζησης ασβεστίτη ή θεικού ασβεστίου που βρίσκονται σε ισορροπία με το διάλυμα. Η πρόσληψη νερού υπολογίζεται από τον καθορισμό του κλάσματος έκπλυσης και από την κατανομή της πρόσληψης νερού σε διάφορα βάθη στη ριζική ζώνη. Άλλα μοντέλα αυτής της κατηγορίας είναι το CALDEP (Marion et al., 1985) και το μοντέλο των Schulz and Reardon (1983).

Άλλα πιο γενικευμένα μοντέλα είναι τα HYDROGEOCHEM (Yeh and Tripathi, 1989), DYNAMIX (Liu and Narasimhan, 1989), FASTCHEM (Hostetler and Erikson, 1989) και το HM-1D (Shen and Nikolaidis, 1997). Το μοντέλο HYDROGEOCHEM έχει το επιπλέον πλεονέκτημα ότι υπάρχει δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί και για ακόρεστη ροή νερού, τρέχοντας κάποιο ξεχωριστό πρόγραμμα ροής νερού και εισάγοντας στη συνέχεια τα αποτελέσματα στο HYDROGEOCHEM. Αυτά τα γενικευμένα μοντέλα είναι ευέλικτα και έχουν την ικανότητα να διαχειρίζονται διαφορετικά χημικά περιβάλλοντα, αλλά απαιτούν από το χρήστη την εισαγωγή των χημικών ειδών, των στερεών και των θερμοδυναμικών σταθερών για τις επιμέρους αντιδράσεις. Όλα τα μοντέλα απαιτούν την εισαγωγή του pH ή του  $p\text{CO}_2$ . Αυτό εμποδίζει τη χρήση τους για μακροχρόνιες προσομοιώσεις, όπου αυτές οι παράμετροι μπορεί να μεταβάλλονται (Suarez & Goldberg, 1994).

##### 4.4.2.2 Ακόρεστη Ροή Νερού

Έχουν, επίσης, αναπτυχθεί και κάποια μοντέλα ακόρεστης ροής του νερού για εδαφικά περιβάλλοντα γενικά, αλλά με προσανατολισμό, κυρίως, προς τα εδάφη με

γεωργικές καλλιέργειες. Ανάμεσα στα μοντέλα με σταθερό pH είναι τα SALT-FLOW (Robbins et al., 1980), LEACHM I (Wagenet & Hutson, 1987), NTRM (Schaffer & Larson, 1987) και SOWACH (Dudley & Hanks, 1991). Αυτά τα μοντέλα είναι χρήσιμα για την προσομοίωση συστημάτων σε μικρές και μέσες χρονικές περιόδους, όπου το pH παραμένει σταθερό ή όπου οι παροδικές αλλαγές σε αυτό μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες (Suarez & Goldberg, 1994).

#### **4.4.2.3 Μοντέλα χημικής κινητικής**

Το μοντέλο UNSATCHEM (Suarez & Simunek, 1992) συνδυάζει το πρόγραμμα SOILCO<sub>2</sub> (Suarez & Simunek, 1993), με ένα πρόγραμμα ακόρεστης ροής νερού που περιλαμβάνει τη βασική ιοντική χημεία. Το μοντέλο αυτό διαφέρει από τα άλλα μοντέλα προσομοίωσης των εδαφών, στο ότι το περιεχόμενο CO υπολογίζεται βάσει περιβαλλοντικών παραγόντων (εισροή νερού, θερμοκρασία και ιδιότητες του εδάφους) και δεν αποτελεί απλή τιμή εισόδου. Η πρόβλεψη για το pH γίνεται από τη συνεισφορά του CO στη χημική ρουτίνα, απαιτώντας μόνο την εισαγωγή της σύστασης του ιοντικού διαλύματος (βροχής ή άρδευσης). Το μοντέλο περιλαμβάνει μια ρουτίνα χημικών ειδών και αντιδράσεις με τα ορυκτά και ανταλλαγής κατιόντων. Η χρήση κινητικών εκφράσεων στο UNSATCHEM για τη διαλυτοποίηση/καθίζηση του ασβεστίτη και τη διαλυτοποίηση του δολομίτη, επιτρέπει την ανάπτυξη πιο ρεαλιστικών απεικονίσεων των εδαφικών συνθηκών.

Για τη ρεαλιστική απεικόνιση της χημικής αποσάθρωσης απαιτείται όχι μόνο γνώση της υπάρχουσας ορυκτολογίας και της ειδικής επιφάνειας, αλλά και της θερμοκρασίας, της εισροής νερού, της εξατμισοδιαπνοής, των υδραυλικών ιδιοτήτων, της βιολογικής παραγωγής καθώς και της επίδρασής της στη διαλυτοποίηση των υποκαταστατών, και στη συγκέντρωση του εδαφικού CO. Προς το παρόν, οι βιολογικοί παράγοντες δε λαμβάνονται υπόψη στα περισσότερα υπάρχοντα μοντέλα. Επιπλέον, τα μοντέλα πρόβλεψης χρειάζεται να ενσωματώσουν ρυθμούς αντίδρασης για τις περισσότερες διεργασίες, αντί να χρησιμοποιούν την παραδοχή της χημικής ισορροπίας (Suarez & Goldberg, 1994).

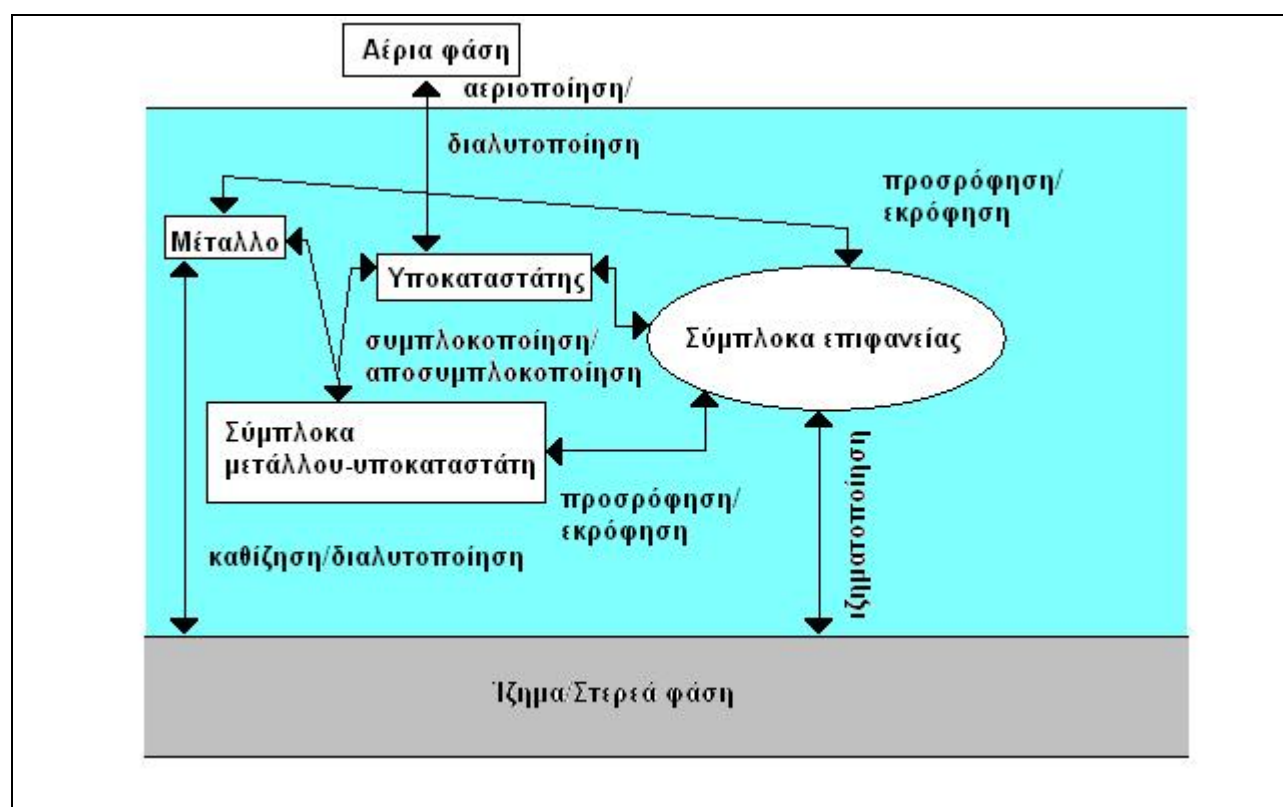
#### **4.4.2.4 Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης σε υπολογιστικά μοντέλα συμμεταφοράς**

Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης δεν έχουν ενσωματωθεί ευρέως σε μοντέλα συμμεταφοράς. Το υπολογιστικό πρόγραμμα TRANQL (Cederberg et al., 1985) και το πρόγραμμα των Jennings et al. (1982) έχουν συμπεριλάβει το CCM, ενώ και το HYDROGEOCHEM περιλαμβάνει το TLM (Suarez & Goldberg, 1994). Τέλος, το υπολογιστικό μοντέλο HM-1D (Nikolaidis & Shen, 1997) περιλαμβάνει το TLM, καθώς και το μοντέλο Langmuir.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5- Μοντέλο χημικής ισορροπίας MINEQL+

### 5.1 Εισαγωγή

Η χημεία του νερού είναι πολύπλοκη. Τα χημικά συστατικά που διαλύονται στο νερό μπορεί να δημιουργήσουν χημικά σύμπλοκα, να καθιζάνουν ως στερεή φάση, να αεριοποιηθούν και να διαφύγουν από το σύστημα, ή να προσροφηθούν στην επιφάνεια των σωματιδίων. Όλα αυτά τα διαφορετικά μονοπάτια αντιδράσεων επηρεάζονται και επηρεάζουν τις παραμέτρους της ποιότητας του νερού, όπως είναι το pH, η αλκαλικότητα και η ιοντική ισχύς. Η προσέγγιση του συστήματος μέσω της χημικής ισορροπίας προσφέρει μια μέθοδο για την κατανόηση αυτών των χημικών αλληλεπιδράσεων, με έναν ενοποιημένο και ευθύ τρόπο.



Σχήμα 5.1 -Διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα υδατικό σύστημα και επηρεάζουν την τύχη των χημικών συστατικών.

Έχουν αναπτυχθεί διάφορα υπολογιστικά μοντέλα, τα οποία μελετούν τη συμπεριφορά των χημικών συστατικών σε διαλύματα που βρίσκονται σε χημική ισορροπία (Κεφάλαιο 4) (Schecher & McAvoy, 2003). Αυτά τα μοντέλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εργαλεία για τη μελέτη της γεωχημείας του υπόγειου νερού, της υδατοτοξικότητας ή της μηχανικής των υδάτων και των υγρών αποβλήτων. Παρόλο που είναι υπολογιστικά προηγμένα, τα μοντέλα αυτά έχουν συνήθως ελλείψεις όσον αφορά στα θέματα της ανθρώπινης αλληλεπίδρασης και της διαχείρισης των



δεδομένων. Το MINEQL+ υπερτερεί σημαντικά από τις ήδη υπάρχουσες μεθόδους όσον αφορά στην εισαγωγή των δεδομένων, στην απεικόνιση του προβλήματος και στη διαχείριση των δεδομένων εξόδου. Ως ολοκληρωμένο περιβάλλον μοντελοποίησης της χημικής ισορροπίας, το MINEQL+ αντιπροσωπεύει μια νέα κατεύθυνση στην έρευνα της χημικής ισορροπίας βασιζόμενο σε μια στέρα υπολογιστική δομή, δίνοντας παράλληλα έμφαση στην ευκολία στη χρήση του μοντέλου (Schecher & McAvoy, 1992).

## **5.2 Διαδικασία επίλυσης του προβλήματος της χημικής ισορροπίας με το πρόγραμμα MINEQL+**

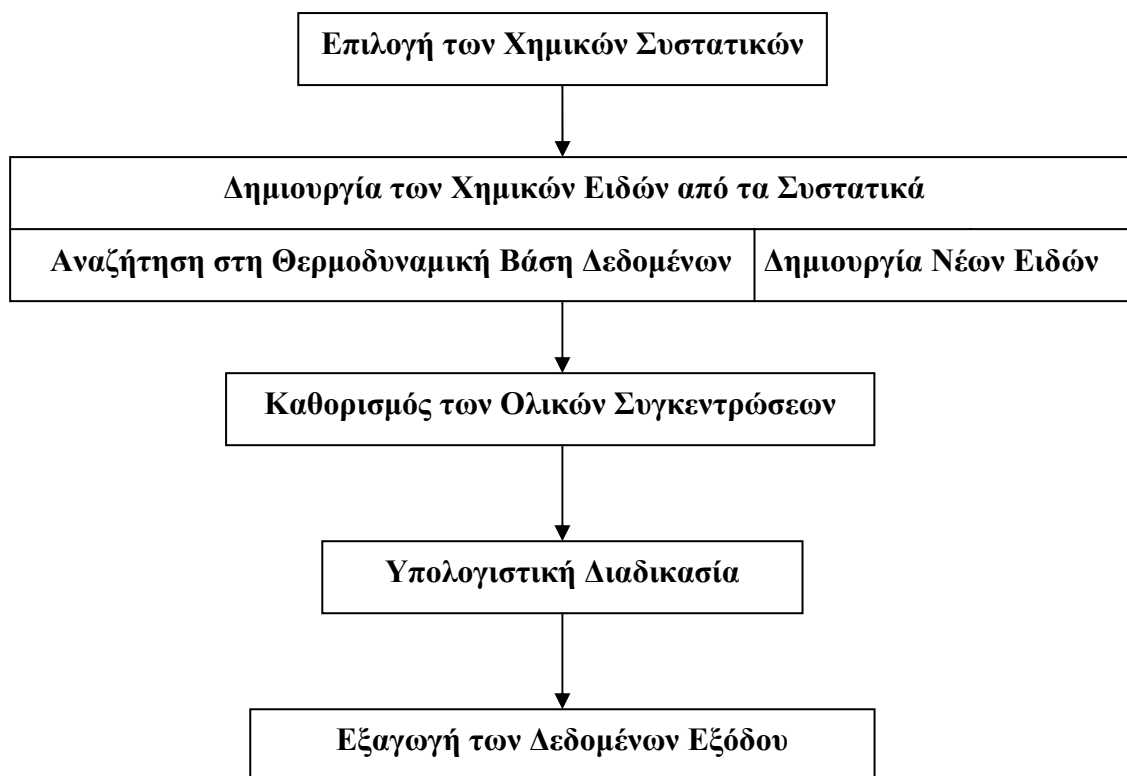
### **5.2.1 Γενικά**

Όλα τα προγράμματα χημικής ισορροπίας απαιτούν την απάντηση σε τρία ερωτήματα στο στάδιο της εισαγωγής των δεδομένων στο μοντέλο: (1) Ποια χημικά (ή συστατικά) υπάρχουν στο σύστημα, (2) Ποια είναι η ολική συγκέντρωση αυτών των χημικών (ή συστατικών) και (3) Πώς αντιδρούν ποιοτικά (π.χ., σχηματίζουν είδη); Ο στόχος των μοντέλων χημικής ισορροπίας είναι ο υπολογισμός της ποσοτικής κατανομής των χημικών ειδών στο σύστημα. Τα δυο πρώτα ερωτήματα πρέπει να απαντηθούν από το χρήστη, ενώ το τρίτο ερώτημα επιλύεται συνήθως μέσω αναζήτησης στη θερμοδυναμική βάση δεδομένων, η οποία είναι ενσωματωμένη στα περισσότερα προγράμματα (Schecher & McAvoy, 1992).

### **5.2.2 Στρατηγική επίλυσης**

Η διαδικασία της επίλυσης των προβλημάτων χημικής ισορροπίας στο MINEQL+ μπορεί να διασπαστεί σε πέντε επιμέρους βήματα (Σχήμα 5.2):

- (1) επιλογή των χημικών συστατικών που καθορίζουν το σύστημα.
- (2) δημιουργία των χημικών ειδών από αυτά τα συστατικά (αυτό το βήμα περιλαμβάνει τη σάρωση μιας βάσης δεδομένων θερμοδυναμικών σταθερών ή τη δημιουργία νέων ειδών).
- (3) καθορισμό της ολικής συγκέντρωσης του κάθε συστατικού χωριστά.
- (4) επίλυση των εξισώσεων (το βήμα αυτό μπορεί να περιλαμβάνει τον καθορισμό της ιοντικής ισχύος, της θερμοκρασίας ή των εναλλακτικών περιπτώσεων επιφανειακής συμπλοκοποίησης), και
- (5) εξαγωγής των δεδομένων εξόδου (αυτό το βήμα μπορεί να περιλαμβάνει τη δημιουργία γραφικών παραστάσεων, εξειδικευμένων αναφορών ή αποθήκευση των δεδομένων σε μορφή αρχείων για χρήση σε άλλα προγράμματα) (Schecher & McAvoy, 2003).

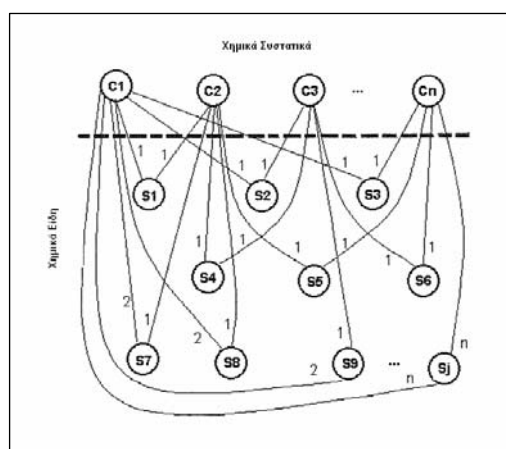


Σχήμα 5.2- Διαδικασία επίλυσης προβλημάτων χημικής ισορροπίας με απλό τρόπο [Πηγή: Schecher & McAvoy, 2003]

### 5.2.3 Καθορισμός του χημικού συστήματος

#### Χημικά συστατικά

Τα χημικά συστατικά είναι τα βασικά δομικά συστατικά του συστήματος. Αποτελούν τις χημικές οντότητες που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία όλων των αντιδράσεων που έχουν ορισθεί από το χρήστη. Οι αντιδράσεις καθορίζουν τα χημικά είδη που σχηματίζονται.



Σχήμα 5.3- Συνδυασμός των χημικών συστατικών για τη δημιουργία χημικών ειδών [Πηγή: Schecher & McAvoy, 2003]

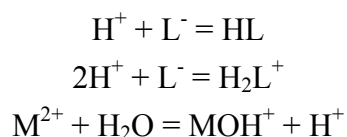
Συνήθως υπάρχουν περισσότερα είδη από συστατικά σε ένα σύστημα, αλλά δε μπορεί ποτέ να υπάρξουν περισσότερα συστατικά από είδη. Επίσης, τα συστατικά μπορεί να συνδυαστούν σε οποιαδήποτε αναλογία αριθμών: 1:0, 1:1, 2:1, κ.α. Επομένως, θεωρητικά υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ειδών που σχηματίζονται από έναν μικρό αριθμό συστατικών (Schecher & McAnoy, 2003).

### Tableau

Στο MINEQL+ το υπολογιστικό εργαλείο για την οργάνωση του συστήματος που προσομοιώνεται είναι το *tableau* των ειδών. Συνοπτικά, το tableau είναι ο πίνακας των στοιχειομετρικών συντελεστών, όπου η κάθε στήλη αναπαριστά ένα μοναδικό συστατικό και κάθε σειρά αντιπροσωπεύει ένα μοναδικό είδος. Αποτελεί, ουσιαστικά, έναν αποτελεσματικό τρόπο αναπαράστασης των χημικών αντιδράσεων σχηματισμού. Επιπροσθέτως, το tableau εμπεριέχει θερμοδυναμικά δεδομένα που συνδέονται με το κάθε μοναδικό είδος καθώς και τις ολικές συγκεντρώσεις που συνδέονται με το κάθε χημικό συστατικό.

Αναλυτικότερα, υπάρχουν τέσσερις περιοχές ενδιαφέροντος στο tableau. Στην αριστερή πλευρά, του tableau, υπάρχει η λίστα των χημικών ειδών. Στο μέσο του tableau είναι ο πίνακας των στοιχειομετρικών συντελεστών. Στη δεξιά πλευρά, υπάρχουν τα θερμοδυναμικά δεδομένα για το κάθε είδος. Τέλος, στο κάτω άκρο του tableau είναι οι ολικές συγκεντρώσεις του κάθε χημικού συστατικού.

Έστω, για παράδειγμα ότι σε ένα σύστημα πραγματοποιούνται οι εξής αντιδράσεις:



Το Tableau για αυτές τις αντιδράσεις είναι το εξής:

Είδη	H(+)	L(-)	M(2+)	LogK
HL	1	1		K1
H <sub>2</sub> L (+1)	2	1		K2
MOH (+1)	-1		1	K3
Ολική Συγκέντρωση (M) →	H <sub>T</sub>	L <sub>T</sub>	M <sub>T</sub>	

Στο MINEQL+ έχουν δηλωθεί 145 συστατικά ενώ υπάρχουν 55 ακόμη «μηδενικά» συστατικά, ώστε ο χρήστης να έχει τη δυνατότητα να εισάγει στο tableau κάποιο επιπλέον συστατικό, εφόσον αυτό δεν περιλαμβάνεται στη βάση δεδομένων του

μοντέλου. Για να δηλωθεί ένα καινούριο συστατικό, αρκεί να δηλωθεί το όνομά του και το ιοντικό του φορτίο.

Τα στοιχεία της θερμοδυναμικής βάσης δεδομένων του MINEQL+ προέρχονται από τη βάση δεδομένων του USEPA's MINTEQA2, το οποίο προήλθε από το πρόγραμμα USGS's WATEQ4F. Η βάση δεδομένων του MINTEQA2 επιλέχθηκε καθώς θεωρήθηκε ότι είναι η καλύτερη από τις διαθέσιμες βάσεις δεδομένων για τη μοντελοποίηση της χημικής ισορροπίας φυσικών συστημάτων (Schecher & McAnoy, 2003).

### *Χημικά είδη*

Υπάρχουν, γενικά, έξι κατηγορίες χημικών ειδών που μπορούν να σχηματιστούν στο MINEQL+. Αυτές οι κατηγορίες δημιουργήθηκαν βασιζόμενες στους εξής έξι τύπους χημικών ειδών που μπορεί να απαντώνται σε ένα σύστημα σε ισορροπία:

1. **Συστατικά:** μαθηματικά, αποτελούν τις ανεξάρτητες μεταβλητές στις εξισώσεις του ισοζυγίου μάζας (για ένα γραμμικό σύστημα). Αποτελούν μια ομάδα χημικών οντοτήτων που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία όλων των **ειδών** μέσω μιας χημικής αντίδρασης που περιλαμβάνει αυτές τις οντότητες. Επιπροσθέτως, κανένα άλλο συστατικό δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αντιπροσωπεύσει ένα συγκεκριμένο συστατικό, εκτός από το ίδιο. Η επιλογή των συστατικών είναι αυθαίρετη. Για παράδειγμα, σε ένα υδατικό σύστημα ανθρακικών, το συστατικό για τα ανθρακικά θα μπορούσε να είναι τα  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ή τα  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Παρόλα αυτά, μόλις γίνει η επιλογή του συστατικού, η απόφαση αυτή γίνεται σημείο αναφοράς για τον καθορισμό των θερμοδυναμικών σταθερών και αντιδράσεων. Για το MINEQL+ η επιλογή των συστατικών έχει προκαθορισθεί από τη θερμοδυναμική βάση δεδομένων.
2. **Είδη:** αποτελούν τις χημικές οντότητες που προκύπτουν από τις αντιδράσεις των συστατικών. Υπάρχουν δυο κατηγορίες ειδών: **τα διαλυτά είδη** και **τα στερεά**.
3. **Διαλυτά είδη:** περιλαμβάνουν όλα τα είδη που μπορεί να βρίσκονται στην υδατική φάση. Ένα διαλυτό είδος μπορεί να είναι ένα διαλυτό συστατικό ή ένα σύμπλοκο (π.χ., το προϊόν των χημικών αντιδράσεων των συστατικών). Για παράδειγμα, διαλυτά είδη μπορεί να είναι τα ελεύθερα ιόντα ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ), τα σύμπλοκα ( $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ ,  $\text{AlF}_2^+$ ) και οι χηλικές ενώσεις ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ). Η συγκέντρωση των διαλυτών ειδών ποικίλει και αποτελεί συνάρτηση των θερμοδυναμικών δεδομένων και της συγκέντρωσης των συστατικών που απαρτίζουν το συγκεκριμένο είδος.
4. **Στερεά:** είναι όλα τα είδη τα οποία έχουν μια σταθερή (fixed) ενεργότητα. Για κανονικές στερεές φάσεις (π.χ.  $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ ) η ενεργότητα ισούται με τη μονάδα. Αυτός ο ορισμός μπορεί να επεκταθεί και σε αέριες ενώσεις ή ακόμη και σε

έννοιες, όπως το pH και το  $p_e$ . Στο MINEQL+, δυο τύποι στερεών λαμβάνονται υπόψη: τα **διαλυμένα** και τα **καθιζάνοντα**.

5. **Διαλυμένα στερεά:** είναι στερεά τα οποία έχουν την τάση να καθιζάνουν όταν υπερβληθούν οι περιορισμοί διαλυτότητάς τους. Αυτά τα στερεά δε συνεισφέρουν στο συνολικό ισοζύγιο μάζας του προβλήματος.
6. **Καθιζάνοντα στερεά:** είναι στερεά με μια σταθερή ενεργότητα. Εάν οι περιορισμοί διαλυτότητας των καθιζάνοντων στερεών δεν ικανοποιούνται (π.χ., εάν το σύστημα είναι ακόρεστο), το στερεό μετατρέπεται σε διαλυμένο στερεό και απαλείφεται από τους υπολογισμούς.

Βάσει των παραπάνω, τα χημικά είδη που χρησιμοποιούνται στο MINEQL+ κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- **Χημικά είδη τύπου-1:** σε αυτήν την κατηγορία περιλαμβάνονται όλα τα διαλυτά είδη που αποτελούν τα συστατικά του συστήματος.
- **Χημικά είδη τύπου-2:** είναι τα υδατικά σύμπλοκα (όλα τα διαλυτά είδη πλην των συστατικών του συστήματος).
- **Χημικά είδη τύπου-3:** είναι οντότητες με σταθερή ενεργότητα. Για συνηθισμένα στερεά (π.χ.  $\text{CaCO}_3$ ), αυτό ισοδυναμεί με το να υπάρχει μια απερίοριστη δεξαμενή με το συγκεκριμένο στερεό. Επίσης, τα αέρια με σταθερή μερική πίεση, όπως επίσης οποιοσδήποτε άλλος παράγοντας με σταθερή τιμή (π.χ., pH) εμπίπτουν σε αυτήν την κατηγορία.
- **Χημικά είδη τύπου-4:** είναι καθιζάνοντα στερεά τα οποία έχουν την τάση να μετατρέπονται σε διαλυμένα στερεά, εάν το διάλυμα γίνει ακόρεστο.
- **Χημικά είδη τύπου-5:** είναι διαλυμένα στερεά τα οποία έχουν την τάση να καθιζάνουν εάν υπερβληθούν οι περιορισμοί διαλυτότητάς τους.
- **Χημικά είδη τύπου-6:** είναι είδη τα οποία δε λαμβάνονται υπόψη στους υπολογισμούς.

Οποιοδήποτε πρόβλημα χημικής ισορροπίας περιλαμβάνει κάποιες ή όλες τις παραπάνω κατηγορίες χημικών ειδών.

Το MINEQL+, επίσης, παρέχει στο χρήστη τη δυνατότητα να ελέγξει και να διαφοροποιήσει οποιαδήποτε από τα δεδομένα που σχετίζονται με τις αντιδράσεις, σύμφωνα με τις ανάγκες του συγκεκριμένου προβλήματος.

Ένας περιορισμός του μοντέλου είναι ότι τα συστατικά που μπορούν να δηλωθούν δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα 25, ενώ επίσης, οι ολικές συγκεντρώσεις δεν πρέπει να υπερβαίνουν την τιμή 1,0 M. Ο λόγος για αυτόν τον περιορισμό στη συγκέντρωση είναι αφορούν τις διορθώσεις της ιοντικής ισχύος (Schecher & McAvoy, 2003).

*Wizard*

Στο μοντέλο MINEQL+ υπάρχει και ένα εργαλείο, το οποίο ονομάζεται Wizard και δίνει στο χρήστη τη δυνατότητα να κάνει τις εξής πέντε ενέργειες: (1) εισαγωγή των ολικών συγκεντρώσεων των συστατικών, (2) καθορισμό του pH (το pH μπορεί να δηλωθεί από το χρήστη ή να επιλεγεί να υπολογισθεί από το μοντέλο, είτε βάσει της ολικής συγκέντρωσης πρωτονίων, είτε βάσει της ηλεκτροουδετερότητας, (3) καθορισμό των συνθηκών διαλυμένου ανόργανου άνθρακα και CO<sub>2</sub> (τα συστήματα θεωρούνται είτε κλειστά, είτε ανοικτά στο ατμοσφαιρικό CO<sub>2</sub>), (4) μετακίνηση των στερεών μέσα στο tableau (μετακίνηση των στερεών εντός ή εκτός του πέμπτου τύπου, των διαλυμένων στερεών) και (5) καθορισμό των οξειδοαναγωγικών συνθηκών (Schecher & McAvoy, 2003).

**5.2.4 Διορθώσεις ιοντικής ισχύος και θερμοκρασίας**

Το MINEQL+, επίσης, παρέχει στο χρήστη τη δυνατότητα να κάνει διορθώσεις για την ιοντική ισχύ και τη θερμοκρασία του συστήματος. Αναλυτικότερα, για την ιοντική ισχύ, υπάρχουν τρεις διαφορετικές επιλογές: (1) οι διορθώσεις για την ιοντική ισχύ είναι ανενεργές, (2) οι διορθώσεις της ιοντικής ισχύος γίνονται από το μοντέλο βάσει τη συγκέντρωση των χημικών ειδών και (3) οι διορθώσεις ιοντικής ισχύος γίνονται από το χρήστη, δηλώνοντας μια συγκεκριμένη και προκαθορισμένη μοριακή τιμή. Όταν η ιοντική ισχύ του συστήματος είναι γνωστή είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται η τρίτη επιλογή.

Οι σταθερές ισορροπίας διορθώνονται βάσει της ιοντικής ισχύς με την εξίσωση Davies:

$$\log \gamma_j = -Az_j^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - bI \right) \quad (5.1)$$

Όπου

$\gamma_j$ : ο συντελεστής ενεργότητας του συστατικού j

A:  $1,82 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$ , όπου  $\epsilon$  είναι η διηλεκτρική σταθερά και

T η θερμοκρασία σε °K

b: μια σταθερά που λαμβάνει τιμές από 0,2-0,3 (στο MINEQL+ είναι ίση με 0,24)

I: η ιοντική ισχύς (mol/L)

$z_j$ : το φορτίο του συστατικού j

Η εξίσωση (5.1) είναι καλή για τιμές ιοντικής ισχύος μικρότερες του 0,5. Στους 25°C, το A είναι  $\approx 0,5$ .

Η ενεργότητα ενός είδους ορίζεται ως εξής:

$$\{C_i\} = [C_i]\gamma \quad (5.2)$$

Όπου οι αγκύλες {} εκφράζουν την ενεργότητα και οι αγκύλες [] εκφράζουν τη μοριακή συγκέντρωση. Όταν η ιοντική ισχύς είναι ίση με μηδέν, η ενεργότητα και η συγκέντρωση ταυτίζονται. Το MINEQL+ αντιμετωπίζει αυτό το πρόβλημα μέσω της σταθεράς ισορροπίας. Για μια απλή αντίδραση:  $H^+ + A^- = HA$  η σταθερά ισορροπίας είναι:

$$K = \frac{\{HA\}}{\{H^+\} \{A^-\}} \quad (5.3)$$

Διορθώνοντας τη σταθερά K για την ιοντική ισχύ:

$$K' = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} = \frac{\{HA\}\gamma_H\gamma_A}{\{H^+\}\{A^-\}\gamma_{HA}} \quad (5.4)$$

$$\text{και } K' = K \frac{\gamma_H\gamma_A}{\gamma_{HA}} \quad (5.5)$$

Ένα  $K'$  υπολογίζεται για κάθε ένα από τα είδη του συστήματος και χρησιμοποιείται στην εξίσωση (5.6) για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των ειδών.

Ομοίως, για τη θερμοκρασία, εφόσον αυτή δεν έχει την τιμή των 25°C που υποθέτει ως προκαθορισμένη το μοντέλο, μπορεί να διορθωθεί (Schecher & McAvoy, 2003).

### 5.2.5 Μοντέλα προσρόφησης

Τέλος, υπάρχει η δυνατότητα στους υπολογισμούς του μοντέλου MINEQL+ να συμπεριληφθεί και κάποιο μοντέλο προσρόφησης. Τα μοντέλα ηλεκτροστατικής προσρόφησης από τα οποία μπορεί ο χρήστης να επιλέξει είναι τα TLM, CCM, διπλής στιβάδας και διπλής στιβάδας FeOH. Εάν επιλεγεί κάποιο από αυτά τα προγράμματα, ο χρήστης θα πρέπει να δηλώσει κάποιες επιπρόσθετες πληροφορίες, όπως για παράδειγμα την ειδική επιφάνεια και τη συγκέντρωση των στερεών. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και κάποιο από τα εμπειρικά μοντέλα προσρόφησης, Langmuir, Freundlich, συντελεστή κατανομής και ιοντοανταλλαγής (Schecher & McAvoy, 2003).

### 5.2.6 Υπολογιστική διαδικασία

Αφού έχει πραγματοποιηθεί η περιγραφή του συστήματος, με τον καθορισμό των συστατικών και τη δημιουργία του tableau, το οποίο περιλαμβάνει όλα τα χημικά είδη που μπορούν να είναι παρόντα στο συγκεκριμένο πρόβλημα χημικής ισορροπίας, το επόμενο βήμα είναι η επίλυση του προβλήματος.

*Υπολογισμοί ισοζυγίου μάζας*

Το πρόβλημα της χημικής ισορροπίας είναι ένα μη γραμμικό αλγεβρικό πρόβλημα. Κάθε αλγεβρική εξίσωση αντιστοιχεί σε μια έκφραση ισοζυγίου μάζας για ένα συγκεκριμένο χημικό συστατικό. Αυτό μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά ως εξής:

$$C_i = K_i \prod_{j=1}^n X_j^{\alpha_{i,j}} \text{ για } i=1,m \text{ και } (5.6)$$

$$Y_j = \sum_{i=1}^m a_{i,j} C_i - T_j \text{ για } j=1,n \quad (5.7)$$

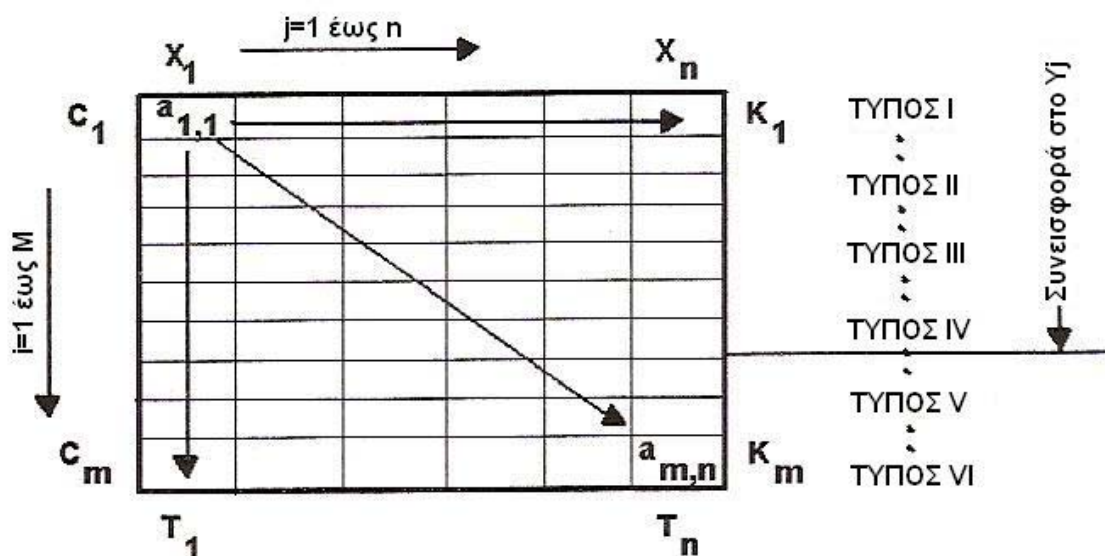
Όπου

- $X_j$ : η συγκέντρωση του συστατικού  $j$
- $C_i$ : η συγκέντρωση του είδους  $i$
- $K_i$ : η σταθερά ισορροπίας για το είδος  $i$
- $T_j$ : η συνολική συγκέντρωση του συστατικού  $j$
- $a_{i,j}$ : στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού  $j$  στο είδος  $i$
- $Y_j$ : εξίσωση ισοζυγίου μάζας για το συστατικό  $j$
- $m$ : ο αριθμός των ειδών
- $n$ : ο αριθμός των συστατικών

Σε αυτήν την περίπτωση, ο στόχος είναι η επίλυση ως προς  $X_j$ , ώστε το  $Y_j$  να είναι ίσο με το μηδέν, δεδομένων των  $K_i$ ,  $a_{i,j}$  και  $T_j$ . Για να επιλυθεί το πρόβλημα, το υπολογιστικό πρόγραμμα κάνει μια αρχική παραδοχή για το  $X_j$  και στη συνέχεια επαναληπτικά βρίσκει τη ρίζα των εξισώσεων χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Newton-Raphson.

Το πρόβλημα σχηματικά έχει ως εξής (Σχήμα 5-4):





Σχήμα 5.4-Αριθμητική οργάνωση που απαιτείται για τη χρήση της μεθόδου Newton-Raphson.  
[Πηγή: Schecher & McAvoy, 2003]

Η επιλογή των αρχικών συνθηκών για το  $X_j$  παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για τη σταθερότητα της αριθμητικής σύγκλισης. Υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες δε μπορεί να επιτευχθεί σύγκλιση εξαιτίας του ελλιπούς χαρακτηρισμού των αρχικών συνθηκών του συστήματος.

Το MINEQL+ χρησιμοποιεί την εξής μέθοδο σύγκλισης: Πρώτα από όλα, το πρόγραμμα κάνει την παραδοχή ότι το  $X_j$  είναι ίσο με το  $T_j$  και ότι το pH του συστήματος είναι ίσο με 7,0. Το πρόγραμμα χρησιμοποιεί τις εξισώσεις (5.6) και (5.7) για να υπολογίσει τις τιμές του  $Y_j$ . Στη συνέχεια το πρόγραμμα αναζητά τη μεγαλύτερη τιμή του  $Y_j$ . Αυτό καταδεικνύει πιο από τα συστατικά απέχει περισσότερο από την ισορροπία. Αυτό το συστατικό αφού ανιχνευθεί σημειώνεται με το δείκτη  $K$ . Η τιμή, έπειτα, του  $X_K$  μειώνεται κατά 0,1 log μονάδες και ξαναυπολογίζονται οι τιμές  $Y_j$ . Οι τιμές των  $X$  και των πρωτονίων δεν ρυθμίζονται. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι όλες οι τιμές των  $Y_j$  να γίνουν ίσες ή μικρότερες του μηδενός (Schecher & McAvoy, 2003).

#### Εφαρμογή της μεθόδου Newton-Raphson

Η μέθοδος Newton-Raphson αποτελεί μια τεχνική για την εξεύρεση των ριζών μη-γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων. Η μορφή της εξίσωσης, όπως αυτή χρησιμοποιείται από το MINEQL+ είναι η εξής:

$$[Z]^{-1} \begin{bmatrix} \Delta Y_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \Delta Y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta X_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \delta X_n \end{bmatrix} \quad (5.8)$$

όπου

$[Z]$ : η Ιακωβιανή μήτρα

$\Delta Y_j$ : η διαφορά μεταξύ της υπολογισμένης και της παρεχόμενης από το χρήστη ολικής συγκέντρωσης του συστατικού  $j$  (ισοδύναμη με  $Y_j$ )

$\delta X_j$ : η επαυξητική προσθήκη στο  $X_j$  που απαιτείται για την επόμενη επανάληψη

Σε κάθε επανάληψη, μια μικρή ρύθμιση στο  $X_j$  ( $\delta X_j$ ) πραγματοποιείται. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως:

$$\frac{|Y_j|}{\max(C_i)} < \varepsilon \quad (5.9)$$

όπου το κριτήριο σύγκλισης  $\varepsilon$ , έχει ορισθεί να λαμβάνει την τιμή  $10^{-4}$ .

Υπό συγκεκριμένες συνθήκες, η τιμή του  $X^{N+1}$  μπορεί να γίνει αρνητική. Εάν αυτό συμβεί, το πρόγραμμα επαναρυθμίζει το  $X^{N+1}$  στην τιμή  $X^N/10$ .

*Υπολογισμός της Ιακωβιανής μήτρας*

Η Ιακωβιανή μήτρα ορίζεται ως εξής:

$$[Z] = \begin{bmatrix} \frac{\delta Y_1}{\delta X_1} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{\delta \dot{Y}_1}{\delta X_n} & \cdot & \frac{\delta \dot{Y}_n}{\delta X_n} \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

Η τιμή κάθε στοιχείου μέσα στη μήτρα υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{\delta Y_j}{\delta X_k} = \frac{\sum_{i=1}^m a_{i,j} a_{i,k} C_i}{X_k} \quad (5.11)$$

### 5.2.7 Κριτήρια σύγκλισης

Το μοντέλο παρέχει στο χρήστη τη δυνατότητα να καθορίσει τα κριτήρια σύγκλισης, καθώς επίσης και τα κριτήρια για τα δεδομένα εξόδου που θα εμφανιστούν. Υπάρχουν δυο κριτήρια: (1) το έψιλον για το ισοζύγιο της μάζας και (2) το έψιλον για την ιοντική ισχύ. Τέλος, για τα δεδομένα εξόδου, υπάρχει η δυνατότητα καθορισμού των δεκαδικών ψηφίων για των τιμών των ποσοστών των ολικών συγκεντρώσεων. Τέλος, δηλώνεται και ο μέγιστος αριθμός επαναλήψεων που μπορεί να αποπειραθεί να πραγματοποιήσει το μοντέλο για την επίλυση ενός συστήματος, μέχρι να σταματήσει (Schecher & McAvoy, 2003).

### 5.2.8 Πολλαπλές επιλύσεις

Εκτός από την απλή επίλυση ενός προβλήματος, παρέχεται και η δυνατότητα πραγματοποίησης αρκετών ταυτόχρονων υπολογισμών (π.χ., προβλήματα τιτλοδότησης). Αυτοί οι υπολογισμοί ξεκινούν με μια απλή προσομοίωση, η οποία λειτουργεί ως πρότυπο για όλο το σύστημα. Πρώτα επιλέγονται οι παράμετροι που θέλει ο χρήστης να μεταβάλλει. Όλες οι υπόλοιπες παράμετροι παραμένουν αμετάβλητες μέσα στο πρότυπο. Για παράδειγμα, μπορεί ένα σύστημα να περιέχει κάποιο αριθμό μετάλλων και υποκαταστατών. Το MINEQL+ δίνει τη δυνατότητα στο χρήστη να δει την ανταπόκριση του συστήματος σε αλλαγές στο pH (Schecher & McAvoy, 2003).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6- Περιγραφή του μοντέλου HM-1D

### 6.1 Γενικά

Η μαθηματική προσομοίωση της συμμεταφοράς πολύ-συστατικών (multicomponent) χημικών ειδών, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία στο υπόγειο νερό αποτελεί ένα υπολογιστικά απαιτητικό πρόβλημα. Η συμμεταφορά των διαλυμένων στο υπόγειο νερό ουσιών κυβερνάται από μερικές διαφορικές εξισώσεις, ενώ οι αντιδράσεις ισορροπίας των χημικών ειδών κυβερνώνται από μη-γραμμικές αλγεβρικές εξισώσεις. Αυτές οι δυο σειρές εξισώσεων συνδυάζονται και πρέπει να επιλυθούν ταυτόχρονα για την προσομοίωση της συμμεταφοράς των συστατικών στο υπόγειο νερό. Επιπλέον, ο αριθμός των καθιζάνοντων ειδών μπορεί να μεταβάλλεται χωρικά και χρονικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, ο αριθμός των εξισώσεων να μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Αρκετοί ερευνητές έχουν αναπτύξει μεθόδους επίλυσης του παραπάνω προβλήματος. Σε γενικές γραμμές, έχουν χρησιμοποιηθεί τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις: (1) ένα σύστημα μικτών διαφορικών και αλγεβρικών εξισώσεων, το οποίο επιλύεται ταυτόχρονα, (2) οι μη-γραμμικές αλγεβρικές εξισώσεις για τις χημικές αντιδράσεις αντικαθίστανται απευθείας στις εξισώσεις συμμεταφοράς, λαμβάνοντας με αυτόν τον τρόπο μια σειρά μη-γραμμικών μερικών διαφορικών εξισώσεων (Direct Substitution Approach, DSA) και (3) οι συνδυασμένες σειρές των μερικών διαφορικών εξισώσεων και των μη-γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων επιλύονται μέσω διαδοχικών επαναλήψεων.

Στη δεύτερη προσέγγιση (DSA), οι εξισώσεις της χημικής ισορροπίας αντικαθίστανται στις εξισώσεις υδρογεωχημικής συμμεταφοράς, δημιουργώντας μια σειρά μη-γραμμικών μερικών διαφορικών εξισώσεων. Η επιλογή των πρωταρχικών ανεξάρτητων μεταβλητών είναι πολύ σημαντική σε αυτήν τη μέθοδο. Για παράδειγμα, ως ανεξάρτητες μεταβλητές μπορεί να ληφθούν οι ολικές υδατικές συγκεντρώσεις των συστατικών, ή οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών και των καθιζάνοντων ειδών. Οι Kirkner and Reeves (1988) επέλεξαν τις ολικές συγκεντρώσεις των συστατικών, ή τις υδατικές συγκεντρώσεις των συστατικών ως ανεξάρτητες μεταβλητές και το προκύπτον σύστημα των εξισώσεων επιλύθηκε με τη μέθοδο Newton-Raphson. Το σύστημα των εξισώσεων που πρέπει να επιλυθούν είναι σημαντικά μικρότερο από εκείνο της πρώτης προσέγγισης, καθώς οι αλγεβρικές εξισώσεις αντικαθίστανται άμεσα στις διαφορικές, αλλά παραμένει μεγαλύτερο από εκείνο της τρίτης προσέγγισης. Τυπικά, το σύστημα των εξισώσεων που προκύπτει από τη συμμεταφορά πολύ-συστατικών ειδών επιλύεται με τη μέθοδο Newton-Raphson και η Ιακωβιανή μήτρα υπολογίζεται αριθμητικά.

Το μοντέλο HM-1D χρησιμοποιεί την προσέγγιση DSA για την προσομοίωση της μονοδιάστατης συμμεταφοράς διαλυτών πολύ-συστατικών ειδών, η οποία μπορεί να περιλαμβάνει αντιδράσεις ισορροπίας υδατικής συμπλοκοποίησης, επιφανειακή

συμπλοκοποίηση (χρησιμοποιώντας το TLM) καθώς και αντιδράσεις καθίζησης-διαλυτοποίησης. Το προκύπτον σύστημα των εξισώσεων επιλύεται χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Newton-Raphson και η Ιακωβιανή μήτρα υπολογίζεται αναλυτικά (Shen & Nikolaidis, 1997).

## 6.2 Ανάπτυξη και εφαρμογή της μεθόδου

Το μοντέλο HM-1D χρησιμοποιεί τη μέθοδο του tableau, η οποία εφαρμόζεται και σε άλλα μοντέλα όπως το MINEQ ή το MINEQL, για να υπολογίσει τα χημικά είδη σε ισορροπία για το κάθε χρονικό βήμα (Nikolaidis & Shen, 1997). Οι ορισμοί των συστατικών και των ειδών είναι οι ίδιοι που αναφέρονται στο Κεφάλαιο-5, στο οποίο περιγράφεται το μοντέλο MINEQL+. Ένα συστατικό, π.χ., χαρακτηρίζεται ως προσροφημένο, εφόσον βρίσκεται στην επιφάνεια ενός στερεού. Η ολική συγκέντρωση ενός συστατικού είναι το άθροισμα των συγκεντρώσεων των ειδών που περιέχουν αυτό το συστατικό, πολλαπλασιασμένων με τους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές. Ως συγκέντρωση ενός καθιζάνοντος είδους καλείται η μάζα του είδους προς τον όγκο του διαλύματος (Shen & Nikolaidis, 1997).

### 6.2.1 Μαθηματική περιγραφή της συμμεταφοράς πολλών συστατικών

Η εξίσωση της μονοδιάστατης διασποράς-συμμεταφοράς διαλυτών συστατικών στο υπόγειο νερό μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\omega \frac{\partial T_j}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left( u C_j - D \frac{\partial C_j}{\partial z} \right) = Q_j \quad (6.1\alpha)$$

Όπου

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

$C_j$ : το άθροισμα των συγκεντρώσεων των υδατικών ειδών του συστατικού  $j$

$Q_j$ : η πηγή του συστατικού  $j$

$u$ : η ταχύτητα του Darcy

$\omega$ : το πορώδες

$D$ : ο συντελεστής διασποράς

Η εξίσωση του ισοζυγίου μάζας (6.1α) μπορεί να διασπαστεί στις ακόλουθες δυο εξισώσεις:

$$\omega \frac{\partial T_j}{\partial t} + \frac{\partial q_j}{\partial z} = Q_j \quad (6.1\beta)$$

$$q_j = u C_j - D \frac{\partial C_j}{\partial z} \quad (6.1\gamma)$$

Όπου  $q_j$  είναι το άθροισμα των ροών διασποράς και συμμεταφοράς.

Οι αντιδράσεις χημικής ισορροπίας του συστήματος μπορούν να περιγραφούν από μια σειρά μη-γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων. Η ολική συγκέντρωση των συστατικών είναι το άθροισμα των διαλυτών ειδών ( $C_j$ ), των προσροφημένων ειδών ( $S_j$ ) και των συγκεντρώσεων των καθιζάνοντων ειδών ( $P_j$ ) του συστατικού:

$$T_j = C_j + S_j + P_j \quad (6.2\alpha)$$

Οι συγκεντρώσεις αυτές υπολογίζονται από τις εξισώσεις (6.2β-6.2δ):

$$C_j = \sum_{i=1}^{n_c} a_{i,j}^c c_i \quad (6.2\beta)$$

$$S_j = \sum_{i=1}^{n_s} a_{i,j}^{sx} s_i \quad (6.2\gamma)$$

$$P_j = \sum_{i=1}^{n_p} a_{i,j}^p p_i \quad (2\delta)$$

Όπου  $c_j$ ,  $s_j$  και  $p_j$  είναι οι συγκεντρώσεις των υδατικών, προσροφημένων και καθιζάνοντων ειδών, αντίστοιχα,  $a_{i,j}^c$ ,  $a_{i,j}^{sx}$ ,  $a_{i,j}^p$  και  $n_c$ ,  $n_s$ ,  $n_p$  είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές και ο αριθμός των αντίστοιχων κατηγοριών ειδών.

Οι συγκεντρώσεις των υδατικών και προσροφημένων ειδών υπολογίζονται ως εξής:

$$c_i = K_i^c \prod_{j=1}^{n_x} x_j a_{i,j}^c \quad (6.2\epsilon)$$

$$s_i = K_i^s \prod_{j=1}^{n_x} x_j a_{i,j}^{sx} \prod_{j=1}^{n_\xi} \xi_j a_{i,j}^{s\xi} \quad (6.2\sigma\tau)$$

Όπου  $x_j$  και  $\xi_j$  είναι οι συγκεντρώσεις των υδατικών και προσροφημένων ειδών, αντίστοιχα,  $a_{i,j}^{s\xi}$  είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής του προσροφημένου συστατικού για τα προσροφημένα είδη,  $K_i^c$  και  $K_i^s$  είναι οι σταθερές ισορροπίας σχηματισμού των υδατικών και των προσροφημένων ειδών, αντίστοιχα και  $n_x$  και  $n_\xi$  είναι ο αριθμός των υδατικών και προσροφημένων ειδών, αντίστοιχα. Εάν στο σύστημα υπάρχουν και καθιζάνοντα είδη, οι συγκεντρώσεις των συστατικών που αποτελούν αυτά τα είδη θα πρέπει να ικανοποιούν την εξίσωση της διαλυτότητας:

$$I = K_i^p \prod_{j=1}^{n_x} x_j a_{i,j}^p \quad (6.2\zeta)$$

Όπου  $K_i^p$  είναι η σταθερά ισορροπίας σχηματισμού των καθιζάνοντων ειδών. Στις παραπάνω εξισώσεις χρησιμοποιούνται συγκεντρώσεις και όχι ενεργότητες. Αυτό υποδηλώνει ότι οι σταθερές ισορροπίας έχουν διορθωθεί με τους συντελεστές ενεργότητας των ειδών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις. Στο παρόν μοντέλο έχει χρησιμοποιηθεί ο νόμος των Debye-Huckel για τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι ο αριθμός των εξισώσεων

του συστήματος είναι άγνωστος, όταν σε αυτό λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις καθίζησης-διαλυτοποίησης.

Το TLM χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση των αντιδράσεων της επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για να κλείσουν το σύστημα είναι: (α) η εξίσωση ισορροπίας του αριθμού των θέσεων επιφανείας, (β) οι εξισώσεις ισορροπίας του φορτίου της εσωτερικής στιβάδας και (γ) οι εξισώσεις ισορροπίας του φορτίου της εξωτερικής στιβάδας. Αναλυτικότερα:

$$G_1 = \Theta_1 - T_1 = 0 \quad (6.3\alpha)$$

$$G_2 = \Theta_2 - \frac{T_s A}{F} c_1 (\psi_o - \psi_h) = 0 \quad (6.3\beta)$$

$$G_3 = \Theta_3 - \frac{T_s A}{F} c_1 (\psi_b - \psi_o) + \frac{T_s A}{F} c_2 (\psi_b - \psi_d) = 0 \quad (6.3\gamma)$$

$$E = c_2 (\psi_d - \psi_b) + (8\epsilon_o \epsilon RIT)^{1/2} \sinh\left(\frac{F\psi_d}{2RT}\right) = 0 \quad (6.3\delta)$$

Όπου  $T_s$ : η ολική συγκέντρωση των ενεργών θέσεων επιφανείας,  $\Theta_1$ : η ολική προσροφημένη συγκέντρωση του συστατικού ενεργής θέσης επιφανείας,  $\Theta_2, \Theta_3$ : οι ολικές προσροφημένες συγκεντρώσεις στην εσωτερική και την εξωτερική στιβάδα, αντίστοιχα,  $G_1, G_2, G_3, E$ : το υπόλοιπο (residual) των εξισώσεων του ισοζυγίου μάζας στις ενεργές θέσεις στην εσωτερική και εξωτερική στιβάδα καθώς και στη στιβάδα διάχυσης, αντίστοιχα,  $\psi_o, \psi_b, \psi_d$ : το ηλεκτρικό δυναμικό στα επίπεδα ο, b και d, αντίστοιχα,  $c_1, c_2$ : η χωρητικότητα ηλεκτρικού φορτίου της εσωτερικής και της εξωτερικής στιβάδας, αντίστοιχα,  $F$ : η σταθερά του Faraday,  $R$ : η παγκόσμια σταθερά των αερίων,  $T$ : η θερμοκρασία,  $I$ : η ιοντική ισχύς,  $A$ : η ειδική επιφάνεια ανά μονάδα θέσης,  $\epsilon_o$ : η διηλεκτρική σταθερά του νερού και  $\epsilon$ : η σχετική διηλεκτρική σταθερά σε ορισμένη θερμοκρασία (Shen & Nikolaidis, 1997).

### 6.2.2 Διακριτοποίηση της εξίσωσης συμμεταφοράς

Στο HM-1D, η αντικατάσταση του χημικού συστήματος στο σύστημα συμμεταφοράς λαμβάνει χώρα μετά τη διακριτοποίηση της εξίσωσης συμμεταφοράς. Μια πεπλεγμένη διάταξη κεντρωμένων (cell-centered) πεπερασμένων διαφορών, χρησιμοποιείται, όπου οι μεταβλητές κατάστασης ορίζονται στο κέντρο του κελιού και οι ροές ορίζονται στα όρια του κελιού. Το μοντέλο HM-1D έχει σχεδιαστεί ώστε να προσομοιώνει τη συμμεταφορά των διαλυμένων συστατικών σε μια διάσταση. Η διακριτοποίηση των εξισώσεων (6.1β) και (6.1γ) δίνει:

$$T_k - T_k^o + \frac{\Delta t}{\omega \Delta z_k} [q_{k+1/2} - q_{k-1/2}] - \frac{\Delta t}{\omega} Q_k = 0 \quad (6.4)$$

$$q_{k+1/2} = u_{k+1/2} \frac{1}{2} (C_{k+1} + C_k) - \frac{D_{k+1/2}}{\Delta z_{k+1/2}} (C_{k+1} - C_k) \quad (6.5\alpha)$$

$$q_{k-1/2} = u_{k-1/2} \frac{1}{2} (C_{k-1} + C_k) - \frac{D_{k-1/2}}{\Delta z_{k-1/2}} (C_k - C_{k-1}) \quad (6.5\beta)$$

Όπου  $T$ ,  $q$  και  $C$  είναι διανύσματα των  $T_j$ ,  $q_j$  και  $C_i$ , αντίστοιχα, ο συμβολισμός  $k$  δηλώνει το κελί  $k$ ,  $T_k^o$  είναι η ολική συγκέντρωση του συστατικού στο προηγούμενο χρονικό βήμα,  $Q_k$  είναι το διάνυσμα της πηγής  $Q_j$  στο κελί  $k$ ,  $\Delta z_k$  είναι το μήκος του κελιού και  $\Delta t$  είναι το χρονικό βήμα. Με αντικατάσταση των εξισώσεων (6.5α) και (6.5β) στην εξίσωση (6.4), αντικατάσταση στη συνέχεια την έκφραση για το  $T_k$  από την εξίσωση (6.2α) στην εξίσωση που προκύπτει και τέλος αντικατάσταση των εξισώσεων

(6.2α)-(6.2ε) στην καινούρια εξίσωση που έχει προκύψει λαμβάνεται η εξίσωση (6.6):

$$\begin{aligned} (F_j)_k &= c_k \left( \sum_{i=1}^{n_c} a_{i,j}^c K_i^c \prod_{l=1}^{n_k} x_j^{a_{l,i}^c} \right)_{k-1} \\ &+ f_k \left( \sum_{i=1}^{n_c} a_{i,j}^c K_i^c \prod_{l=1}^{n_k} x_j^{a_{l,i}^c} \right)_k \\ &+ g_k \left( \sum_{i=1}^{n_c} a_{i,j}^c K_i^c \prod_{l=1}^{n_k} x_j^{a_{l,i}^c} \right)_{k+1} \\ &+ \left( \sum_{i=1}^{n_s} a_{i,j}^{sx} K_i^s \prod_{l=1}^{n_k} x_j^{a_{l,i}^{sx}} \prod_{l=1}^{n_\xi} \xi_j^{a_{l,i}^{\xi}} \right)_k \\ &+ \left( \sum_{i=1}^{n_p} a_{i,j}^p p_i \right)_k - (T_j)_k^o - \frac{\Delta t}{\omega} (Q_j)_k = 0 \end{aligned} \quad (6.6)$$

Όπου  $F_k$  είναι το υπόλοιπο από την εφαρμογή της εξίσωσης συμμεταφοράς στο κελί  $k$  και

$$e_k = -\frac{\Delta t}{\omega \Delta z_k} \left( \frac{1}{2} u_{k-1/2} + \frac{D_{k-1/2}}{\Delta z_{k-1/2}} \right) \quad (6.7)$$

$$f'_k = \frac{\Delta t}{\omega \Delta z_k} \left( \frac{1}{2} (u_{k+1/2} - u_{k-1/2}) - \frac{D_{k+1/2}}{\Delta z_{k+1/2}} + \frac{D_{k-1/2}}{\Delta z_{k-1/2}} \right) \quad (6.8)$$

$$g_k = \frac{\Delta t}{\omega \Delta z_k} \left( \frac{1}{2} u_{k+1/2} - \frac{D_{k+1/2}}{\Delta z_{k+1/2}} \right) \quad (6.9)$$

Οι άγνωστοι στην εξίσωση (6.6) είναι τα  $x_j$ ,  $\xi_j$  και  $p_j$  και αποτελούν τις ανεξάρτητες μεταβλητές της μεθόδου (Shen & Nikolaidis, 1997).



### 6.2.3 Επίλυση του συστήματος συμμεταφοράς πολλών συστατικών

Οι εξισώσεις (6.5), (6.2) και (6.3) πρέπει να επιλυθούν ταυτόχρονα. Ο συνολικός αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών (συμπεριλαμβανομένων των συγκεντρώσεων των προσροφημένων συστατικών και του δυναμικού της στιβάδας διάχυσης) είναι  $(n_s + n_\xi + n_p + 1) \times n$ . Το σύστημα που προκύπτει είναι μια σειρά μη-γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων. Η μέθοδος Newton-Raphson χρησιμοποιείται για την επίλυσή του. Η εξίσωση για το κελί  $k$  για την επανάληψη Newton-Raphson είναι:

$$\begin{bmatrix} c_k \frac{\partial C}{\partial x}{}_{k-1} \left( f_k \frac{\partial C}{\partial x}{}_k + \frac{\partial S}{\partial x}{}_k \right) \frac{\partial S}{\partial \xi}{}_k & 0 & \frac{\partial P}{\partial p}{}_k & g_k \frac{\partial C}{\partial x}{}_{k+1} \\ 0 & \frac{\partial G}{\partial x}{}_k & \frac{\partial G}{\partial \xi}{}_k & \frac{\partial G}{\partial \psi_2}{}_k & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial E}{\partial \xi}{}_k & \frac{\partial E}{\partial \psi_2}{}_k & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial H}{\partial x}{}_k & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_{k-1} \\ \Delta x_k \\ \Delta \xi_k \\ \Delta \psi_{2,k} \\ \Delta p_k \\ \Delta x_{k+1} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} F_k \\ G_k \\ E_k \\ H_k \end{bmatrix} \quad k = 2, \dots, n-1 \quad (6.10)$$

Η μέθοδος χαλάρωσης Gauss-Seidel χρησιμοποιείται στο μοντέλο και το σύστημα επιλύεται κελί προς κελί, χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις των ειδών των γειτονικών κελιών ως γνωστές συγκεντρώσεις. Η τελική εξίσωση γίνεται:

$$\begin{bmatrix} \left( f_k \frac{\partial C}{\partial x}{}_k + \frac{\partial S}{\partial x}{}_k \right) \frac{\partial S}{\partial \xi}{}_k & 0 & \frac{\partial P}{\partial p}{}_k \\ \frac{\partial G}{\partial x}{}_k & \frac{\partial G}{\partial \xi}{}_k & \frac{\partial G}{\partial \psi_2}{}_k & 0 \\ 0 & \frac{\partial E}{\partial \xi}{}_k & \frac{\partial E}{\partial \psi_2}{}_k & 0 \\ 0 & \frac{\partial H}{\partial x}{}_k & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_k \\ \Delta \xi_k \\ \Delta \psi_{2,k} \\ \Delta p_k \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} F_k \\ G_k \\ E_k \\ H_k \end{bmatrix} \quad (6.11)$$

(Shen & Nikolaidis, 1997)

### 6.2.4 Οριακές συνθήκες

Σε προβλήματα συμμεταφοράς απαντώνται τρεις τύποι οριακών συνθηκών: (1) καθορισμένες συγκεντρώσεις, (2) καθορισμένες ροές και (3) καθορισμένος γραμμικός συνδυασμός συγκεντρώσεων και ροών. Για τις οριακές συνθήκες στα ανάντη, οι εξισώσεις είναι οι εξής:

$$C_1 = C_b \quad (6.12\alpha)$$

$$uC_1 + D \frac{\partial C}{\partial x}{}_1 = f_1 \quad (6.12\beta)$$

$$aC_1 + b(uC_1 + D \frac{\partial C}{\partial x}) = g_1 \quad (6.12\gamma)$$

Όπου  $C_b$ : οι οριακές συγκεντρώσεις στα ανάντη,  $f_1$ : η οριακή ροή στα ανάντη και  $a, b, g_1$ : παράμετροι των οριακών συνθηκών τρίτου τύπου.

Διακριτοποιώντας την εξίσωση (12α) και αντικαθιστώντας την εξίσωση που προκύπτει στις εξισώσεις (12α)-(12γ) προκύπτει:

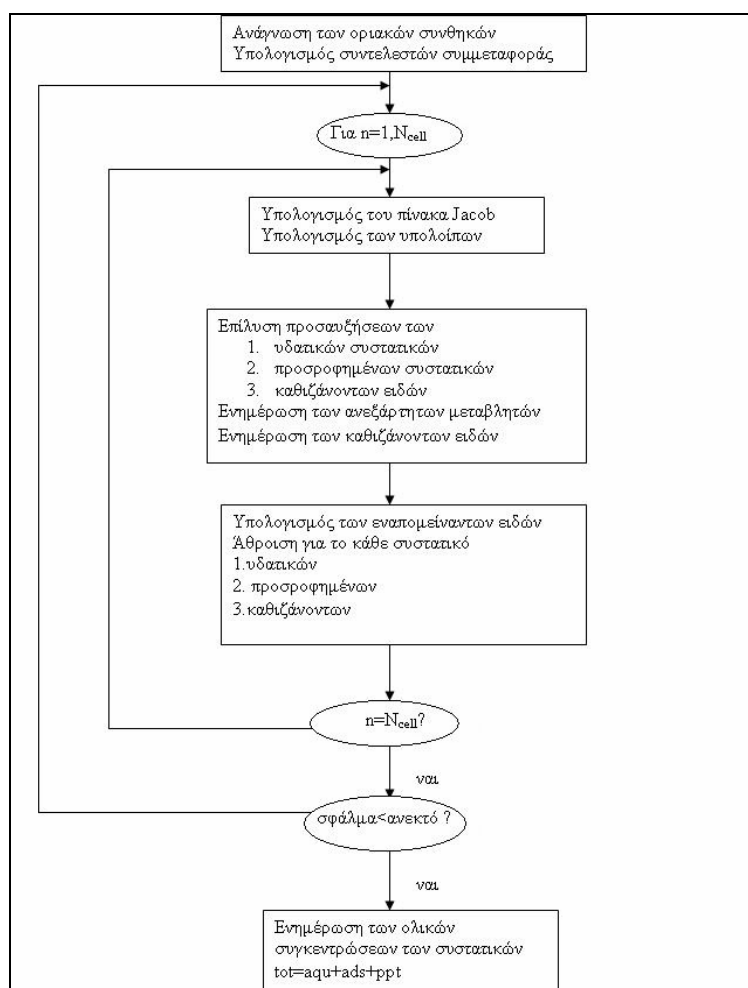
$$F_1 = a_1 C_1 + \beta_1 C_2 = 0 \quad (6.13\alpha)$$

Για τις οριακές συνθήκες στα κατόντη η εξίσωση έχει ανάλογη μορφή:

$$F_n = a_n C_{n-1} + \beta_n C_n = 0 \quad (6.13\beta)$$

Όπου  $a_1, \beta_1, a_n, \beta_n$  είναι πίνακες συντελεστών που ορίζονται από τις οριακές συνθήκες. Οι εξισώσεις αυτές επιλύονται, επίσης, με τη μέθοδο χαλάρωσης Gauss-Seidel.

Στο Σχήμα-6.1 που ακολουθεί φαίνεται το διάγραμμα ροής της επίλυσης του συστήματος με τη μέθοδο DSA για ένα χρονικό βήμα.



Σχήμα 6.1-Διάγραμμα ροής του μοντέλου DSA για ένα χρονικό βήμα [Πηγή: Shen & Nikolaidis, 1997]

Αρκετές απλοποιήσεις έχουν πραγματοποιηθεί στο μοντέλο μονοδιάστατης ροής για την προσομοίωση των πειραμάτων στηλών. Η ταχύτητα του Darcy θεωρήθηκε ομοιόμορφη στη στήλη. Οι οριακές συνθήκες στα ανάντη είναι ότι οι υδατικές συγκεντρώσεις των συστατικών είναι καθορισμένες και οι οριακές συνθήκες στα κατόντη είναι ότι οι κλίσεις των υδατικών συγκεντρώσεων των συστατικών είναι μηδέν. Ο όρος της πηγής/δεξαμενής δεν περιλαμβάνεται στο μοντέλο. Το μοντέλο HM-1D έχει κωδικοποιηθεί στη FORTRAN (Shen & Nikolaidis, 1997).

### 6.3 Διάχυση

Οι Nikolaidis et al. (1999) διαπίστωσαν ότι η αργή έκπλυση των βαρέων μετάλλων από την εδαφική μήτρα είναι μια διεργασία που ελέγχεται από την κινητική. Η μάζα των ρυπαντών που απελευθερώνεται, εισέρχεται στο νερό και υπό συνθήκες μικρής επιβράδυνσης, κινείται με την ταχύτητα του νερού. Ταυτόχρονα, διασπορά ή/και διάχυση λαμβάνουν χώρα, προκαλώντας έντονη ανάμιξη. Η συμμεταφορά του μετάλλου στους πόρους της εδαφικής μήτρας συνδέεται με δυο σημαντικές διεργασίες: επιφανειακή δέσμευση και διάχυση στο εσωτερικό των σωματιδίων της μήτρας. Η επιφανειακή δέσμευση πραγματοποιείται όταν το μέταλλο προσροφάται στην επιφάνεια της εδαφικής μήτρας και φθάνει γρήγορα σε ισορροπία. Η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της προσροφημένης ποσότητας στην εδαφική μήτρα μπορεί να περιγραφεί από έναν απλό γραμμικό συντελεστή:

$$C_p = \frac{C_{im}}{K_d} \quad (6.14)$$

Όπου  $C_p$ : η υδατική συγκέντρωση του μετάλλου στους πόρους του εδάφους,  $C_{im}$ : η συγκέντρωση του μετάλλου και  $K_d$ : ο φαινομενικός συντελεστής κατανομής. Γίνεται η παραδοχή ότι στην εδαφική μήτρα, συνυπάρχουν πόροι και ρωγμές μαζί με το πρωτογενές πορώδες. Η ενδοσωματιδιακή διάχυση λαμβάνει χώρα εξαιτίας της κλίσης της συγκέντρωσης του μετάλλου στον όγκο του διαλύματος και στους πόρους. Το μέταλλο που βρίσκεται στο κυρίως διάλυμα διαχέεται στους πόρους και προσροφάται στην επιφάνεια των πόρων. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας της έκπλυσης, η ροή του διαλυτού μετάλλου μεταξύ των πόρων και του διαλύματος, θεωρείται ότι είναι πρώτης τάξης. Επομένως, η εξίσωση μεταφοράς της μάζας μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \gamma(C_p - C) \quad (6.15)$$

Όπου  $C$ : η διαλυτή συγκέντρωση του μετάλλου στον κύριο όγκο του διαλύματος,  $\gamma$ : ο φαινομενικός συντελεστής μεταφοράς μάζας και  $t$ : ο χρόνος. Επομένως, ο ρυθμός της έκπλυσης κυβερνάται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \gamma \left( \frac{C_{im}}{K_d} - C \right) \quad (6.16)$$

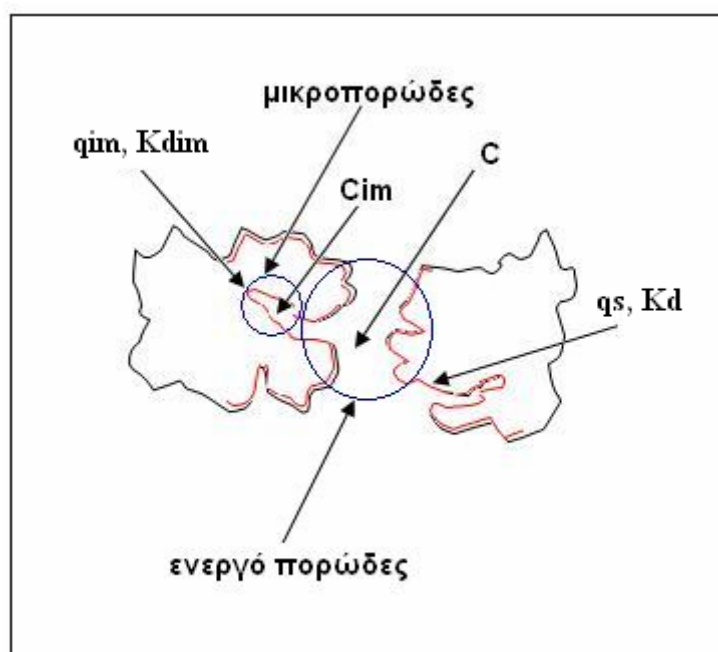
Οι δυο παράμετροι  $K_d$  και  $\gamma$  προκύπτουν από τη βαθμονόμηση του μοντέλου (Nikolaidis et al., 2004).

Η διεργασία της διάχυσης περιλαμβάνεται, επίσης, στο μοντέλο HM-1D.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- Ανάπτυξη αναλυτικών μοντέλων

### 7.1 Αναλυτικό μοντέλο-1

Το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε για την περιγραφή της διεργασίας της έκπλυσης βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη. Βασίζεται στην επίλυση εξισώσεων ισοζυγίου μάζας. Το μοντέλο κάνει την εξής παραδοχή: Στο εδαφικό σύστημα υπάρχουν δυο περιοχές ενδιαφέροντος, το πρωτογενές και το δευτερογενές πορώδες. Το νερό μπορεί να κινείται στο πρωτογενές πορώδες ή να παγιδεύεται (ακίνητοποιείται) στο δευτερογενές πορώδες. Επομένως, η διεργασία της έκπλυσης περιλαμβάνει δυο μηχανισμούς: (1) εκρόφηση του μετάλλου από την επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους που βρίσκεται σε επαφή με το ενεργό πορώδες και μεταφορά του στο διάλυμα που υπάρχει σε αυτό και (2) εκρόφηση από την επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους που βρίσκονται σε επαφή με το δευτερογενές πορώδες και μεταφορά του σε αυτό. Η μάζα του μετάλλου που συσσωρεύεται στο μικροπορώδες μεταφέρεται στο ενεργό πορώδες.



Σχήμα 7.1-Σχηματική περιγραφή της έκπλυσης μετάλλου από την επιφάνεια ρυπασμένων σωματιδίων του εδάφους στο αναλυτικό μοντέλο-1.

$$q_s \leftrightarrow C \xleftrightarrow{\text{μεταφορά μάζας}} C_{im} \leftrightarrow q_{im}$$

Όπου

$q_s$ : μάζα που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα εξωτερικής ειδικής επιφάνειας,  $M/L^2$

$C$ : η διαλυτή συγκέντρωση του μετάλλου στο πορώδες του νερού,  $M/L^3$

$C_{im}$ : συγκέντρωση του μετάλλου στο νερό του εσωτερικού πορώδους (ακίνητοποιημένου),  $M/L^3$

$q_{im}$ : μάζα που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα εσωτερικής ειδικής επιφάνειας,  $M/L^2$

Η συνολική μάζα του μετάλλου στο εδαφικό σύστημα είναι:

Συνολική μάζα =  $V_T C_T = (\text{όγκος πόρων νερού})(\text{συγκέντρωση στο νερό των πόρων}) + (\text{όγκος νερού στο εσωτερικό πορώδες})(\text{συγκέντρωση στο ακίνητοποιημένο νερό}) + (\text{εξωτερική ειδική επιφάνεια})(\text{προσροφημένη μάζα ανά μονάδα εξωτερικής ειδικής επιφάνειας}) + (\text{εσωτερική ειδική επιφάνεια})(\text{προσροφημένη μάζα ανά μονάδα εσωτερικής ειδικής επιφάνειας})$  ή

$$\text{Συνολική μάζα} = V_T C_T = (n V_T) C + (\varepsilon_{im} V_T) C_{im} + (\alpha_s V_T) q_s + (\alpha_{im} V_T) q_{im} \quad (7.1)$$

Επομένως, η συνολική συγκέντρωση του μετάλλου στο έδαφος είναι η εξής:

$$C_T = q_s \cdot \alpha_s + n \cdot C + \varepsilon_{im} \cdot C_{im} + \alpha_{im} \cdot q_{im} \quad (7.2)$$

Όπου

$C_T$ : η συνολική συγκέντρωση του μετάλλου, μάζα ανά μονάδα ολικού όγκου,  $M/L^3$

$V_T$ : ο ολικός περιβάλλον χώρος,  $L^3$

$n$ : το ενεργό πορώδες (αδιάστατο)

$\varepsilon_{im}$ : το πορώδες του εσωτερικού σωματιδιακού υλικού (ακίνητοποιημένου)

$\alpha_s$ : εξωτερική ειδική επιφάνεια ανά μονάδα ολικού όγκου,  $L^2/L^3$

$\alpha_{im}$ : εσωτερική ειδική επιφάνεια ανά μονάδα ολικού όγκου,  $L^2/L^3$

$$C_T = C_T^P + C_T^S \quad (7.3)$$

Όπου

$C_T^P$ : η ολική συγκέντρωση του μετάλλου στο πρωτογενές πορώδες,  $M/L^3$

$C_T^S$ : η ολική συγκέντρωση του μετάλλου στο δευτερογενές πορώδες,  $M/L^3$

Η προσροφημένη στην επιφάνεια του εδάφους μάζα του μετάλλου μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει ενός συντελεστή κατανομής  $K_d$  ( $L^3/M$ ).

$$q_s = \frac{K_d C}{\Omega_s} \quad (7.4) \quad \text{για το πρωτογενές πορώδες και}$$

$$q_{im} = \frac{K_{dim} C_{im}}{\Omega_{im}} \quad (7.5) \quad \text{για το δευτερογενές πορώδες}$$

Όπου

$\Omega_s$ : το πηλίκο της εξωτερικής ειδικής επιφάνειας ( $\alpha_s$ ) προς τη μάζα του εδάφους,  $L^2/M$

$\Omega_{im}$ : το πηλίκο της εσωτερικής ειδικής επιφάνειας ( $\alpha_{im}$ ) προς τη μάζα του εδάφους,  $L^2/M$

Εάν αντικαταστηθούν οι εξισώσεις (7.4) και (7.5) στην εξίσωση (7.2) αυτή μετατρέπεται σε:

$$C_T = K_d \cdot \rho_b \cdot C + n \cdot C + \varepsilon_{im} \cdot C_{im} + K_{dim} \cdot \rho_b \cdot C_{im} \quad (7.6)$$

Όπου οι δυο πρώτοι όροι του αθροίσματος αντιστοιχούν στη συγκέντρωση του πρωτογενούς πορώδους και οι δυο τελευταίοι στη συγκέντρωση του δευτερογενούς πορώδους.

Εάν η εξίσωση (6) επιλυθεί ως προς  $C_{im}$  προκύπτει:

$$C_{im} = \frac{C_T - (n + K_d \rho_b) C}{\varepsilon_{im} + K_{dim} \rho_b} \quad (7.7)$$

Ισοζύγιο μάζας στο πρωτογενές πορώδες:

$$\frac{d(V_T C_T^P)}{dt} = \left\{ \begin{array}{l} \text{συνεισφορά από τη μεταφορά} \\ \text{μάζας από το ακινητοποιημένο νερό} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{ροή μάζας που} \\ \text{εγκαταλείπει τον} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right\}$$

$$\text{ή} \quad \frac{d(V_T C_T^P)}{dt} = \gamma_{app} V_T (C_{im} - C) - QC \quad (7.8)$$

όπου  $\gamma_{app}$ : ο φαινομενικός συντελεστής μεταφοράς μάζας,  $(1/T)$ .

καθώς η ολική συγκέντρωση του μετάλλου στο πρωτογενές πορώδες είναι:

$$C_T^P = nC + a_s q_s \Rightarrow C_T^P = (n + K_d \rho_b) C \quad (7.9)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (7.7) και (7.9) στην (7.8) προκύπτει:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\gamma_{app} C_T}{(n + K_d \rho_b)(\varepsilon_{im} + K_{dim} \rho_b)} - \frac{\gamma_{app} C}{(\varepsilon_{im} + K_{dim} \rho_b)} - \frac{\gamma_{app} C}{(n + K_d \rho_b)} - \frac{QC}{V_T (n + K_d \rho_b)} \text{ και}$$

θέτοντας  $A = n + K_d \rho_b$ ,  $B = \varepsilon_{im} + K_{dim} \rho_b$  και  $\frac{Q}{V_T} = \frac{n}{\tau} \Rightarrow$

$$\frac{dC}{dt} + \left( \frac{\gamma_{app}}{A} + \frac{\gamma_{app}}{B} + \frac{n}{\tau A} \right) C = \frac{\gamma_{app} C_T}{AB} \quad (7.10)$$

Η αναλυτική λύση της διαφορικής εξίσωσης (7.10) θα είναι της μορφής:

$$C = C_o e^{-pt} + C_{ss} (1 - e^{-pt}), \text{ όπου}$$

$$p = \frac{\gamma_{app}}{A} + \frac{\gamma_{app}}{B} + \frac{n}{\tau A} \text{ και } C_{ss} = \frac{C_T}{A + \left( 1 + \frac{n}{\gamma_{app} \tau} \right) B}, \text{ επομένως η διαλυτή συγκέντρωση}$$

στην εκροή της στήλης θα έχει τη μορφή της παρακάτω εξίσωσης (εξίσωση (7.11)):

$$C = C_o \exp \left[ - \left( \frac{\gamma_{app}}{n + K_d \rho_b} + \frac{\gamma_{app}}{\varepsilon_{im} + K_{dim} \rho_b} + \frac{n}{\tau (n + K_d \rho_b)} \right) t \right] + \frac{C_T}{(n + K_d \rho_b) + \left( 1 + \frac{n}{\gamma_{app} \tau} \right) (\varepsilon_{im} + K_{dim} \rho_b)} \times \left( 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\gamma_{app}}{n + K_d \rho_b} + \frac{\gamma_{app}}{\varepsilon_{im} + K_{dim} \rho_b} + \frac{n}{\tau (n + K_d \rho_b)} \right) t \right] \right)$$

Έχει αναπτυχθεί στο Excel ένα φύλλο εργασίας, καθώς και στο matlab, για την επίλυση της παραπάνω εξίσωσης για τη μοντελοποίηση των πειραμάτων έκπλυσης συνεχούς ροής στις στήλες. Από τα πειραματικά δεδομένα είναι γνωστές οι τιμές του ενεργού και του δευτερογενούς πορώδους  $n$  και  $\varepsilon_{im}$ , αντίστοιχα, της ολικής και της αρχικής συγκέντρωσης στη στήλη  $C_T$  και  $C_o$ , αντίστοιχα, καθώς και του χρόνου παραμονής ( $\tau$ ) και της πυκνότητας  $\rho_b$ . Επομένως, για τη μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων απαιτείται η βαθμονόμηση των  $K_d$ ,  $K_{dim}$  και  $\gamma_{app}$ .

### 7.1.1 Παραλλαγή του αναλυτικού μοντέλου-1

Έχει, επίσης, αναπτυχθεί και μια παραλλαγή για την επίλυση του παραπάνω συστήματος στο περιβάλλον εργασίας του matlab. Καθώς, οι τιμές των διαλυτών συγκεντρώσεων του μετάλλου, δεν είναι σταθερές, αλλά μεταβάλλονται με το χρόνο, θα ήταν πιο σωστό, η μεταβολή αυτή να λαμβάνεται υπόψη στην τελική επίλυση των ισοζυγίων. Αναλυτικότερα:

Εξίσωση ισοζυγίου μάζας για το δευτερογενές πορώδες:

$$\frac{d(V_T C_T^S)}{dt} = -\gamma_{app} V_T (C_{im} - C) \quad (7.12)$$

$$\text{όμως } C_T^S = \varepsilon_{im} \cdot C_{im} + K_{dim} \cdot \rho_b \cdot C_{im} \quad (7.13)$$



Αντικαθιστώντας την εξίσωση (7.13) στην εξίσωση (7.12) και λύνοντας ως προς  $C_{im}$  προκύπτει τελικά:

$$\frac{dC_{im}}{dt} = \frac{-\gamma_{app}(C_{im} - C)}{\varepsilon_{im} + K_{dim}\rho_b} \quad (7.14)$$

Εξίσωση ισοζυγίου μάζας για το πρωτογενές πορώδες:

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (9) στην εξίσωση (8) προκύπτει:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\gamma_{app}}{n + K_d\rho_b}(C_{im} - C) - \frac{n}{\tau(n + K_d\rho_b)}C \quad (7.15)$$

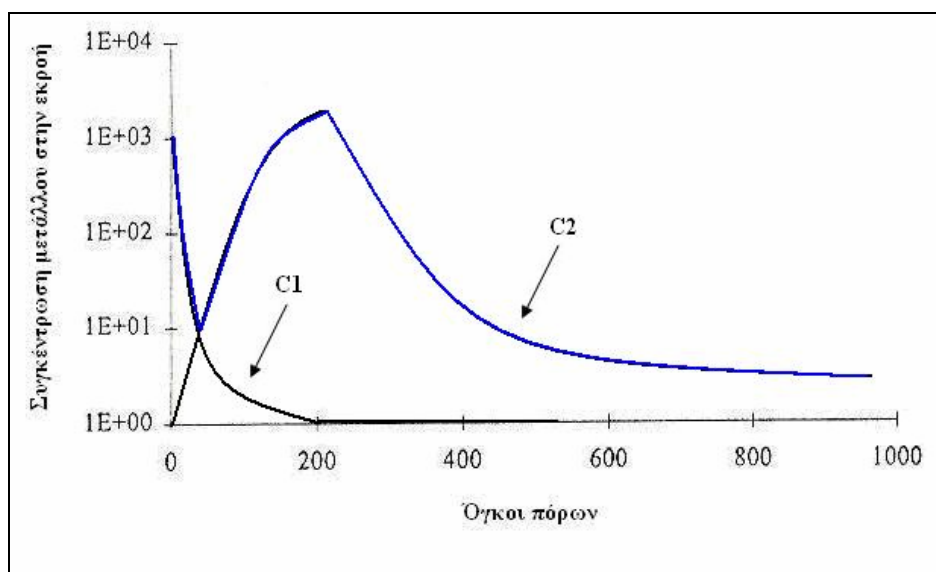
Θεωρούμε, επίσης, τις στοιχειώδεις μεταβολές της διαλυτής συγκέντρωσης του μετάλλου στο δευτερογενές και στο πρωτογενές πορώδες, αντίστοιχα:

$$C_{im}^t = C_{im}^{t-1} + \frac{dC_{im}}{dt} \Delta t \quad (7.16) \text{ και } C^t = C^{t-1} + \frac{dC}{dt} \Delta t \quad (7.17)$$

Οι εξισώσεις (14)-(17) επιλύονται ταυτόχρονα με μια επαναληπτική διαδικασία.

## 7.2 Αναλυτικό μοντέλο-2

Ένα δεύτερο μοντέλο αναπτύχθηκε, ώστε να περιγράψει αποτελεσματικότερα το προφίλ των συγκεντρώσεων Τύπου-III (Κεφάλαιο-8). Έγινε η αρχική παραδοχή ότι τα μέταλλα στα εδάφη βρίσκονται σε δυο βασικά κλάσματα, (1) δεσμευμένα στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων (σύμπλοκα επιφανείας) και (2) δεσμευμένα στο εσωτερικό της εδαφικής μήτρας.



Σχήμα 7.2-Τα δυο στάδια στα οποία χωρίζεται η εκρόφιση των μετάλλων από την εδαφική μήτρα, για προφίλ συγκέντρωσης μετάλλων Τύπου-III.

Όπως αναφέρεται και από τους Nikolaidis et al., (1999), τα διαλυτά βαρέα μέταλλα, μπορεί να διαχυθούν στην εδαφική μήτρα και να αντιδράσουν με τις ενεργές θέσεις στο εσωτερικό των σωματιδίων, ή γενικά να ισχυροποιηθεί η δέσμευσή τους από την εδαφική μήτρα.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα-7.2, το προφίλ της συγκέντρωσης μπορεί εύκολα να διαχωριστεί σε δυο επιμέρους τμήματα. Γίνεται η παραδοχή ότι το πρώτο τμήμα ( $C_1$ ) αντιστοιχεί στην ταχεία εκρόφιση από την εδαφική μήτρα των συμπλόκων επιφανείας. Συγκεκριμένα, θεωρείται ότι τα επιφανειακά σύμπλοκα είναι εύκολα ανταλλάξιμα, επομένως, η ποσότητά τους απομακρύνεται από την εδαφική μήτρα σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα (στους πρώτους όγκους πόρων), ακολουθώντας μια κινητική εκθετικής μείωσης (εξίσωση 7.18):

$$\frac{dC_1}{dt} = -kC_1 \Rightarrow C_1 = C_{o1}e^{-kt} \quad (7.18)$$

Όπου  $C_1$  είναι η διαλυτή συγκέντρωση του μετάλλου που προέρχεται από την εκρόφιση των συμπλόκων επιφανείας ( $M$ ),  $C_{o1}$  είναι η ολική συγκέντρωση του μετάλλου στη μορφή των επιφανειακών συμπλόκων ( $M$ ),  $k$  είναι ο συντελεστής της εκθετικής μείωσης της συγκέντρωσης ( $s^{-1}$ ) και  $t$  είναι ο χρόνος ( $s$ ).

Αντιθέτως, το δεσμευμένο στο εσωτερικό της εδαφικής μήτρας κλάσμα των μετάλλων εκροφάται με βραδύτερο ρυθμό. Η απομάκρυνσή του μπορεί να περιγραφεί από τις εξισώσεις (7.14)-(7.17) του αναλυτικού μοντέλου-1. Από το άθροισμα των δυο επιμέρους συγκεντρώσεων  $C_1$  και  $C_2$  προκύπτει η τελική διαλυτή συγκέντρωση του μετάλλου στο εδαφικό διάλυμα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 - Περιγραφή περιοχής μελέτης

### 8.1 Εισαγωγικά

Η περιοχή μελέτης (Πεδίο-3) βρίσκεται στο κεντρικό Connecticut και αποτελεί τμήμα των ποταμίστιων αλλουβιακών αποθέσεων της περιοχής. Στην περιοχή που γειτνιάζει με τη μονάδα επιμετάλλωσης έχουν εντοπιστεί ποσότητες καδμίου, νικελίου και χρωμίου. Συγκεκριμένα, δεδομένα για την ποιότητα του υπόγειου νερού έδειξαν ότι τα τρία αυτά μέταλλα ήταν παρόντα σε πολλές γεωτρήσεις στην περιοχή. Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν, στη συνέχεια, έδειξαν ότι το μεγαλύτερο τμήμα της ρύπανσης ήταν δεσμευμένο στο έδαφος. Οι κυριότεροι μηχανισμοί επιβράδυνσης ήταν η προσρόφηση στην οργανική ύλη και στις επικαλύψεις των οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια των ορυκτών (Lackovic et al., 1996).

*Σημείωση: Όλες οι πειραματικές διαδικασίες που παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο αποτελούν τμήμα παλαιότερης εργασίας του κ. Νικολαΐδη και των συνεργατών του και έχουν πραγματοποιηθεί στο Πανεπιστήμιο του Connecticut. Τα πειραματικά αποτελέσματα που έχουν προκύψει θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια για τη μοντελοποίηση της κινητικότητας των μετάλλων.*

### 8.2 Προσέγγιση του προβλήματος

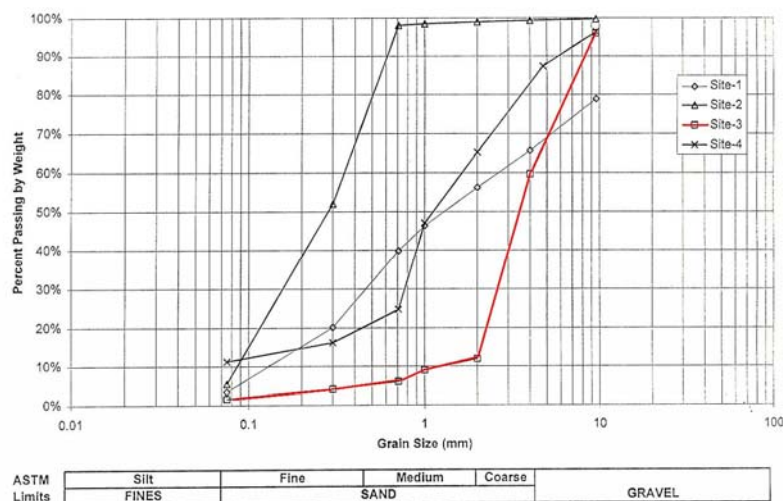
Το πρώτο βήμα ήταν ο πλήρης χαρακτηρισμός της σύστασης του εδάφους και της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων. Σχετικά με το φυσικό χαρακτηρισμό του εδάφους πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της φαινόμενης πυκνότητας, του πορώδους, της περιεχόμενης υγρασίας, της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων, καθώς και του περιεχομένου σε οργανικό άνθρακα.

Το έδαφος που επιλέχθηκε ήταν αμμώδες με ένα μόνο μικρό ποσοστό λεπτόκοκκων (10%), είχε χαμηλό περιεχόμενο αργιλικών και οργανικού άνθρακα και αντιπροσώπευε τυπικό παγετώδη (glacial) τιλίτη και στρωσιγενείς αποθέσεις λατυπών που απαντώνται στη Νέα Αγγλία. Αυτός ο τύπος εδάφους δε συγκρατεί τόσο μεγάλη ποσότητα μετάλλων όσο τα πιο λεπτόκοκκα εδάφη, τα οποία έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Το εδαφικό κλάσμα με μέγεθος κόκκων μικρότερο από 2mm διαχωρίστηκε και χρησιμοποιήθηκε, στη συνέχεια, στα εργαστηριακά πειράματα έκπλυσης (Lackovic et al., 1996).

#### 8.2.1 Φυσικός χαρακτηρισμός του εδάφους

Αναλυτικότερα, η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων έδειξε ότι το έδαφος αποτελείται κυρίως από άμμο. Αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς η περιοχή χαρακτηρίζεται από παγετώδη λιθονικά εδάφη. Αναλυτικότερα, το έδαφος στο Πεδίο-3 (Σχήμα-8.1) είναι φτωχά κατανεμημένο και αποτελείται κατά 50% από χονδρόκοκκα υλικά και 30% από χαλίκι. Το κλάσμα που χρησιμοποιήθηκε στη

μελέτη (<2mm) αποτελούσε μόλις το 10% του εδαφικού δείγματος. Το γεγονός αυτό εξασφαλίζει ότι τα αποτελέσματα της μελέτης αντιπροσωπεύουν συντηρητικές συνθήκες.



**Σχήμα 8.1- Κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων των ξηρών, ομογενοποιημένων εδαφών.**  
[Πηγή: Lackovic et al., 1996]

Οι ιδιότητες του εδάφους φαίνονται στον Πίνακα-8.1. Η υγρασία του εδάφους (13,8%) είναι αντιπροσωπευτική τυπικών αμμωδών εδαφών ακόρεστης ζώνης. Ο λόγος των κενών ( $0,72 V_v/V_s$ ) είναι σχετικά υψηλός, αλλά εξηγείται από τη φτωχή κατανομή του μεγέθους των κόκκων, όπου κυριαρχούν τα χονδρόκοκκα σωματίδια. Το pH του εδάφους προσδιορίστηκε από μια τριπλή σειρά δειγμάτων και βρέθηκε ίσο με 6,62.

**Πίνακας 8.1-Φυσικός χαρακτηρισμός του ομογενοποιημένου εδάφους (κλάσμα <2mm)** [Πηγή: Lackovic et al., 1996]

Φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους	Πεδίο-3
Εδαφική υγρασία	13,8%
Εδαφικό pH	6,62
Ξηρή πυκνότητα ( $\text{g/cm}^3$ )	1,40
Κορεσμένη πυκνότητα ( $\text{g/cm}^3$ )	1,81
Λόγος κενών	0,72
Πορώδες	0,42
Ειδικό βάρος	2,41

### 8.2.2 Προσδιορισμός Ολικής Συγκέντρωσης Μετάλλων

Οι δυο μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ολικής ποσότητας των μετάλλων που βρίσκονται στο έδαφος, ήταν οι Hydrofluoric Acid Digestion και EPA 3050A Method. Τα μέταλλα που εντοπίστηκαν στο έδαφος ήταν πέντε: κάδμιο, νικέλιο, χαλκός, χρώμιο και ψευδάργυρος. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τριπλή σειρά δειγμάτων και τα αποτελέσματά τους φαίνονται στον Πίνακα-8.2. Σε αρκετές περιπτώσεις, η μέθοδος Hydrofluoric Acid Digestion έδωσε υψηλότερες τιμές ολικής συγκέντρωσης σε σύγκριση με την EPA 3050A Method. Αυτό παρατηρείται γιατί η HF Acid Digestion προκαλεί την πλήρη αποσύνθεση της εδαφικής μήτρας, συμπεριλαμβανομένων και των πυριτικών ορυκτών. Στατιστική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το student's t-test σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% έδειξε ότι στις περισσότερες περιπτώσεις τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων ήταν στατιστικά τα ίδια.

Πίνακας 8.2-Σύγκριση των δυο εφαρμοζόμενων μεθόδων για τον προσδιορισμό της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων στο έδαφος [Πηγή: Lackovic et al., 1996]

Πεδίο-3			
Μέταλλο	Εφαρμοζόμενη Μέθοδος	Μέση συγκέντρωση $\pm 95\%$ επ. εμπ.	
		( $\mu\text{g/g}$ )	( $\mu\text{g/g}$ )
Cd	EPA 3050A	306	36
	HF Acid	318	62
Cr	EPA 3050A	150	20
	HF Acid	176	104
Cu	EPA 3050A	409	33
	HF Acid	396	79
Ni	EPA 3050A	224	59
	HF Acid	232	86
Zn	EPA 3050A	648	67
	HF Acid	620	86

### 8.2.3 Χημικός χαρακτηρισμός του εδάφους

Ο προσδιορισμός του περιεχόμενου σε μέταλλα του εδάφους πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές διαδικασίες διαδοχικών εκχυλίσεων, οι οποίες προσδιορίζουν την κατανομή των βαρέων μετάλλων στα διάφορα εδαφικά συστατικά.

### ▪ Διαδοχικές χημικές εκχύλισεις

Η διαδοχική χημική εκχύλιση αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο για την εκτίμηση της κινητικότητας και της κατανομής των μετάλλων που περιέχονται στη μήτρα του εδάφους. Κάθε διαδοχικό βήμα εκχύλισης είναι πιο ισχυρό, επομένως η σχετική ισχύς της δέσμευσης του κάθε μετάλλου καθορίζεται από το κλάσμα που απομακρύνεται σε κάθε βήμα. Το «υπολειμματικό κλάσμα» αντιπροσωπεύει την ισχυρά δεσμευμένη και ανενεργή συγκέντρωση του μετάλλου στην εδαφική μήτρα. Το ανταλλάξιμο κλάσμα δείχνει τη σχετική κινητικότητα του μετάλλου στο έδαφος. Το ανταλλάξιμο κλάσμα των μετάλλων θεωρείται ότι είναι εκείνο που σχηματίζει σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, καθώς αυτά τα σύμπλοκα είναι λιγότερο σταθερά και εξαρτώνται από την ιοντική ισχύ του εδαφικού διαλύματος.

Δύο διαφορετικές μέθοδοι διαδοχικής χημικής εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν από τους Lackovic et al. 1996, για το χαρακτηρισμό του εδάφους. Η πρώτη διαδικασία εκχύλισης ήταν η Modified Tessier Method (Tessier et al. 1979), η οποία χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση των ειδών σωματιδιακών κατιόντων ιχνομετάλλων. Κατά τη μέθοδο αυτή πραγματοποιούνται πέντε διαδοχικές χημικές εκχύλισεις για τον καθορισμό της μορφής στην οποία κάποια κατιόντα είναι παρόντα στο δείγμα του εδάφους. Το δείγμα υπόκειται σε μια σειρά αυξανόμενα ισχυρότερων αντιδραστηρίων υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Αναλυτικότερα, αυτή η διαδικασία διαχωρίζει τα βαρέα μέταλλα που βρίσκονται στο εδαφικό δείγμα στις εξής μορφές: (1) στο ανταλλάξιμο κλάσμα, (2) στο κλάσμα που είναι δεσμευμένο από επιφανειακά οξείδια (εκτός από τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου) καθώς και από ανθρακικά ιόντα, (3) στο κλάσμα που είναι δεσμευμένο από την οργανική ύλη, (4) στο κλάσμα που είναι δεσμευμένο από οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου και (5) στο υπολειμματικό κλάσμα. Η δεύτερη μέθοδος διαδοχικής χημικής εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Asikainen and Nikolaidis Method (1994). Αυτή η μέθοδος, όπως και η Modified Tessier Method υποβάλλει το εδαφικό δείγμα σε μια σειρά αντιδραστηρίων αυξανόμενης ισχύος υπό συγκεκριμένες συνθήκες και διαχωρίζει τα διάφορα μέταλλα στις εξής τέσσερις κατηγορίες: (1) στο ανταλλάξιμο κλάσμα, (2) στο κλάσμα που είναι δεσμευμένο από την οργανική ύλη, (3) στο κλάσμα που είναι δεσμευμένο από οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου και (4) στο υπολειμματικό κλάσμα.

Τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων φαίνονται στους Πίνακες-8.3 και 8.4. Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν μια εκτίμηση της κατανομής των μετάλλων και της ισχύος της δέσμευσής τους από την εδαφική μήτρα. Για παράδειγμα, το κάδμιο έχει ένα αρκετά υψηλό ανταλλάξιμο κλάσμα. Η παρατήρηση αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς το κάδμιο θεωρείται ένα πολύ ευκίνητο μέταλλο. Το χρώμιο στο Πεδίο-3 παρουσίασε ένα αρκετά υψηλό κλάσμα δεσμευμένο στην οργανική ύλη του εδάφους (55,8%). Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το χρώμιο είναι παρόν στην

τρισθενή μορφή του, το οποίο έχει περισσότερο την τάση να συσχετισθεί με την οργανική ύλη από ότι η εξασθενής μορφή. Ο χαλκός είναι κυρίαρχος στο εδαφικό οργανικό κλάσμα. Περίπου το ένα τρίτο του χαλκού βρέθηκε ότι είναι δεσμευμένο σε αυτή τη φάση και μόνο ένα μικρό ποσοστό (<2%) του ολικού χαλκού ήταν συσχετισμένο με το ανταλλάξιμο κλάσμα. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί από τους Hickey και Kittrick (1984) και είναι σύμφωνο με τη γνωστή συσχέτιση του χαλκού με την οργανική ύλη.

Το νικέλιο δε σχηματίζει συνήθως αδιάλυτα κατακρημνίσματα στα φυσικά εδάφη, επομένως η συγκράτηση του νικελίου από τα εδάφη οφείλεται μόνο στους μηχανισμούς της προσρόφησης. Όπως παρατηρείται και με το κάδμιο, το νικέλιο έχει ένα σημαντικό ποσοστό στο ανταλλάξιμο κλάσμα (23,6%) και είναι αρκετά ευκίνητο. Το νικέλιο που σχετίζεται με τα οξείδια και το υπολειμματικό κλάσμα αποτελούν ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 60% των γεωχημικών ειδών. Στο Πεδίο-3 οι συγκεντρώσεις του ψευδάργυρου είναι αρκετά πιο υψηλές από ότι στο υπόβαθρο. Η κατανομή του ψευδάργυρου είναι ομοιόμορφη, με το υπόλειμμα να καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό (28%).

Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων, προέκυψε ότι η σχετική κινητικότητα των μετάλλων που βρίσκονται στο έδαφος είναι:  $Cd > Ni \sim Zn > Cr \sim Cu$ .

Αυτή η κατάταξη βασίζεται στο σχετικό ποσοστό του κάθε μετάλλου στα κλάσματα της δέσμευσης στο ανταλλάξιμο και στο ανθρακικό τμήμα του εδάφους. Η συνολική ποσότητα που εκχυλίσθηκε από τα διαδοχικά βήματα συγκρίθηκε επιτυχώς με την HF Acid Digestion Method χρησιμοποιώντας την ανάλυση student's t-test σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

**Πίνακας 8.3-Σύνοψη των αποτελεσμάτων της μεθόδου διαδοχικής χημικής εκχύλισης Tessier.**  
[Πηγή: Lackovic et al., 1996]

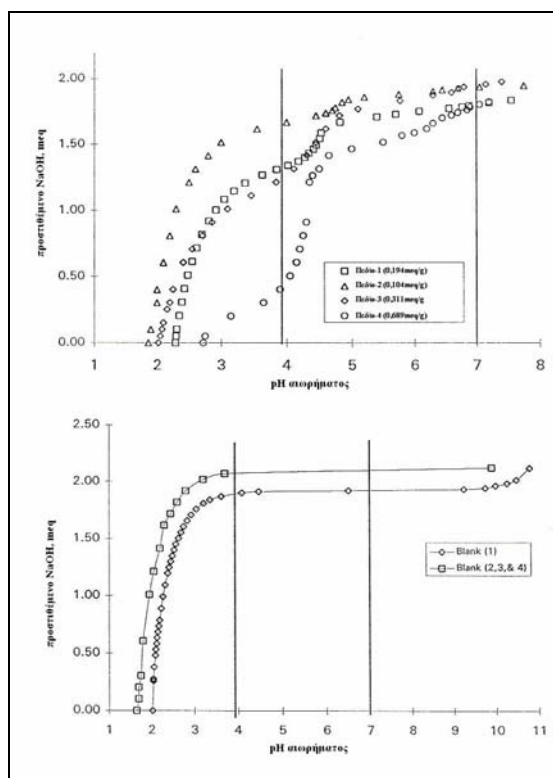
Μέθοδος Μετάλλων (Modified Tessier Method)					
		Δεσμευμένο σε	Δεσμευμένο σε	Δεσμευμένο σε	
Μέταλλο	Ανταλλάξιμο κλάσμα	Ανθρακικά	Οργανικά	Οξείδια Fe/Mn	Υπολειμματικό κλάσμα
Κάδμιο	56,7%	13,5%	7,7%	7,9%	14,1%
Χρώμιο	0,0%	1,6%	29,9%	18,1%	50,4%
Χαλκός	1,5%	25,7%	33,2%	17,8%	21,9%
Νικέλιο	23,6%	8,3%	7,4%	34,3%	26,5%
Ψευδάργυρος	14,6%	19,1%	16,8%	21,1%	28,5%

**Πίνακας 8.4-Σύνοψη των αποτελεσμάτων της μεθόδου διαδοχικής χημικής εκχύλισης Asikainen and Nikolaidis. [Πηγή: Lackovic et al., 1996]**

Μέθοδος Χρωμίου (Asikainen and Nikolaidis Method)				
		Δεσμευμένο σε	Δεσμευμένο σε	
Μέταλλο	Ανταλλάξιμο κλάσμα	Οργανικά	Οξείδια Fe/Mn	Υπολειμματικό κλάσμα
Κάδμιο	10,7%	72,2%	12,9%	4,2%
Χρόμιο	3,9%	55,8%	26,0%	14,3%
Χαλκός	13,8%	55,8%	26,2%	4,1%
Νικέλιο	10,3%	37,8%	40,9%	11,0%
Ψευδάργυρος	6,0%	58,2%	31,2%	4,6%

#### ■ Τιτλοδότηση του εδάφους

Η τιτλοδότηση του εδάφους πραγματοποιήθηκε με σκοπό να εκτιμηθεί η ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους. Το εδαφικό pH στο Πεδίο-3 ήταν αρκετά υψηλό, επομένως, αναμένονταν ότι το έδαφος θα είχε και μεγάλη ικανότητα εξουδετέρωσης μιας όξινης εισροής. (Σχήμα-8.2)



**Σχήμα 8.2-Αποτελέσματα πειραμάτων τιτλοδότησης 2,0g ξηρού εδάφους σε 20mL 0,1N HCl, το οποίο τιτλοδοτείται με 0,1 NaOH. Η περιοχή μελέτης είναι το Πεδίο-3. [Πηγή: Lackovic et al., 1996]**



Στη συνέχεια, υπολογίστηκε η ικανότητα του εδάφους να εξουδετερώνει μια όξινη εισροή με  $\text{pH} = 4,0$ . Το αποτέλεσμα φαίνεται στο υπόμνημα και προέκυψε από τη μέτρηση του εδαφικού  $\text{pH}$  στο αιώρημα και από τον μετέπειτα υπολογισμό των γραμμοϊσοδύναμων του οξέος που χρειάζονται ώστε το  $\text{pH}$  να σταθεροποιηθεί στην τιμή  $\text{pH}=4,0$ .

Τέλος, εκτιμήθηκε ο απαιτούμενος χρόνος για την εξασθένιση της ρυθμιστικής ικανότητας του εδάφους, σε μια στήλη εδαφικού υλικού μήκους 1ft. Ο χρόνος αυτός βρέθηκε ότι είναι ίσος με 1110 έτη. Το αποτέλεσμα αυτό βασίστηκε στα αντίστοιχα αποτελέσματα των πειραμάτων της τιτλοδότησης, στη φαινόμενη πυκνότητα που είχε προσδιορισθεί, καθώς και στην παραδοχή ότι ο ρυθμός της όξινης απόθεσης είναι  $120 \text{ meq/m}^2\text{-yr}$ . Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι πράγματι το έδαφος στο Πεδίο-3 έχει πολύ μεγάλη φυσική ικανότητα να εξουδετερώνει μια όξινη εισροή.

#### ▪ Πειράματα εκρόφησης ισορροπίας τύπου batch

Οι Lackovic et al., 1996, πραγματοποίησαν, επίσης, και μερικές σειρές πειραμάτων εκρόφησης ισορροπίας τύπου batch, ώστε να εκτιμήσουν την επίδραση κάποιων βασικών παραμέτρων στην εκρόφηση των βαρέων μετάλλων από την εδαφική μήτρα. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου στην εκρόφηση των μετάλλων σε δυο διαφορετικές τιμές  $\text{pH}$  ( $\text{pH}=3$  και  $\text{pH}=7$ ) και σε δυο διαφορετικές αναλογίες εδάφους/αιωρήματος (solid/solution) ( $s/s=2\%$  και  $s/s=10\%$ ). Η εκρόφηση των περισσότερων μετάλλων είχε σταθεροποιηθεί μετά την πάροδο 16 ημερών και για τις δυο αναλογίες εδάφους/αιωρήματος και στα δυο  $\text{pH}$ .

Επίσης, μελετήθηκε και η επίδραση του λόγου εδάφους/αιωρήματος ( $s/s=2\%$ ,  $s/s=4\%$ ,  $s/s=6\%$ ,  $s/s=8\%$  και  $s/s=10\%$ ) σε τέσσερις διαφορετικές τιμές  $\text{pH}$  ( $\text{pH}=3$ ,  $\text{pH}=4$ ,  $\text{pH}=5,5$  και  $\text{pH}=7$ ). Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, ο χρόνος ισορροπίας ήταν 12 ημέρες. Καθώς στη συνέχεια θα πραγματοποιηθεί μοντελοποίηση των δεδομένων εκρόφησης για τις δυο αναλογίες εδάφους ( $s/s=2\%$  και  $s/s=10\%$ ) στις τέσσερις διαφορετικές τιμές του  $\text{pH}$  ( $\text{pH}=3$ ,  $\text{pH}=4$ ,  $\text{pH}=5,5$  και  $\text{pH}=7$ ), στον Πίνακα-8.5 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα αυτά.

**Πίνακας 8.5-Επίδραση του pH στην εκρόφιση των μετάλλων σε δυο διαφορετικές αναλογίες εδάφους/αιωρήματος. [Πηγή: Lackovic et al., 1996]**

Μέταλλο		s/s=2%		s/s=10%	
	pH	μg/g	± 95% ε.ε.	μg/g	± 95% ε.ε.
<b>Cd</b>	<b>3</b>	272,37	31,64	275,64	46,77
	<b>4</b>	266,41	3,09	185,22	12,91
	<b>5,5</b>	104,19	14,93	46,30	4,11
	<b>7,0</b>	15,85	2,28	7,20	1,16
	pH	μg/g	± 95% ε.ε.	μg/g	± 95% 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
	pH	μg/g	± 95% ε.ε.	μg/g	± 95% ε.ε.
<b>Cr</b>	<b>3</b>	17,09	1,62	3,84	0,58
	<b>4</b>	2,83	0,45	0,70	0,18
	<b>5,5</b>	1,68	0,48	0,31	0,17
	<b>7,0</b>	1,75	0,20	0,39	0,13
	pH	μg/g	± 95% ε.ε.	μg/g	± 95% ε.ε.
<b>Ni</b>	<b>3</b>	157,63	23,51	140,91	22,79
	<b>4</b>	136,47	23,54	97,39	6,04
	<b>5,5</b>	82,71	16,12	41,25	3,68
	<b>7,0</b>	18,58	1,08	10,20	1,66
	pH	μg/g	± 95% ε.ε.	μg/g	± 95% ε.ε.
<b>Zn</b>	<b>3</b>	519,29	59,39	476,12	60,73
	<b>4</b>	15,64	53,08	225,81	225,56
	<b>5,5</b>	191,80	17,13	79,30	18,19
	<b>7,0</b>	12,05	1,03	4,97	1,09

#### 8.2.4 Πειράματα έκπλυσης με στήλες συνεχούς ροής

Ο σκοπός της πραγματοποίησης μιας σειράς πειραμάτων συνεχούς έκπλυσης ήταν να ποσοτικοποιηθεί η ποσότητα των βαρέων μετάλλων που απελευθερώνεται από το έδαφος υπό διαφορετικές συνθήκες pH και ροής. Αυτά τα τεστ είναι συνήθως πιο αντιπροσωπευτικά των πραγματικών περιβαλλοντικών συνθηκών από ότι τα πειράματα εκχύλισης τύπου batch.

Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές παροχές και δύο διαφορετικά pH.

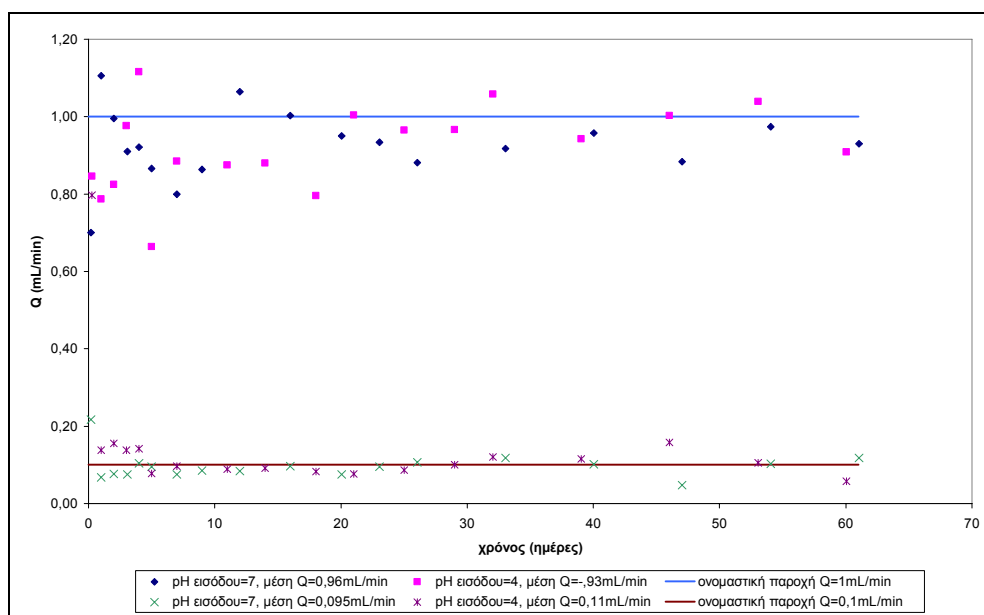
Η αποσάθρωση των εδαφών λαμβάνει χώρα παρουσία όξινων διαλυμάτων. Καθώς η αποσάθρωση των εδαφών καταναλώνει υδρογονοκατιόντα, αναμένεται ότι η ο ρυθμός της αποσάθρωσης θα αυξηθεί σε χαμηλότερες τιμές του pH. Αυτή η αύξηση στην αποσάθρωση θα έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση των μετάλλων που έχουν καθιζάνει στην επιφάνεια του εδάφους ή έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια των ορυκτών. Το pH της έκλουσης των στηλών καταγράφηκε ώστε να καθορισθεί ο βαθμός της αποσάθρωσης του εδάφους. Αζίδιο του νατρίου χρησιμοποιήθηκε για να αποτρέψει τη βιολογική ανάπτυξη. Η βιολογική ανάπτυξη θα είχε την τάση να αυξήσει το pH και να περιορίσει την κινητικότητα των μετάλλων.

Οι δύο διαφορετικές τιμές pH που επιλέχθηκαν ήταν 7,0 και 4,0. Η πρώτη τιμή επιλέχθηκε καθώς είναι αντιπροσωπευτική για την περίπτωση του νερού που διεισδύει στην ακόρεστη ζώνη. Το pH 4,0 χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει το φαινόμενο της όξινης κατακρήμνισης. Οι δυο παροχές επιλέχθηκαν ώστε να επιτρέψουν μια τουλάχιστον πεντηκονταετή κατακρήμνιση να διεισδύσει στο έδαφος των στηλών. Οι ονομαστικές παροχές (0,1 mL/min και 1,0 mL/min) επιλέχθηκαν ώστε να παρέχουν μια διαφορά της μιας τάξης μεγέθους, ώστε να εξεταστεί η επίδραση της ροής του νερού στη διεργασία της έκπλυσης.

Η χρήση κορεσμένων συνθηκών και συνεχούς ροής για τις στήλες χρειάζεται περισσότερη εξήγηση. Οι συνθήκες κορεσμού είναι αντιπροσωπευτικές του μετώπου της κατακρήμνισης που διαπερνά την ακόρεστη ζώνη. Οι στήλες παρέμειναν κορεσμένες, ώστε να εξασφαλίζεται πιο ομοιόμορφη ροή. Ο χρόνος παραμονής στη στήλη δεν παρέχει αρκετό χρόνο ώστε το pH να φθάσει σε ισορροπία. Αυτό είναι ιδιαίτερα συντηρητικό για τις στήλες με pH=4,0. Το χαμηλό pH επιτρέπει την έκπλυση μεγαλύτερης ποσότητας μετάλλων από το έδαφος. Η διαρκής ροή ελαχιστοποιεί, επίσης, την καθίζηση των μετάλλων στο εσωτερικό των στηλών. Η δημιουργία κατακρημνισμάτων επιβραδύνει την απελευθέρωση των μετάλλων από τη στήλη.

Το διάλυμα έκλουσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν  $\text{NaNO}_3$  0,1M. Η ιοντική ισχύς του υγρού έκλουσης και η συγκέντρωση του  $\text{Na}^+$  θα έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη απελευθέρωση μετάλλων από εκείνη που θα παρατηρούνταν υπό φυσικές συνθήκες εξαιτίας των πιθανών ανταγωνιστικών επιδράσεων του νατρίου. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τα αποτελέσματα των πειραμάτων έκπλυσης με στήλες να είναι μεν συντηρητικά, αλλά και πιο ρεαλιστικά από τα batch πειράματα έκπλυσης.

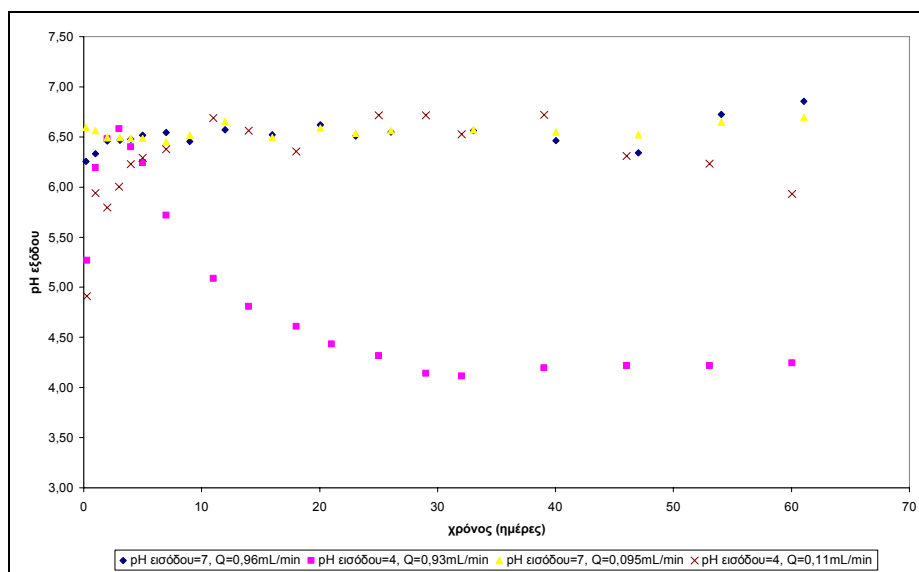
Οι αναλύσεις για την ύπαρξη μετάλλων στην εκροή πραγματοποιήθηκαν για ένα χρονικό διάστημα δυο μηνών. Η κάθε πειραματική στήλη λειτουργούσε σε τριπλέτες. Η κινητήρια δύναμη για τη ροή του νερού ήταν η βαρύτητα. Η παροχή στην κάθε στήλη ελέγχονταν και διορθωνόταν σε ημερήσια βάση τουλάχιστον. Η ονομαστικές παροχές, καθώς και οι πραγματικές παροχές για τις στήλες φαίνεται στο Σχήμα-8.3.



Σχήμα 8.3-Τυπικές τιμές παροχής στις στήλες έκπλυσης συνεχούς ροής.

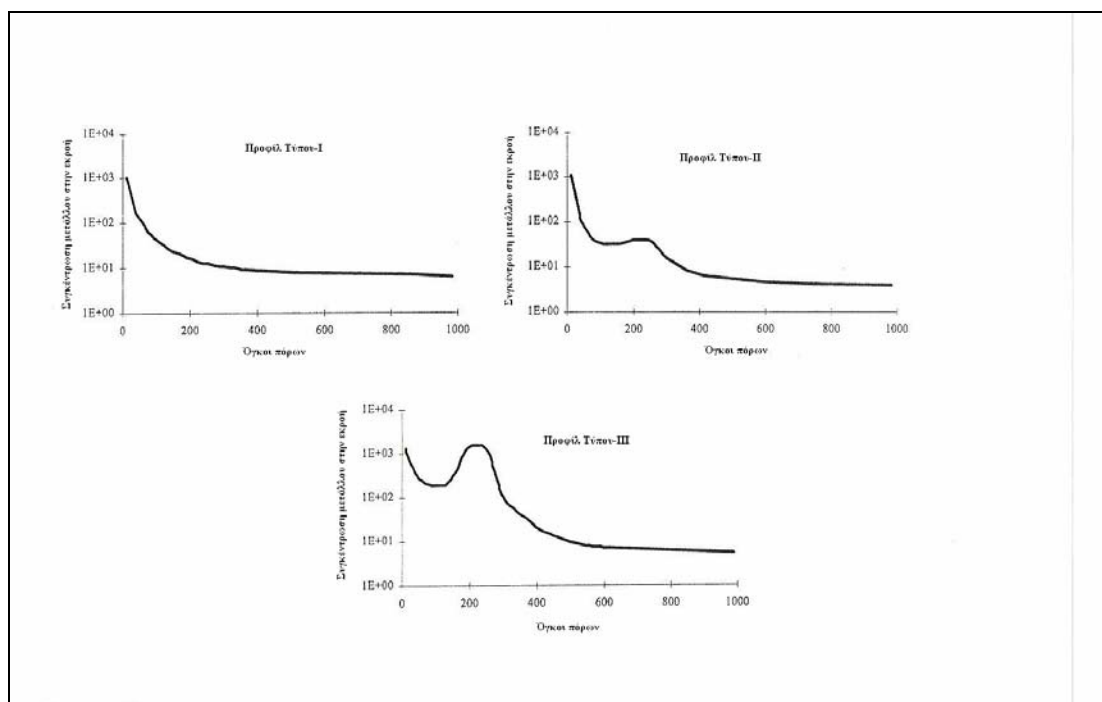
Το pH της εξόδου δεν ήταν σταθερό και εξαρτιόταν από το pH του νερού της τροφοδοσίας και από την ικανότητα του εδάφους να εξουδετερώνει την όξινη εισροή που δέχονταν. Οι στήλες στις οποίες το pH της εισόδου ήταν 7, αρχικά έδιναν νερό εξόδου με pH, κοντά στο εδαφικό pH ( $\sim \pm 1$ ) και σταδιακά προς το τέλος των πειραμάτων το pH έφτασε την τιμή 6,9. Οι χαμηλότερες τιμές του pH καταγράφηκαν στα πρώτα δείγματα. Η χαμηλότερη τιμή του pH οδήγησε στη διαλυτοποίηση των μετάλλων και στη μεταφορά τους στην εκροή της στήλης.

Στις στήλες στις οποίες το νερό τροφοδοσίας είχε pH=4 και ονομαστική παροχή 1mL/min, το pH της εξόδου στα πρώτα δείγματα ήταν μεγαλύτερο του 4,0 (κοντά στο εδαφικό pH) εξαιτίας της ικανότητας του εδάφους να εξουδετερώνει την όξινη εισροή. Καθώς, η ικανότητα αυτή του εδάφους εξασθενούσε, το pH άρχισε να μειώνεται (Σχήμα-8.4). Στην περιοχή που παρατηρείται η μείωση του pH αναμένεται να υπάρξει μεγαλύτερη διαλυτοποίηση και έκπλυση των μετάλλων στην εκροή της στήλης. Η μέγιστη τιμή του pH που παρατηρήθηκε στην εκροή της στήλης ήταν 6,6. Για τις στήλες με pH=4 και ονομαστική παροχή 0,1mL/min, παρατηρείται ότι οι τιμές του pH παραμένουν καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων υψηλές, καθώς η ικανότητα του εδάφους να εξουδετερώνει την όξινη εισροή δεν έχει εξαντληθεί.



Σχήμα 8.4-Τυπικές τιμές pH για τις στήλες έκπλυσης συνεχούς ροής.

Τα προφίλ των συγκεντρώσεων στην εκροή των στηλών διαφέρουν. Σε pH=7 το προφίλ των συγκεντρώσεων σχεδόν όλων των μετάλλων (πλην του χρωμίου) ακολουθεί το προφίλ Τύπου-I (Σχήμα-8.5). Το προφίλ Τύπου-I ξεκινά με μια αρχική μέγιστη συγκέντρωση του μετάλλου. Καθώς περισσότερο νερό διέρχεται από τη στήλη, μεγαλύτερη ποσότητα του μετάλλου έχει εκπλυθεί και υπάρχει μικρότερη διαθέσιμη ποσότητα για έκπλυση ανά μονάδα όγκου πόρων εδάφους. Το μέγεθος της μέγιστης συγκέντρωσης στην έξοδο για αυτό το προφίλ, είναι συνάρτηση της ολικής ποσότητας του μετάλλου στο έδαφος, του pH του εδαφικού διαλύματος και του ρυθμού της απελευθέρωσης του μετάλλου. Η ολική ποσότητα των μετάλλων έχει υπολογισθεί από προηγούμενα πειράματα. Το pH της εξόδου έχει, επίσης, μετρηθεί. Καθώς οι δυο πρώτοι παράγοντες είναι γνωστοί, μπορεί να ποσοτικοποιηθεί και ο ρυθμός της απελευθέρωσης των μετάλλων για αυτό το προφίλ. Οι συσχετίσεις μεταξύ αυτών των τριών παραγόντων είναι σύνθετοι και απαιτούν περαιτέρω πειράματα και μοντελοποίηση.



**Σχήμα 8.5-Τυπικά προφίλ συγκεντρώσεων εκροής των μετάλλων στις στήλες συνεχούς ροής. [Πηγή: Lackovic et al., 1996]**

Το προφίλ Τύπου-III είναι αντιπροσωπευτικό των μετάλλων στις στήλες με pH=4. Το προφίλ Τύπου-III διαφέρει από το προφίλ Τύπου-I, στο ότι παρουσιάζει μεγάλη εξάρτηση από την ικανότητα του εδάφους να ρυθμίζει μια όξινη εισροή. Το προφίλ τύπου-III ξεκινά με μια αρχική μείωση στη συγκέντρωση του μετάλλου στην εκροή, η οποία δείχνει ότι υπάρχει μια μείωση στο ρυθμό έκπλυσης, καθώς το pH έχει λάβει τη μέγιστη τιμή του. Αυτό συνοδεύεται από μια μεγάλη αύξηση στο ρυθμό της έκπλυσης που παρατηρείται ταυτόχρονα με μια πτώση του pH.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα για αυτό το προφίλ είναι η συμπεριφορά του κάδμιου. Η συγκέντρωση του καδμίου μετά την πρώτη δειγματοληψία (~3 όγκοι πόρων) ήταν περίπου 8000 ppb και το pH του δείγματος ήταν 5,2. Τα επόμενα τρία δείγματα είχαν διαδοχικά μικρότερη συγκέντρωση καδμίου και το αντίστοιχο pH των δειγμάτων αυξήθηκε μέχρι την τιμή 6,5 (η μέγιστη καταγεγραμμένη). Καθώς η όξινη εισροή εξασθένισε τη φυσική ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους, το pH της εκροής της στήλης άρχισε να μειώνεται. Η μείωση του pH προκάλεσε μια απελευθέρωση καδμίου από το έδαφος και αύξησε το ρυθμό έκπλυσης. Το pH της εξόδου συνέχισε να μειώνεται και πλησίασε το pH της εισόδου. Η συγκέντρωση του καδμίου έφθασε σε ένα τοπικό μέγιστο (κορυφή) και στη συνέχεια μειώθηκε ακολουθώντας ένα προφίλ Τύπου-I. Είναι, επομένως, εμφανές ότι το προφίλ Τύπου-III ελέγχεται από την ικανότητα του εδάφους να εξουδετερώνει μια όξινη εισροή.

Το προφίλ Τύπου-II αποτελεί συνδυασμό των Τύπων-I και III. Το βασικό σημείο διαχωρισμού των προφίλ Τύπου-II και III είναι η μορφή της δεύτερης κορυφής. Ο

Τύπος-II δεν εμφανίζει αύξηση στο ρυθμό έκπλυσης με ταυτόχρονη μείωση του pH. Μεταξύ των προφίλ I και II η διαφορά είναι πιο δυσδιάκριτη. Κάποιες φορές είναι δύσκολο να γίνει ο διαχωρισμός ανάμεσα στο πειραματικό σφάλμα και στην αλλαγή στη συγκέντρωση εξαιτίας κάποιας πτώσης στο pH. Αυτό είναι πιο εμφανές σε συγκεντρώσεις κοντά στο όριο ανίχνευσης.

Υπάρχουν αρκετοί βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό της απελευθέρωσης των μετάλλων από τα εδάφη και που συνεπακόλουθα επηρεάζουν και τη μορφή των προφίλ της συγκέντρωσης. Αυτοί οι παράγοντες είναι:

1. η ποσότητα του μετάλλου στο έδαφος
2. το pH του νερού που βρίσκεται σε επαφή με το έδαφος
3. το κλάσμα των εύκολα ανταλλάξιμων και μη ισχυρά δεσμευμένων μεταλλικών ιόντων και συμπλόκων και
4. η ικανότητα του εδάφους να εξουδετερώνει μια όξινη εισροή.

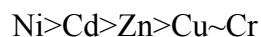
#### ▪ Στήλες με pH εισόδου 7

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, για τις στήλες με pH εισόδου 7, τα περισσότερα μέταλλα ακολουθούν το προφίλ Τύπου-I. Αυτό το προφίλ, γενικά, αναμένεται, όταν το pH του εδαφικού διαλύματος δε μεταβάλλεται σημαντικά. Στον Πίνακα-8.6 φαίνεται ο μέσος όρος των κλασμάτων (τριπλέτες) της ολικής μάζας του κάθε μετάλλου που έχει απομακρυνθεί, από τις στήλες μετά το πέρας των πειραμάτων. Η ολική ποσότητα που έχει χρησιμοποιηθεί στους υπολογισμούς είναι αυτή που προέκυψε από τα πειράματα της HF Acid Digestion Method. Ο πίνακας αυτός δίνει μια ένδειξη της ποσότητας του κάθε μετάλλου που απομακρύνεται σε συνθήκες σταθερού pH και ονομαστικής παροχής τροφοδοσίας 1,0 mL/min. Η μέση ετήσια κατακρήμνιση στο Connecticut ήταν 116cm βασιζόμενη στη μέση καταγεγραμμένη τιμή για τα έτη 1964-1988. Για εσωτερική διάμετρο στήλης 3,5cm, ένας όγκος εισροής 1117 mL αντιστοιχεί σε ένα έτος κατακρήμνισης.

**Πίνακας-8.6 Ποσοστό έκπλυσης των μετάλλων σε pH εισόδου 7 και ονομαστική παροχή 1,0 mL/min. [Πηγή: Lackovic et al., 1996]**

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

Από τον Πίνακα-8.6 φαίνεται ότι στο Πεδίο-3 το νικέλιο είναι το περισσότερο κινητικό μέταλλο, το οποίο ακολουθείται από το κάδμιο. Η σειρά κινητικότητας έχει ως εξής:



Καθώς, το προφίλ της συγκέντρωσης των περισσότερων μετάλλων ακολουθεί τον Τύπο-I, η μεγαλύτερη ποσότητα της μάζας απομακρύνθηκε στα πρώτα χρόνια της ισοδύναμης κατακρήμνισης. Ο ρυθμός της απελευθέρωσης των μετάλλων μετά από 50 έτη ισοδύναμης κατακρήμνισης έχει μειωθεί και πιθανόν ελέγχεται από αντιδράσεις αργής διαλυτοποίησης στην επιφάνεια ή διάχυσης από τους εσωτερικούς πόρους.

#### ▪ Στήλες με pH εισόδου 4

Το προφίλ των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε αυτό το pH έχει συζητηθεί παραπάνω. Το γεγονός ότι τα προφίλ σε αυτό το pH εμπίπτουν στον Τύπο-III οφείλεται στο σχετικά υψηλό εδαφικό pH, στη μεγάλη ποσότητα των μετάλλων στο έδαφος, καθώς και στην ικανότητα του εδάφους να εξουδετερώνει την εισροή οξέων. Το κλάσμα της ολικής ποσότητας των μετάλλων που έχει απομακρυνθεί σε αυτές τις συνθήκες (pH εισόδου=4 και ονομαστική παροχή τροφοδοσίας 1,0 mL/min) φαίνεται στον Πίνακα-8.7.

**Πίνακας-8.7 Ποσοστό έκπλυσης των μετάλλων σε pH εισόδου 4 και ονομαστική παροχή 1,0 mL/min. [Πηγή: Lackovic et al., 1996]**

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

Το κάδμιο φαίνεται ότι είναι το πιο κινητικό από τα πέντε μέταλλα που μελετώνται σε αυτές τις συνθήκες. Το γεγονός ότι το κλάσμα απομάκρυνσης υπερβαίνει το 100% οφείλεται στον ανθρώπινο παράγοντα (λάθη κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ή/και την ανάλυση των αποτελεσμάτων). Εκτός από το κάδμιο, το νικέλιο, ο ψευδάργυρος και ο χαλκός έδειξαν σημαντική κινητικότητα. Παρόλα αυτά, ένα σημαντικό τμήμα της ποσότητάς τους παρέμεινε δεσμευμένο στο έδαφος.



Στον Πίνακα-8.8 φαίνεται ο εκτιμώμενος χρόνος για την έκπλυση του 100% των μετάλλων από το έδαφος.

**Πίνακας-8.8** Ισοδύναμα έτη κατακρήμνισης σε pH 4 για την απομάκρυνση του 100% των μετάλλων από τις στήλες των εδαφών. [Πηγή: Lackovic et al., 1996]

Μέταλλο	Έτη
Κάδμιο	72
Χρώμιο	2496
Χαλκός	261
Νικέλιο	265
Ψευδάργυρος	133

Αυτός ο πίνακας δείχνει πόσο χρονικό διάστημα χρειάζεται να εκπλυθεί η υπολειμματική συγκέντρωση των μετάλλων από το έδαφος, υπό συντηρητικές εκτιμήσεις. Η υπολειμματική συγκέντρωση των μετάλλων θα χρειαστεί μερικές εκατοντάδες έτη να απομακρυνθεί από το έδαφος. Ο πραγματικός χρόνος θα είναι μεγαλύτερος, καθώς το pH της κατακρήμνισης θα έχει εξουδετερωθεί πριν φθάσει στην περιοχή της ρύπανσης. Ο ρυθμός της μεταφοράς μάζας, επίσης, θα μειωθεί, παρατείνοντας το χρόνο.

### 8.3 Όρια λήψης μέτρων σε εδάφη

Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. έχει εκδώσει οδηγία σχετικά με την εκτίμηση της επικινδυνότητας της ρύπανσης σε μια περιοχή. Η οδηγία περιλαμβάνει συγκεκριμένες εξισώσεις, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Η μεθοδολογία διαφοροποιείται μεταξύ των καρκινογόνων και των μη-καρκινογόνων στοιχείων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, όλα τα μέταλλα θεωρούνται μη-καρκινογόνα (Νικολαΐδης και συνεργάτες, 1999).

Η εξίσωση για τα όρια λήψης μέτρων για κατάποση μη-καρκινογόνων ρύπων στα αστικά και βιομηχανικά/εμπορικά εδάφη υπολογίστηκε από την εξίσωση:

$$\text{Screening Level (mg/kg)} = \frac{\text{THQ} * \text{BW} * \text{AT} * 365\text{d/yr}}{1/\text{RfD}_o * 10^{-6} \text{ kg / mg} * \text{EF} * \text{ED} * \text{IR}}$$

Όπου

		Αστικά εδάφη	Βιομηχανικά εδάφη
Screening Level	Όριο Λήψης Μέτρων (mg/kg):		
THQ:	Λόγος ορίου επικινδυνότητας (χωρίς	= 1	= 1

	μονάδες)		
BW :	Βάρος σώματος (kg)	= 15	= 70
AT :	Μέση χρονική διάρκεια σε έτη (yr)	= 6	= 25
RfD <sub>o</sub> :	Ημερήσια δόση αναφοράς δια της τροφής (mg/kg-ανά ημέρα)	= ανάλογα με το κάθε χημικό στοιχείο από σχετικό πίνακα	= ανάλογα με το κάθε χημικό στοιχείο από σχετικό πίνακα
EF :	Συχνότητα έκθεσης [ημέρες/έτος (d/yr)]	= 350	= 250
ED :	Διάρκεια έκθεσης σε έτη (yr)	= 6	= 25
IR :	Αναλογία κατάποσης εδάφους [mg/ημέρα (mg/d)]	= 200	= 50

Ο Πίνακας-8.9 παρουσιάζει μια σύγκριση των Ορίων Λήψης Μέτρων στα εδάφη στο Connecticut (State of Connecticut, 1996) με τις μέσες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο Πεδίο-3.

**Πίνακας-8.9 Σύγκριση της ρύπανσης του εδάφους σύμφωνα με τα Όρια Λήψης Μέτρων άμεσης έκθεσης του πληθυσμού της αστικής και βιομηχανικής/εμπορικής περιοχής του Πεδίου-3.**

Ανόργανα στοιχεία	Δείγματα εδαφών		Αστικά κριτήρια	Βιομηχανικά κριτήρια
	Αριθμητικός μέσος(mg/kg)	Διάμεσος(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
<b>Κάδμιο</b>	306	297	34	1000
<b>Χαλκός</b>	409	402	2500	76000
<b>Νικέλιο</b>	224	207	1400	7500
<b>Ψευδάργυρος</b>	648	634	20000	610000
<b>Χρώμιο, σύνολο</b>	150	144	100	100
<b>Χρώμιο, τρισθενές</b>			3900	51000
<b>Χρώμιο, εξασθενές</b>			100	100

Από τον παραπάνω πίνακα, φαίνεται ότι το κάδμιο και το χρώμιο υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια για τα αστικά εδάφη, ενώ το χρώμιο τα υπερβαίνει και για τα βιομηχανικά εδάφη. Για να εκτιμηθεί ποια στοιχεία μπορεί να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων και στο περιβάλλον, υπολογίστηκε ο Δείκτης Μέσης Πολλαπλής Χημικής Δυνητικής Επίπτωσης (Mean Multiple Chemical Potential Impact Index), τόσο για αστικά όσο και για βιομηχανικά εδάφη (Πίνακας-8.10). Ο δείκτης αυτός προέκυψε προσθέτοντας το μέσο δείκτη επικινδυνότητας [(μέση συγκέντρωση δείγματος/Ορια Λήψης Μέτρων)-1] για κάθε στοιχείο που έχει λόγο μεγαλύτερο της μονάδας.

**Πίνακας-8.10 Υπολογισμός του Δείκτη Μέσης Πολλαπλής Χημικής Δυνητικής Επίπτωσης για το έδαφος στο Πεδίο-3.**

<b>Ανόργανα στοιχεία</b>	<b>Μέσος Όρος Δείκτη Επικινδυνότητας Αστικών Εδαφών</b>	<b>Μέσος Όρος Δείκτη Επικινδυνότητας Βιομηχανικών/Εμπορικών Εδαφών</b>
<b>Κάδμιο</b>	8	0,3
<b>Χαλκός</b>	0,2	-
<b>Νικέλιο</b>	0,16	-
<b>Ψευδάργυρος</b>	0,03	-
<b>Χρώμιο</b>	1,5	1,5
<b>Δείκτης Πολλαπλής Χημικής Δυνητικής Επίπτωσης</b>	7,5	0,5

Από πλευράς άμεσης τοξικότητας, θα πρέπει να δοθεί προσοχή κυρίως στο κάδμιο και πιθανόν και στο χρώμιο στα αστικά εδάφη, καθώς είναι τα μοναδικά στοιχεία που έχουν μέσο δείκτη επικινδυνότητας μεγαλύτερο της μονάδας. Στα βιομηχανικά εδάφη με τις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις, δε φαίνεται κάποιο από τα μέταλλα να είναι άμεσα επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9-Μοντελοποίηση των batch πειραμάτων εκρόφησης με το μοντέλο MINEQL+

### 9.1 Εισαγωγικά

Το pH αποτελεί μια από τις βασικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την απελευθέρωση και την κινητικότητα των ρυπαντών στο έδαφος. Όπως αναφέρει ο McBride (1994), οι χημικές συνθήκες στο έδαφος είναι πολύ σημαντικές για τη συγκράτηση των μετάλλων. Υψηλές τιμές pH ευνοούν την προσρόφηση και καθίζηση οξειδίων, υδροξειδίων και ανθρακικών των μεταλλικών κατιόντων. Η αλκαλικότητα μπορεί, επίσης, να κινητοποιήσει ορισμένα μεταλλικά κατιόντα (π.χ. του χαλκού), καθώς ευνοεί το σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων του μετάλλου με την οργανική ύλη ή με υδροξύλια.

Το εδαφικό pH στην περιοχή μελέτης έχει υπολογισθεί ότι είναι 6,62. Σε αυτήν την τιμή του pH, τα μεταλλικά κατιόντα που έχουν εντοπισθεί στο έδαφος θα έχουν σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στο εδαφικό νερό. Κάποια μεταβολή στις χημικές συνθήκες του εδάφους, π.χ. μείωση του εδαφικού pH (όξινη βροχή), θα μπορούσε να προκαλέσει την απελευθέρωση μιας σημαντικής ποσότητας ρυπαντών στο νερό.

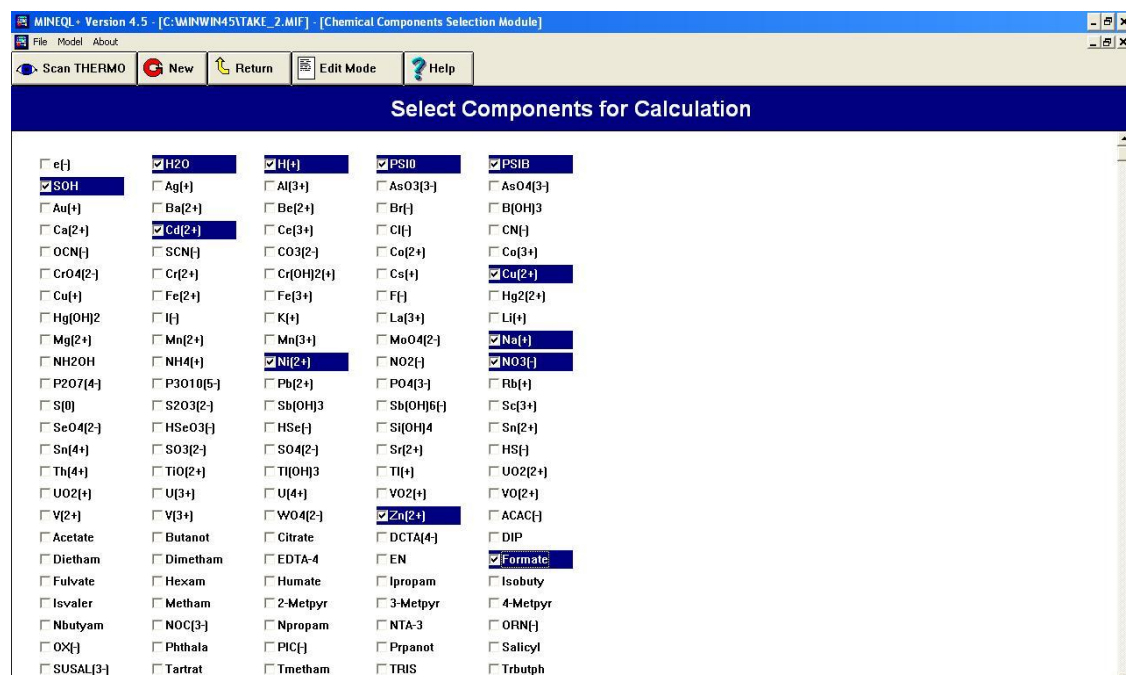
Από την περιοχή μελέτης έχουν ληφθεί δείγματα εδαφών και έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα για την εκτίμηση της επίδρασης του pH (pH=3,0, 4,0, 5,5 και 7,0) στην εκρόφηση των βαρέων μετάλλων από το έδαφος το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με υδατικό διάλυμα 0,1M NaNO<sub>3</sub> σε δυο διαφορετικές αναλογίες εδάφους/αιωρήματος (2% και 10%) (Κεφάλαιο 8). Στην παρούσα ενότητα θα επιχειρηθεί η μοντελοποίηση αυτών των δεδομένων. Επιλέγεται, αρχικά, η αναλογία εδάφους/διαλύματος 10%. Υπάρχουν πειραματικά αποτελέσματα για τέσσερις τιμές pH και έχουν ληφθεί τρεις μετρήσεις (triplicates) για την κάθε τιμή του pH. Το μοντέλο που θα χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων είναι το μοντέλο χημικής ισορροπίας MINEQL+.

### 9.2 Μεθοδολογία

#### 9.2.1 Επιλογή των χημικών συστατικών που περιγράφουν το σύστημα

Τα συστατικά του συστήματος είναι τα μέταλλα: Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, τα στοιχεία του ηλεκτρολύτη Na<sup>+</sup> και NO<sub>3</sub><sup>-</sup> και η διαλυτή οργανική ύλη (Org). Συστατικά, επίσης, αποτελούν, η οργανική ύλη (ROH) καθώς και τα οξείδια του σιδήρου (SOH) που καλύπτουν την επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, τα οποία σχηματίζουν σύμπλοκα επιφανείας με τα μέταλλα. Το μοντέλο προσρόφησης που έχει επιλεγεί να χρησιμοποιηθεί είναι το TLM. Επομένως, πρέπει να δηλωθούν ως συστατικά και τα δυναμικά επιφανείας  $\psi_0$  (PSIO) και  $\psi_B$  (PSIB). Πρέπει να σημειωθεί ότι το μοντέλο δίνει τη δυνατότητα στο χρήστη να εισάγει νέα συστατικά τα οποία δεν είναι καταχωρημένα στη δική του βάση δεδομένων. Τα συστατικά που

εισήχθησαν στη συγκεκριμένη περίπτωση με αυτόν τον τρόπο είναι τα ROH,  $\text{Cr}^{3+}$  και Org.



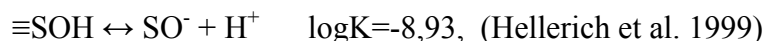
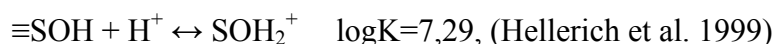
Σχήμα 9.1-Επιλογή των συστατικών του συστήματος στο περιβάλλον εργασίας του MINEQL+

### 9.2.2 Δημιουργία των χημικών ειδών

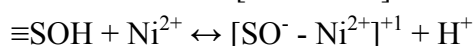
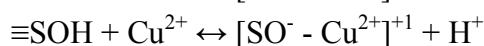
Στη συνέχεια, βάσει των συστατικών του συστήματος, έγινε η σάρωση της βάσης των θερμοδυναμικών δεδομένων (Scan Thermo). Το μοντέλο δημιουργεί αυτόματα έναν θερμοδυναμικό πίνακα με όλα τα χημικά είδη που είναι δυνατόν να σχηματισθούν στο συγκεκριμένο σύστημα. Στον πίνακα αυτό, όμως, δεν περιλαμβάνονται τα χημικά είδη που προκύπτουν από τα συστατικά που προστέθηκαν από το χρήστη. Επομένως, στο tableau πρέπει να προστεθούν τα χημικά είδη που προκύπτουν από τη συμπλοκοποίηση των μετάλλων με τα οξείδια και την οργανική ύλη της επιφάνειας των εδαφικών σωματιδίων, καθώς επίσης και οι αντιδράσεις του τρισθενούς χρωμίου στην υδατική φάση. Συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις που προστέθηκαν είναι οι εξής:

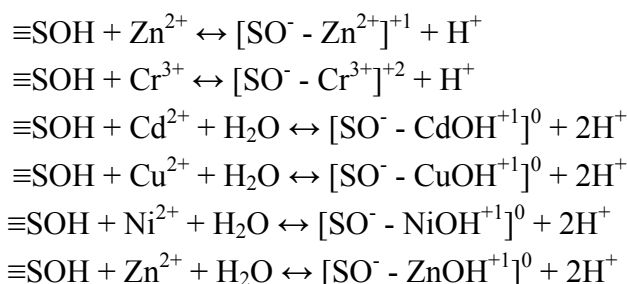
#### Αντιδράσεις στην Επιφάνεια των Οξειδίων

- Επιφανειακής οξύτητας



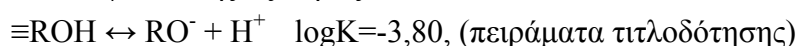
- Επιφανειακής προσρόφησης κατιόντων



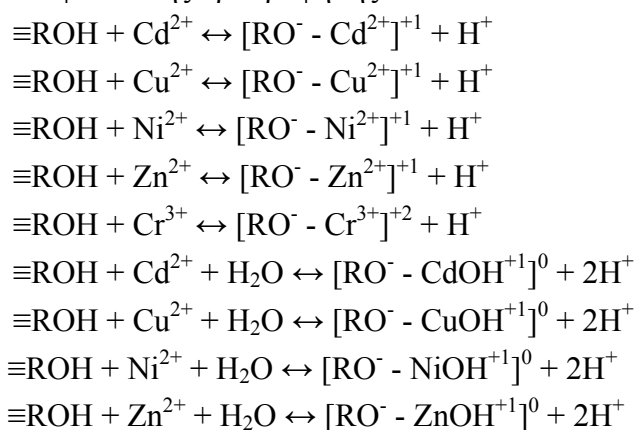


### Αντιδράσεις στην οργανική ύλη του εδάφους

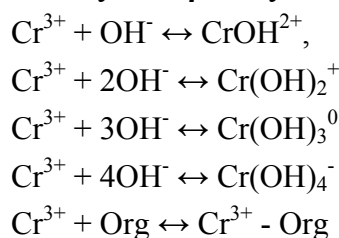
- Επιφανειακής οξύτητας



- Επιφανειακής προσρόφησης κατιόντων



### Υδατικές αντιδράσεις του τρισθενούς χρωμίου



Οι σταθερές χημικής ισορροπίας των αντιδράσεων που προστέθηκαν στο σύστημα βρέθηκαν είτε από τη βιβλιογραφία, όταν ήταν δυνατόν, είτε προέκυψαν μετά από βαθμονόμηση του μοντέλου. Συγκεντρωτικά οι τελικές τιμές των  $\log K$  που προέκυψαν μετά από τη βαθμονόμηση του μοντέλου είναι οι εξής:

**Πίνακας 9.1-Σταθερές χημικής ισορροπίας των χημικών ειδών που προστέθηκαν στο tableau του συστήματος**

Χημικό είδος	logK	πηγή
$[\text{SO}^- - \text{Cd}^{2+}]^{+1}$	0,47	(Dzombak & Morel, 1991)
$[\text{SO}^- - \text{Cu}^{2+}]^{+1}$	2,89	(Dzombak & Morel, 1991)
$[\text{SO}^- - \text{Ni}^{2+}]^{+1}$	0,37	(Dzombak & Morel, 1991)
$[\text{SO}^- - \text{Zn}^{2+}]^{+1}$	0,99	(Dzombak & Morel, 1991)
$[\text{SO}^- - \text{Cr}^{3+}]^{+2}$	3,2	(Nikolaidis et al., 1999), βαθμονομημένη
$[\text{SO}^- - \text{CdOH}^{+1}]^0$	-4,2	βαθμονομημένη
$[\text{SO}^- - \text{CuOH}^{+1}]^0$	-10,0	βαθμονομημένη
$[\text{SO}^- - \text{NiOH}^{+1}]^0$	-3,3	βαθμονομημένη
$[\text{SO}^- - \text{ZnOH}^{+1}]^0$	-5,1	βαθμονομημένη
$[\text{RO}^- - \text{Cd}^{2+}]^{+1}$	-2,8	(Νικολαΐδης, 2005)
$[\text{RO}^- - \text{Cu}^{2+}]^{+1}$	-0,5	(Νικολαΐδης, 2005)
$[\text{RO}^- - \text{Ni}^{2+}]^{+1}$	-1,8	(Νικολαΐδης, 2005)
$[\text{RO}^- - \text{Zn}^{2+}]^{+1}$	-2,0	(Νικολαΐδης, 2005)
$[\text{RO}^- - \text{Cr}^{3+}]^{+2}$	-0,10	(Nikolaidis et al., 1999)
$[\text{RO}^- - \text{CdOH}^{+1}]^0$	-3,9	βαθμονομημένη
$[\text{RO}^- - \text{CuOH}^{+1}]^0$	-9,3	βαθμονομημένη
$[\text{RO}^- - \text{NiOH}^{+1}]^0$	-3,9	βαθμονομημένη
$[\text{RO}^- - \text{ZnOH}^{+1}]^0$	-4,0	βαθμονομημένη
$\text{CrOH}^{2+}$	-10,0	(Nikolaidis et al., 1999)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$	-18,3	(Nikolaidis et al., 1999)
$\text{Cr}(\text{OH})_3^0$	-24,0	(Nikolaidis et al., 1999)
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	-28,6	(Nikolaidis et al., 1999)
$\text{Cr}^{3+} - \text{Org}$	11,5	(Nikolaidis et al., 1999), βαθμονομημένη

Από τις παραπάνω τιμές των σταθερών χημικής ισορροπίας είναι δυνατόν να εκτιμηθεί η σχετική κινητικότητα των μετάλλων μεταξύ τους.

**Πίνακας 9.2-Σειρά κινητικότητας βαρέων μετάλλων λόγω προσρόφησης σε οξείδια του σιδήρου**

<b>logK<sub>SO-Me+</sub></b>	0,37	0,47	0,99	2,89	3,2
<b>Σειρά κινητικότητας (φθίνουσα)</b>	Ni	Cd	Zn	Cu	Cr

**Πίνακας 9.3-Σειρά κινητικότητας βαρέων μετάλλων λόγω προσρόφησης στην οργανική ύλη**

<b>logK<sub>RO-Me+</sub></b>	-2,8	-2,0	-1,8	-0,5	-0,1
<b>Σειρά κινητικότητας (φθίνουσα)</b>	Cd	Zn	Ni	Cu	Cr

Σύμφωνα με τους Lackovic et al. (1996) από τα πειράματα των διαδοχικών εκχυλίσεων εκτιμάται ότι η σειρά κινητικότητας έχει ως εξής:  $\text{Cd} > \text{Ni} \sim \text{Zn} > \text{Cr} \sim \text{Cu}$ . Αυτή η κατάταξη βασίζεται στο σχετικό ποσοστό του κάθε μετάλλου στα κλάσματα της δέσμευσης στο ανταλλάξιμο και στο ανθρακικό τμήμα του εδάφους.

Αυτή η σειρά κινητικότητας ταυτίζεται με αυτήν που προκύπτει από τη σύγκριση των  $\log K_{\text{RO-Me}^+}$  (Πίνακας 9.3). Η σειρά κινητικότητας είναι λίγο διαφορετική βάσει των  $\log K_{\text{SO-Me}^+}$  (Πίνακας 9.2).

Όπως σημειώνεται από τον Νικολαΐδη (2005), οι σειρές κινητικότητας που βασίζονται στη σύγκριση των  $\log K$  δείχνουν την τάση προσρόφησης και εκχύλισης κάθε μετάλλου στα οξείδια του σιδήρου και στην οργανική ύλη. Η πραγματική σειρά κινητικότητας διαμορφώνεται από τις συγκεντρώσεις των διαφόρων μετάλλων και επιφανειακών θέσεων προσρόφησης καθώς και από το pH του διαλύματος.

Name	H2O	H(+)	PSIO	Log K	Delta H
SOH-CdOH (+1)	0	-1	-1	0.47000	0.0000
SOH-CuOH (+1)	0	-1	-1	2.6900	0.0000
SOH-ONi (+1)	0	-1	-1	0.27000	0.0000
SOH-ZnOH (+1)	0	-1	-1	0.99000	0.0000
Cd (OH) 2 ROH	1	-2	0	-2.9000	0.0000
Cu (OH) 2 ROH	1	-2	0	-9.2000	0.0000
Ni (OH) 2 ROH	1	-2	0	-2.9000	0.0000
Zn (OH) 2 ROH	1	-2	0	-4.0000	0.0000
Cr3+OHROH (+2)	1	-1	0	-0.10000	0.0000
CdOHROH (+1)	0	-1	0	-2.8000	0.0000
CuOHROH (+1)	0	-1	0	-0.50000	0.0000
NiOHROH (+1)	0	-1	0	-1.8000	0.0000
Total Conc. [M] →	1.000E-18	1.000E-18	1.300E-03		

Σχήμα 9.2-Τμήμα από το tableau του συστήματος στο περιβάλλον εργασίας του MINEQL+.

### 9.2.3 Καθορισμός της ολικής συγκέντρωσης των συστατικών

Στη συνέχεια δηλώνονται οι αρχικές συγκεντρώσεις των συστατικών σε Molarity. Καθώς η τιτλοδότηση ξεκινά από pH 1,0, οι αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων δεν είναι γνωστές από πειραματικές διαδικασίες και θα πρέπει να βαθμονομηθούν. Επειδή αναμένεται μείωση της διαλυτής συγκέντρωσης των μετάλλων με την αύξηση του pH, η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης θα πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση ή μεγαλύτερη από εκείνη που προκύπτει από τα πειράματα ισορροπίας σε pH=3. Επομένως, θα χρησιμοποιηθούν αυτές ως αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στο



έδαφος. Οι τιμές αυτές θα μπορούν να αυξηθούν, ώστε να μοντελοποιηθούν καλύτερα τα αποτελέσματα, αλλά δε μπορούν να ξεπεράσουν την ολική συγκέντρωση των μετάλλων στο έδαφος που έχει υπολογισθεί πειραματικά.

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων, όπως έχουν προκύψει από τα πειράματα ισορροπίας είναι οι εξής:

**Πίνακας 9.4-Αποτελέσματα των πειραμάτων ισορροπίας για το κάθε μέταλλο**

Στοιχείο	Συγκέντρωση (M)	±, επίπεδο εμπιστοσύνης 95%
Cd <sup>2+</sup>	2,37E-04	3,96E-05
Cu <sup>2+</sup>	2,84E-04	4,45E-05
Ni <sup>2+</sup>	2,32E-04	3,69E-05
Zn <sup>2+</sup>	7,02E-04	8,81E-05
Cr ολικό	7,12E-06	1,06E-06

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των συστατικών που εισήχθησαν τελικά στο μοντέλο, μετά από βαθμονόμηση είναι οι εξής:

**Πίνακας 9.5-Τελικές αρχικές συγκεντρώσεις των συστατικών που εισήχθησαν στο MINEQL+**

Συστατικό	Συγκέντρωση (M)
Na <sup>+</sup>	1,00E-01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,00E-01
Cd <sup>2+</sup>	2,45E-04
Cu <sup>2+</sup>	4,20E-04
Ni <sup>2+</sup>	2,63E-04
Zn <sup>2+</sup>	7,10E-04
Cr <sup>3+</sup>	1,15E-05
SOH	2,15E-03
ROH	6,80E-04
Org	9,00E-05
PSI0	1,30E-03
PSIB	1,30E-03

Οι συγκεντρώσεις των Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> και Zn<sup>2+</sup> που χρησιμοποιήθηκαν στη μοντελοποίηση είναι ίδιες με αυτές των πειραμάτων ισορροπίας εάν ληφθεί υπόψη και η τυπική απόκλιση. Οι αρχικές συγκεντρώσεις του Cu<sup>2+</sup> και του Cr αυξήθηκαν ελαφρώς, αλλά παραμένουν μικρότερες της ολικής συγκέντρωσής τους στη μήτρα του εδάφους (409 μg/g Cu ή 6,44E-04 M Cu και 150μg/g Cr ή 2,88E-04 M Cr). Στα πειράματα δεν είχε γίνει ταυτοποίηση των ειδών, επομένως, δεν είναι γνωστό εάν το

χρώμιο είναι παρόν ως  $\text{Cr}^{3+}$  ή ως  $\text{Cr}^{6+}$ . Αναφέρεται, όμως, από τους Lackovic et al., (1996) ότι το χρώμιο στο Πεδίο-3 παρουσίασε ένα αρκετά υψηλό κλάσμα δεσμευμένο στην οργανική ύλη του εδάφους (55,8%). Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το χρώμιο είναι παρόν στην τρισθενή μορφή του, το οποίο έχει περισσότερο την τάση να συσχετισθεί με την οργανική ύλη από ότι η εξασθενής μορφή. Επίσης, σύμφωνα με τον McBride (1994), το χρώμιο στα εδάφη εμφανίζεται κυρίως στην +3 οξειδωτική κατάσταση ως  $\text{Cr}^{3+}$  και στην +6 οξειδωτική κατάσταση ως  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Παρόλα αυτά, οι συνθήκες που επικρατούν στα εδάφη γενικά, ευνοούν την παρουσία του  $\text{Cr}^{3+}$ , ενός πολύ σταθερού κατιόντος που δημιουργεί σύμπλοκα με την οργανική ύλη και χημειοροφάται σε οξείδια και πυριτικές αργίλους, ακόμη σε σχετικά χαμηλά pH. Οι συγκεντρώσεις των δυναμικών  $\psi_0$  και  $\psi_b$  του TLM βαθμονομήθηκαν. Η τελική τιμή τους είναι στα όρια που προτείνεται από το εγχειρίδιο του μοντέλου (1,00E-03-1,30E-03M) (Schecher & McAvoy, 1992). Η διαλυτή συγκέντρωση των οργανικών, επίσης, βαθμονομήθηκε.

#### 9.2.4 Επιλογή μοντέλου επιφανειακής προσρόφησης

Αφού έχουν δηλωθεί και οι αρχικές συγκεντρώσεις των συστατικών, καθορίζεται η ιοντική ισχύς του διαλύματος, η οποία είναι 0,1M και επιλέγεται το μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης που θα χρησιμοποιηθεί. Η θερμοκρασία του συστήματος έχει ορισθεί στους 25°C. Το μοντέλο συμπλοκοποίησης που έχει επιλεγεί είναι το TLM. Η ειδική επιφάνεια βαθμονομήθηκε στα 1,70 m<sup>2</sup>/g, η αναλογία εδάφους/ αιωρήματος είναι 100 g/L, ενώ οι τιμές των σταθερών  $C_1$  και  $C_2$  προκύπτουν από το μοντέλο και λαμβάνουν τις τιμές 5,56 F/m<sup>2</sup> και 9,31E-01 F/m<sup>2</sup>, αντίστοιχα.

Τέλος, επιλέγεται να γίνει τιτλοδότηση του pH στο εύρος 1,0-10,0 με 19 σημεία.

#### 9.3 Αποτελέσματα

Στα δεδομένα εξόδου του μοντέλου δίνονται οι ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων, καθώς και οι συγκεντρώσεις των επιμέρους χημικών ειδών για το κάθε μέταλλο. Τα πειραματικά αποτελέσματα αναφέρονται σε διαλυτές συγκεντρώσεις. Επομένως, σε κάθε μέταλλο λαμβάνονται οι συγκεντρώσεις των διαλυτών ειδών (τύποι 1 και 2, στο MINEQL+), στη συνέχεια αθροίζονται και το αποτέλεσμα συγκρίνεται με τα πειραματικά δεδομένα. Αναλυτικότερα:

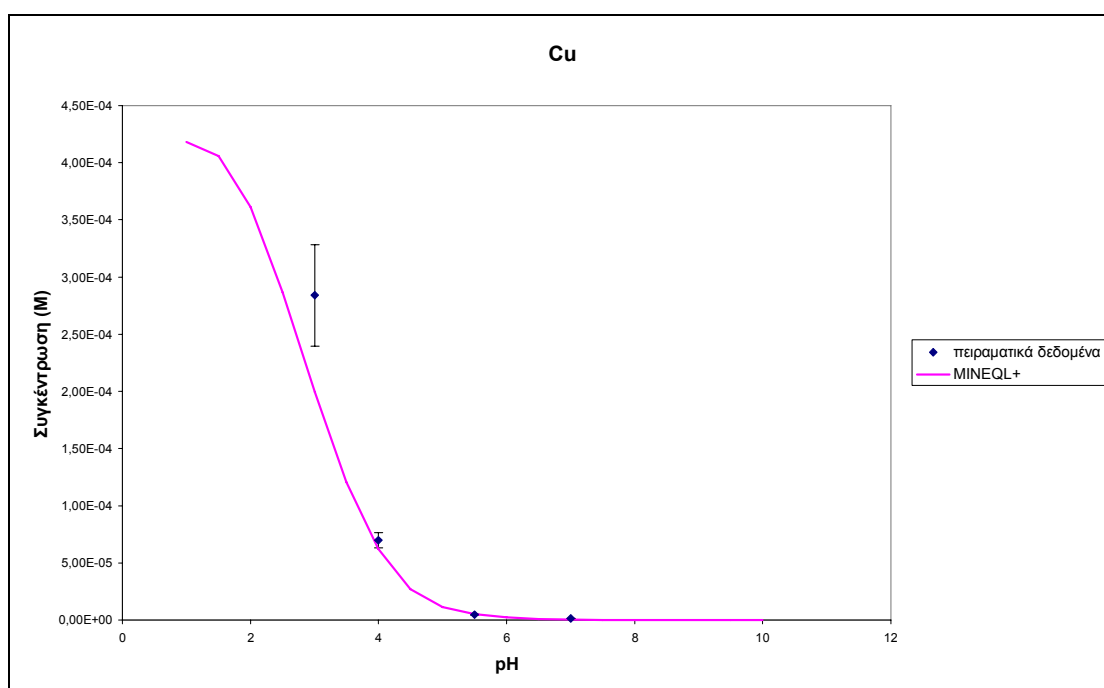
Τα διαλυτά χημικά είδη των μετάλλων στο συγκεκριμένο σύστημα είναι τα εξής:

- **Χαλκός:**  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^{3-}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  και  $\text{CuNO}_3^+$ .
- **Νικέλιο:**  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiOH}^+$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$  και  $\text{NiNO}_3^+$ .
- **Κάδμιο:**  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}_2\text{OH}^{+3}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  και  $\text{CdNO}_3^+$ .

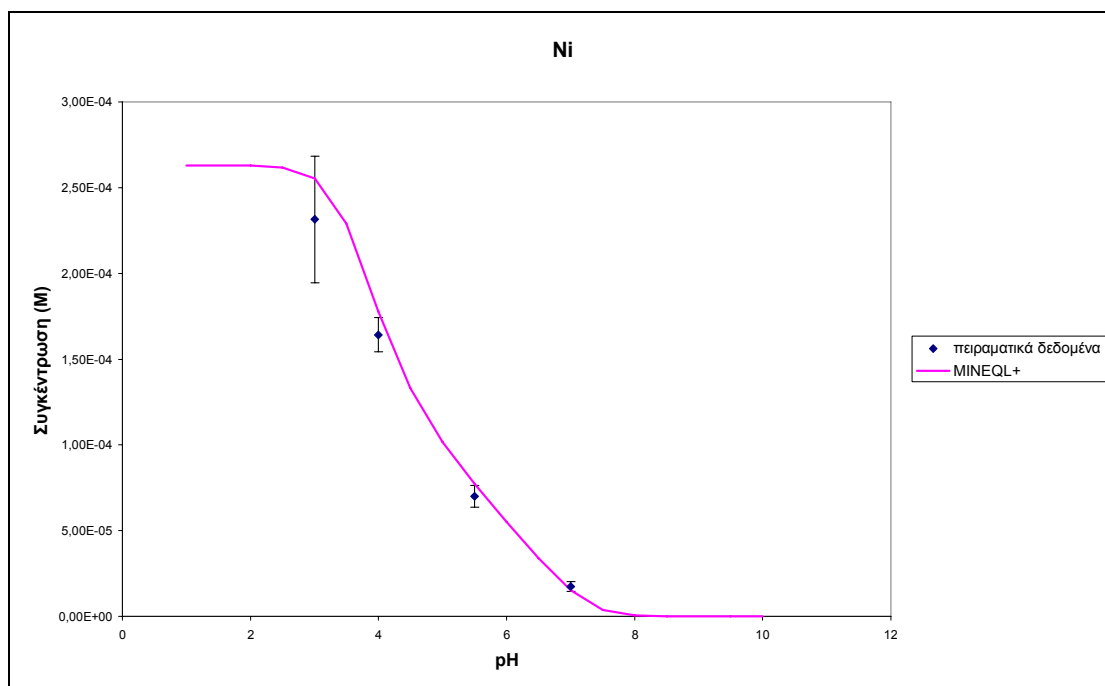
- **Ψευδάργυρος:**  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnNO}_3^+$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{ZnOH}^+$  και  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .
- **Χρώμιο:**  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}\text{-Org}$ ,  $\text{Cr}^{3+}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Cr}^{3+}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}^{3+}(\text{OH})_2^-$  και  $\text{Cr}^{3+}\text{OH}^{2-}$ .

Το άθροισμα αυτών των ειδών σε κάθε τιμή του pH δίνει την τιμή της διαλυτής συγκέντρωσης του μετάλλου, όπως αυτή εμφανίζεται στα Διαγράμματα-9.1-9.5.

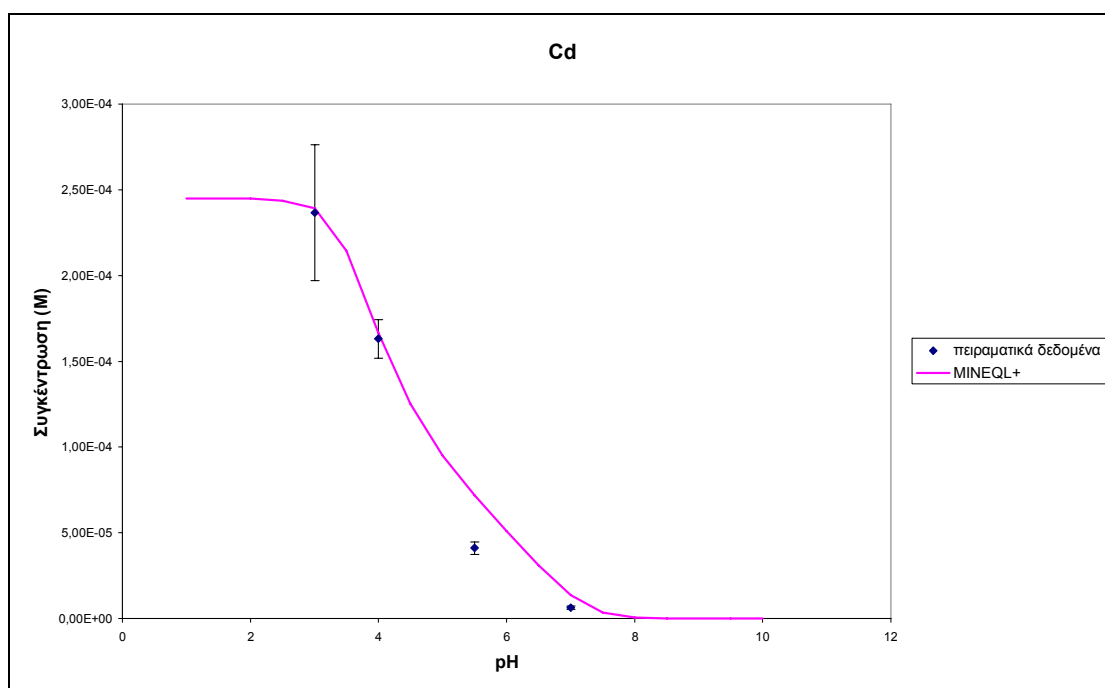
Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης σε διαφορετικό διάγραμμα για το κάθε μέταλλο.



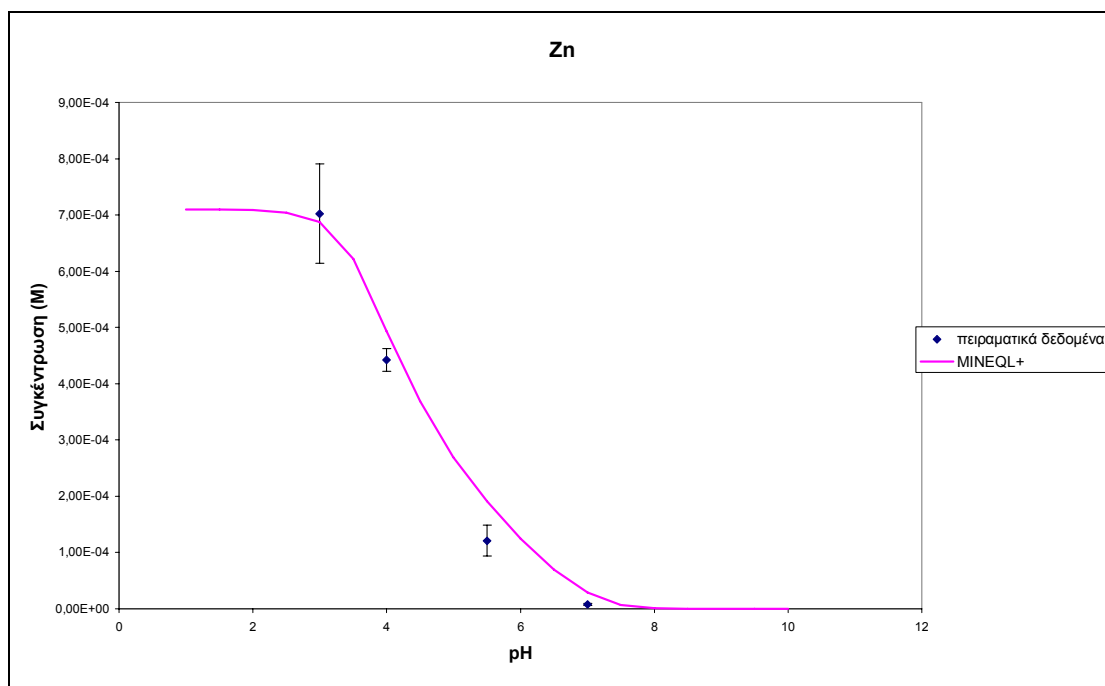
**Διάγραμμα 9.1- Μοντελοποίηση της επίδρασης του pH στην εκρόφιση του χαλκού και σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα**



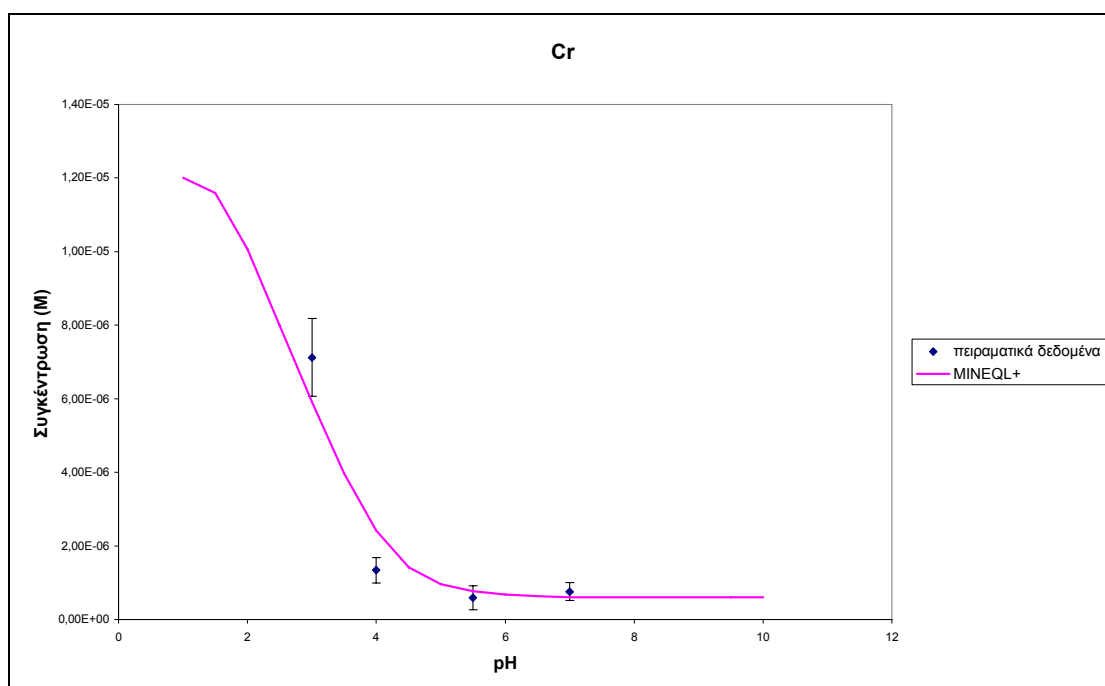
Διάγραμμα 9.2 -Μοντελοποίηση της επίδρασης του pH στην εκρόφιση του νικελίου και σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα



Διάγραμμα 9.3 -Μοντελοποίηση της επίδρασης του pH στην εκρόφιση του καδμίου και σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα



**Διάγραμμα 9.4 -Μοντελοποίηση της επίδρασης του pH στην εκρόφιση του ψευδαργύρου και σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα**



**Διάγραμμα 9.5-Μοντελοποίηση της επίδρασης του pH στην εκρόφιση του χρωμίου και σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα**

### 9.3.1 Στατιστική αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Η προσομοίωση του συστήματος με το μοντέλο αξιολογήθηκε στατιστικά, βάσει της καλύτερης γραμμικής ευθείας ( $R^2$ ) και βάσει του σφάλματος προσομοίωσης, RMSE, (Root Mean Square Error).

Το RMSE υπολογίζεται βάσει του τύπου:

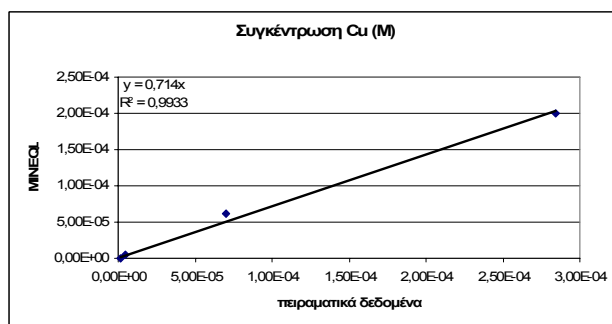
$$RMSE = \sqrt{\frac{(x_{experimental} - x_{model})^2}{n}}, \text{ όπου } n: \text{ ο αριθμός των παρατηρούμενων τιμών}$$

Στη συγκεκριμένη περίπτωση  $n=4$ . Οι τελικές τιμές του RMSE για τα μέταλλα είναι οι εξής:

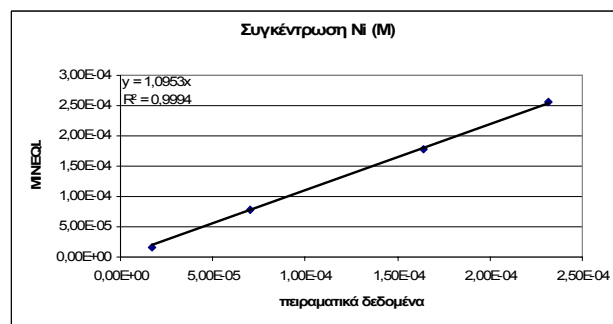
Πίνακας 9.6-Τιμές του σφάλματος προσομοίωσης (RMSE) για το κάθε μέταλλο

Μέταλλο	RMSE (M)
Cu	4,23E-05
Ni	1,42E-05
Cd	1,60E-05
Zn	4,53E-05
Cr	8,20E-07

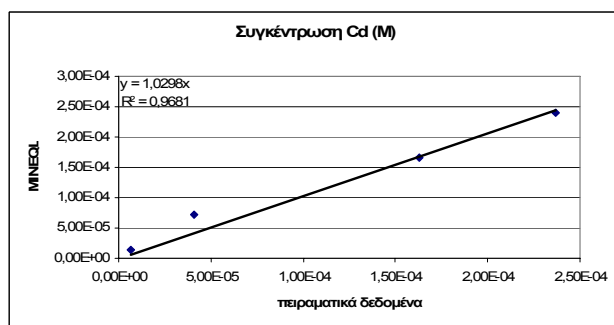
Η γραμμική συσχέτιση, καθώς και το  $R^2$  των πειραματικών συγκεντρώσεων και των συγκεντρώσεων που προκύπτουν από το μοντέλο για τιμές pH 3,0, 4,0 5,5 και 7,0 φαίνεται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



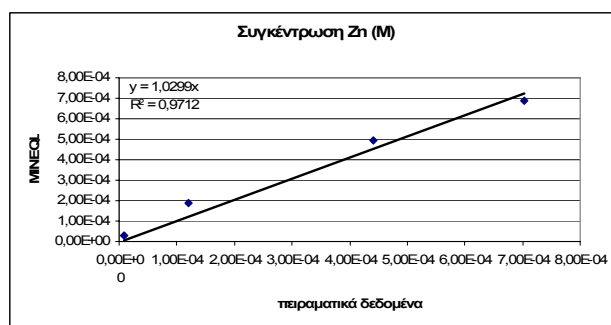
(α)



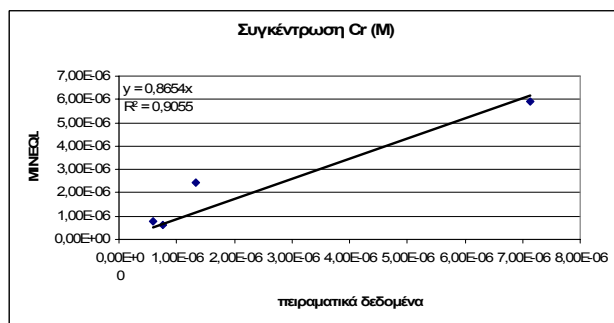
(β)



(γ)



(δ)



(ε)

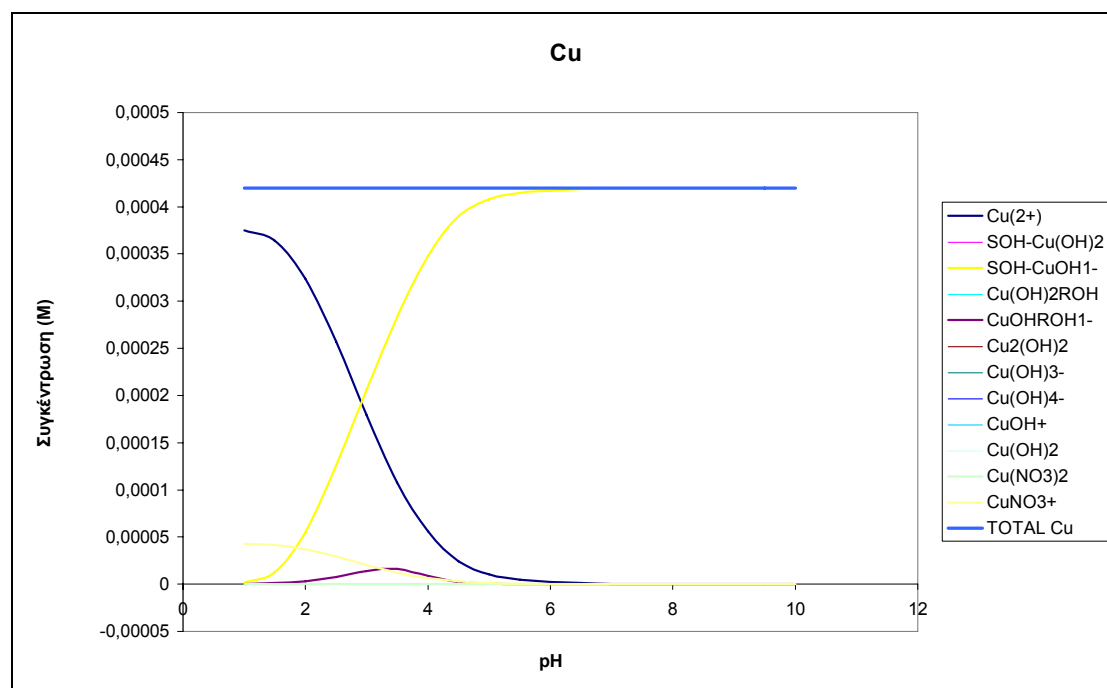
**Διάγραμμα 9.6 -Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων με τη μοντελοποίηση, (α) χαλκός, (β) νικέλιο, (γ) κάδμιο, (δ) ψευδάργυρος και (ε) χρώμιο για pH 3, 4, 5,5 και 7.**

Από τις τιμές του RMSE και από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι η βαθμονόμηση του μοντέλου είναι ικανοποιητική και στατιστικά αποδεκτή. Το  $R^2$  είναι για όλα τα βαρέα μέταλλα μεγαλύτερο του 0,90. Οι μέσες αποκλίσεις του RMSE σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων είναι 10,1% για τον χαλκό, 5,4% για το νικέλιο, 6,5% για το κάδμιο, 6,4% για τον ψευδάργυρο και 7,1% για το χρώμιο. Από τα Διαγράμματα 9.1-9.5 παρατηρείται ότι η διαλυτή συγκέντρωση των μετάλλων μειώνεται με την αύξηση του pH. Αυτό είναι αναμενόμενο. Όπως αναφέρει ο Νικολαΐδης (2005), αυτό συμβαίνει γιατί οι κύριες μορφές αυτών των μετάλλων απαντώνται σε θετικό σθένος, οπότε αυτά προσροφώνται στις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες που υπάρχουν κάτω από το  $pH_{zc}$  που είναι γύρω στο 8.

### 9.3.2 Κυρίαρχα χημικά είδη

Το μοντέλο χημικής ισορροπίας MINEQL+, δίνει στα δεδομένα εξόδου την ακριβή συγκέντρωση των διαφορετικών ειδών των μετάλλων, επομένως, είναι δυνατόν να καθορισθεί ποια είναι τα κυρίαρχα είδη των μετάλλων σε διαφορετικά pH. Η πληροφορία αυτή είναι πολύ σημαντική, καθώς μπορεί να καθορίσει κατά πόσο η παρουσία ενός μετάλλου στο έδαφος είναι επικίνδυνη για την ποιότητα του υπόγειου νερού, στις συγκεκριμένες συνθήκες εδαφικού pH. Για παράδειγμα, από τις

διαφορετικές μορφές του χαλκού, τη μεγαλύτερη τοξικότητα παρουσιάζει ο ελεύθερος διαλυτός  $\text{Cu}^{2+}$ , ο οποίος μπορεί να μην κυριαρχεί σε συγκεκριμένες συνθήκες. Επίσης, το μοντέλο παρέχει την πληροφορία για το ποσοστό της συνολικής συγκέντρωσης των μετάλλων που υπάρχει σε κάθε χημικό είδος για τις διαφορετικές τιμές του pH. Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα με τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών των βαρέων μετάλλων.

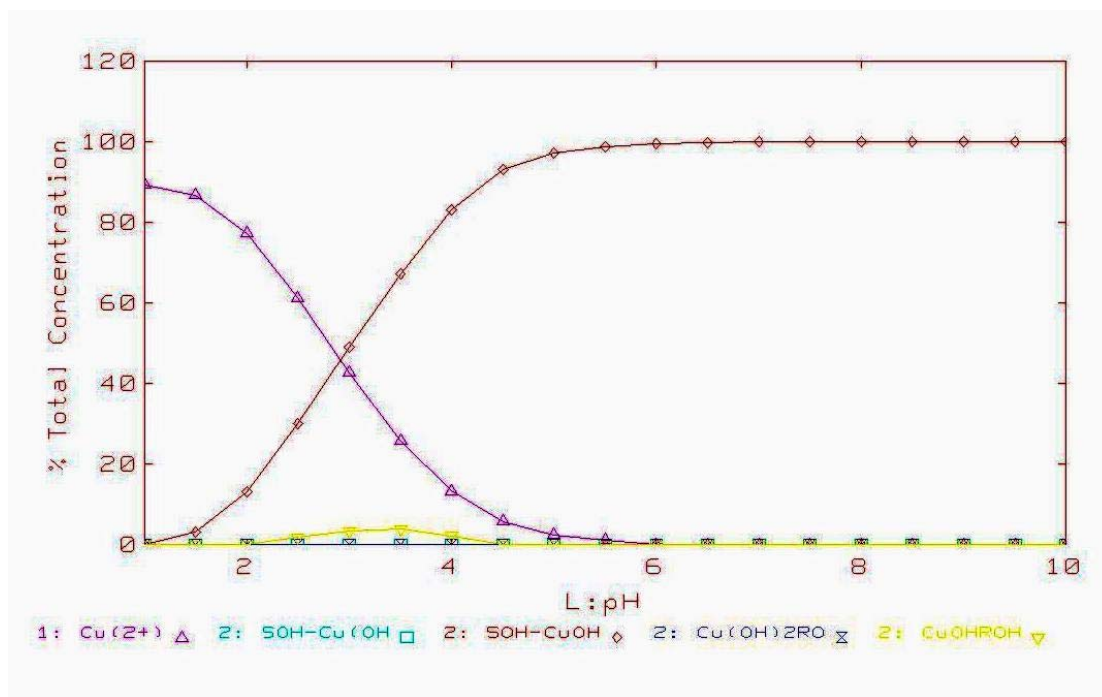


**Διάγραμμα 9.7 -Μετατροπή της συγκέντρωσης των χημικών είδη του χαλκού συναρτήσει του pH.**

Από το Διάγραμμα-9.7 φαίνεται ότι το κυρίαρχο είδος του χαλκού σε pH μικρότερα του 3 είναι η ελεύθερη μορφή του  $\text{Cu}^{2+}$ . Σε pH μεγαλύτερα του 3 επικρατεί η προσροφημένη στα οξείδια του σιδήρου μορφή του χαλκού ( $[\text{SO}^- \text{Cu}^{2+}]^{-1}$  ή  $\text{SOH-CuOH1-}$ , όπως φαίνεται στο διάγραμμα). Από τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης, φαίνεται, επομένως, ότι σε pH 6,62, όπως το εδαφικό pH της περιοχής μελέτης, ο χαλκός είναι στο μεγαλύτερο ποσοστό του δεσμευμένος στο έδαφος και παρουσιάζει χαμηλή κινητικότητα. Τα αποτελέσματα αυτά για το χαλκό συμφωνούν με τη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα ο McBride (1994) αναφέρει ότι ο χαλκός σε εδαφικά στερεά και διαλύματα απαντάται σχεδόν αποκλειστικά ως το δισθενές κατιόν  $\text{Cu}^{2+}$ . Τα περισσότερα κολλοειδή υλικά των εδαφών (οξείδια του Mn, Al και Fe, πυριτικές άργιλοι και χούμος) προσροφούν το  $\text{Cu}^{2+}$  ισχυρά και αυξητικά, όσο αυξάνει το pH. Για εδάφη με υψηλή συσσώρευση Cu, είναι πιθανή η καθίζηση σε pH μεγαλύτερα του 6. Ο χαλκός θεωρείται στοιχείο χαμηλής κινητικότητας σε ουδέτερα εδάφη.

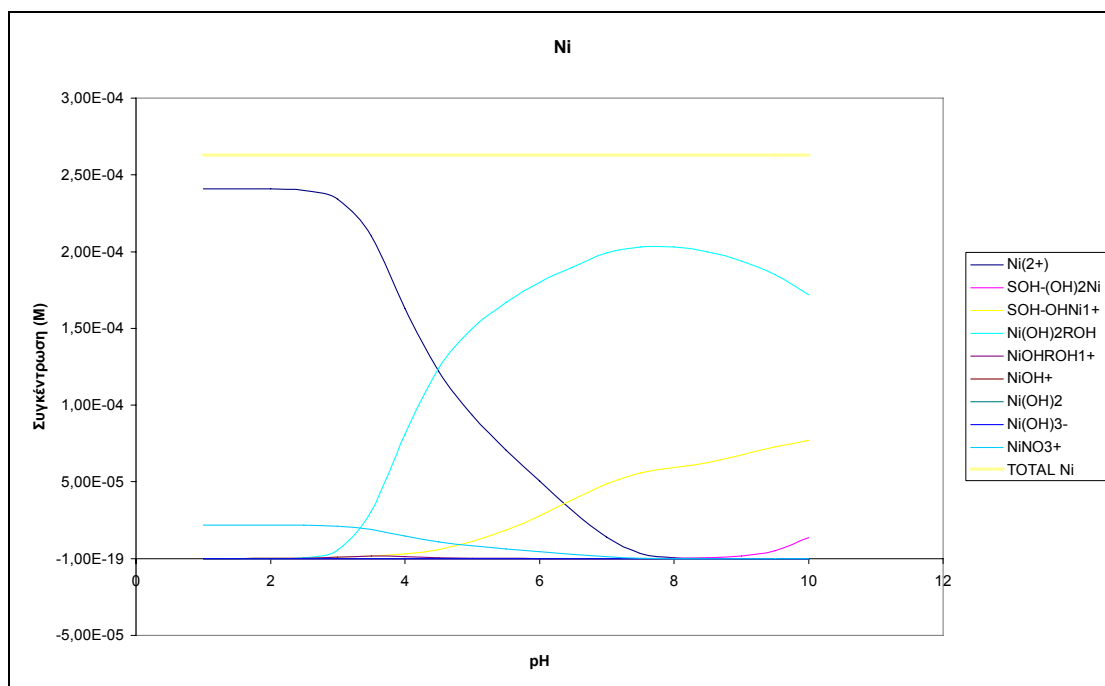


Επίσης, στη μελέτη της EPRI (1984) αναφέρεται ότι υπό οξειδωτικές συνθήκες ( $\text{pH} \leq 7$ ), ο  $\text{Cu}^{2+}$  είναι το κυρίαρχο είδος. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ο Cu προσροφάται ισχυρά από έναν αριθμό εδαφικών συστατικών, όπως η οργανική ύλη και τα οξείδια των Fe και Mn. Η προσρόφηση του Cu εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH.



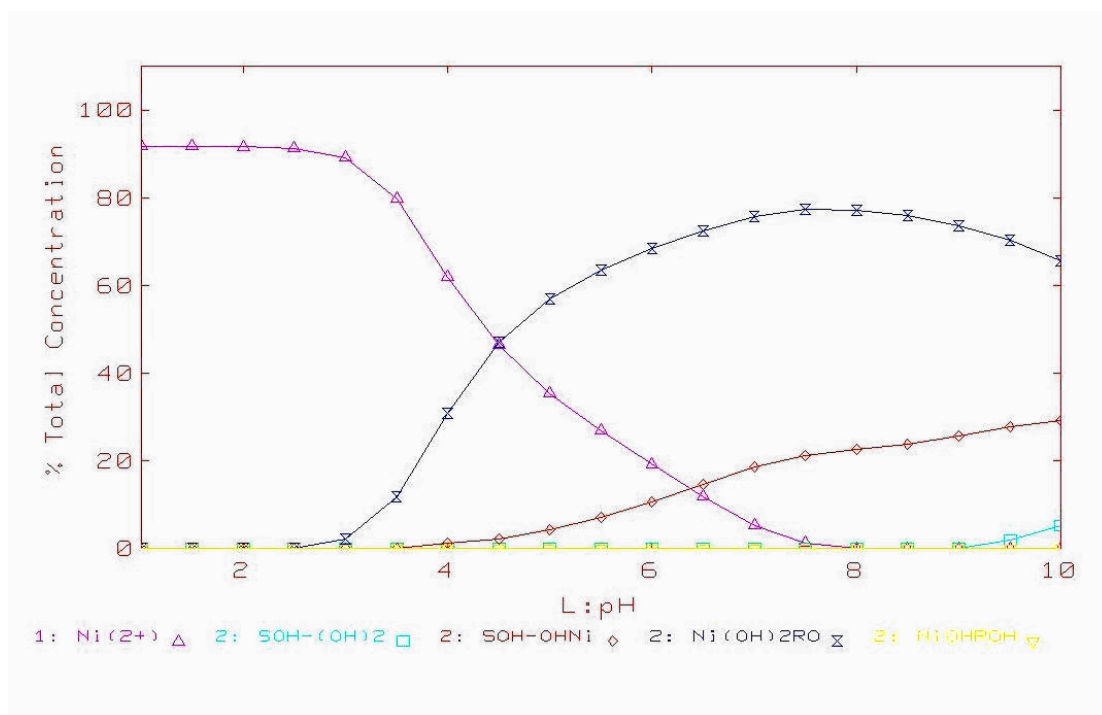
**Διάγραμμα 9.8-Ποσοστά συμπλοκοποίησης του χαλκού στα οξείδια του σιδήρου και στην οργανική ύλη της επιφάνειας του εδάφους συναρτήσει του pH.**

Από το Διάγραμμα 9.8 φαίνεται ότι ο ελεύθερος χαλκός ( $\text{Cu}^{2+}$ ) προσροφάται ισχυρά από τα οξείδια του σιδήρου του εδάφους (ποσοστό 100% για  $\text{pH} > \sim 5$ ). Η προσρόφηση στην οργανική ύλη είναι αμελητέα (<10%).



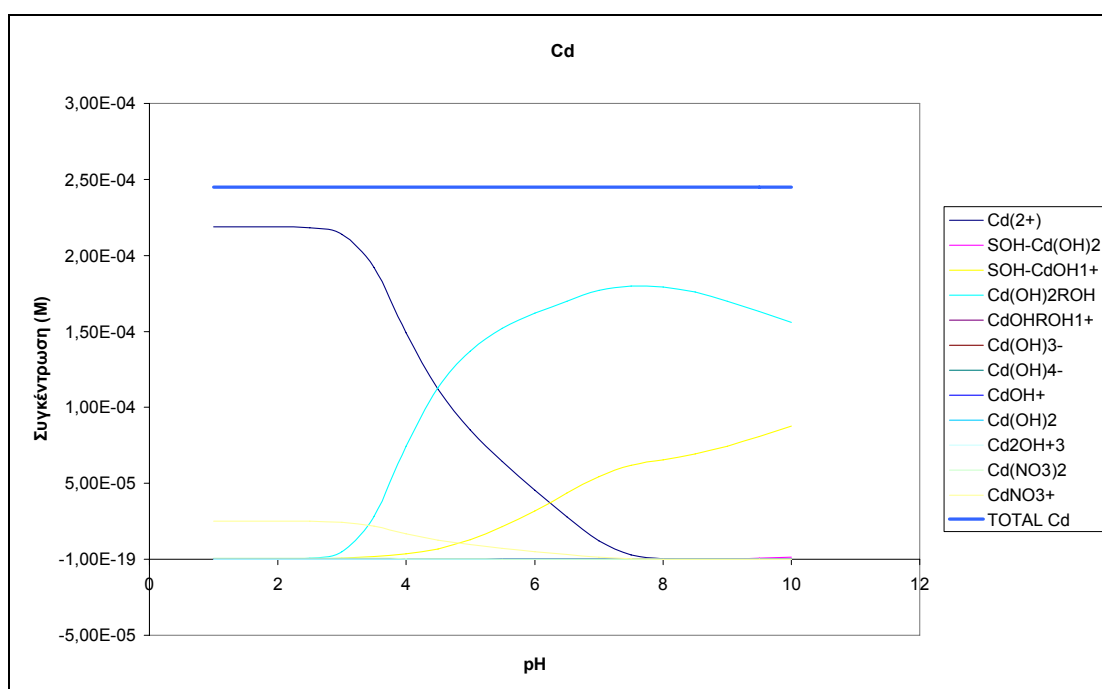
**Διάγραμμα 9.9-Μετατροπή της συγκέντρωσης των χημικών είδη του νικελίου συναρτήσει του pH.**

Από το Διάγραμμα 9.9 φαίνεται ότι για pH μικρότερο του 4,5 η μορφή  $\text{Ni}^{2+}$  του νικελίου κυριαρχεί. Σε pH μεγαλύτερα του 4,5 φαίνεται να κυριαρχεί το δεσμευμένο στην οργανική ύλη του εδάφους νικέλιο ( $[\text{RO}^- - \text{NiOH}^{1+}]^0$  ή  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{ROH}$ , όπως φαίνεται στο διάγραμμα). Παρόλα αυτά, η συγκέντρωση του  $\text{Ni}^{2+}$  παραμένει σημαντική μέχρι το pH 6. Αύξηση της συγκέντρωσης του  $[\text{SO}^- - \text{Ni}^{2+}]^{1+}$  ( $\text{SOH-OHNi}$  στο διάγραμμα) παρατηρείται, επίσης, με την αύξηση του pH. Τα συμπεράσματα αυτά συμφωνούν με τη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με τον McBride (1994), η +2 οξειδωτική κατάσταση είναι η μοναδική σταθερή μορφή του νικελίου σε εδαφικά περιβάλλοντα. Η ηλεκτρονιακή του δομή ευνοεί το σχηματισμό συμπλόκων με την οργανική ύλη. Ως το μικρότερο από τα δισθενή μεταλλικά κατιόντα μεταπτώσεως, το  $\text{Ni}^{2+}$  εφαρμόζει εύκολα σε οκταεδρικές θέσεις, συγκατακρημιζόμενο εύκολα με οξείδια των Mn και Fe στα εδάφη. Η χημειορόφηση ευνοείται σε  $\text{pH} > 6$ , ενώ σε μικρότερα pH κυριαρχεί η  $\text{Ni}^{2+}$  μορφή. Επίσης, οι Zehetner & Wenzel (1999) αναφέρουν ότι οι συγκεντρώσεις του Ni στα εδαφικά διαλύματα μπορεί να ελέγχονται από διεργασίες προσρόφησης/εκρόφησης. Οι πιο σημαντικοί προσροφητές στα εδάφη είναι η οργανική ύλη, οι επιστρώσεις πυριτικών, τα υδροξείδια των Si, Al, Fe και Mn και τα ανθρακικά. Τα πιο ισχυρά προσροφόμενα είδη είναι τα κατιονικά είδη  $\text{Ni}^{+2}$  και  $\text{NiOH}^+$ .



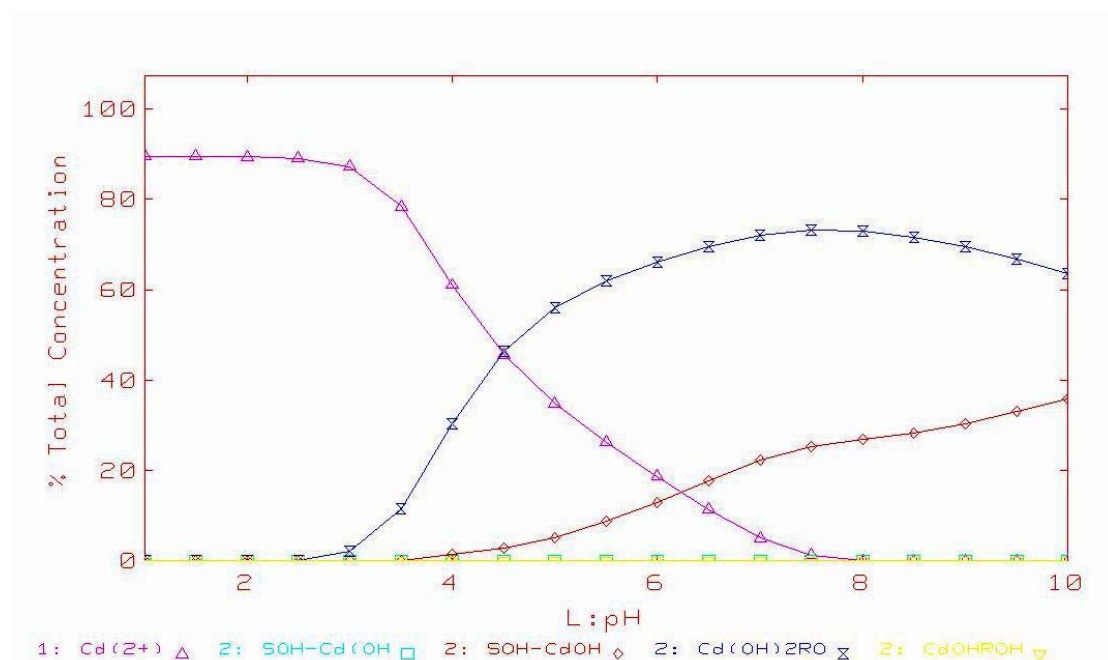
**Διάγραμμα 9.10-Ποσοστά συμπλοκοποίησης του νικελίου στα οξείδια του σιδήρου και στην οργανική ύλη της επιφάνειας του εδάφους συναρτήσει του pH.**

Από το Διάγραμμα 9.10 φαίνεται ότι το μέγιστο ποσοστό της δέσμευσης του νικελίου από την οργανική ύλη της επιφάνειας του εδάφους είναι μεγάλο ~80%, ενώ το ποσοστό δέσμευσης από τα οξείδια του σιδήρου είναι μικρότερο <40%.



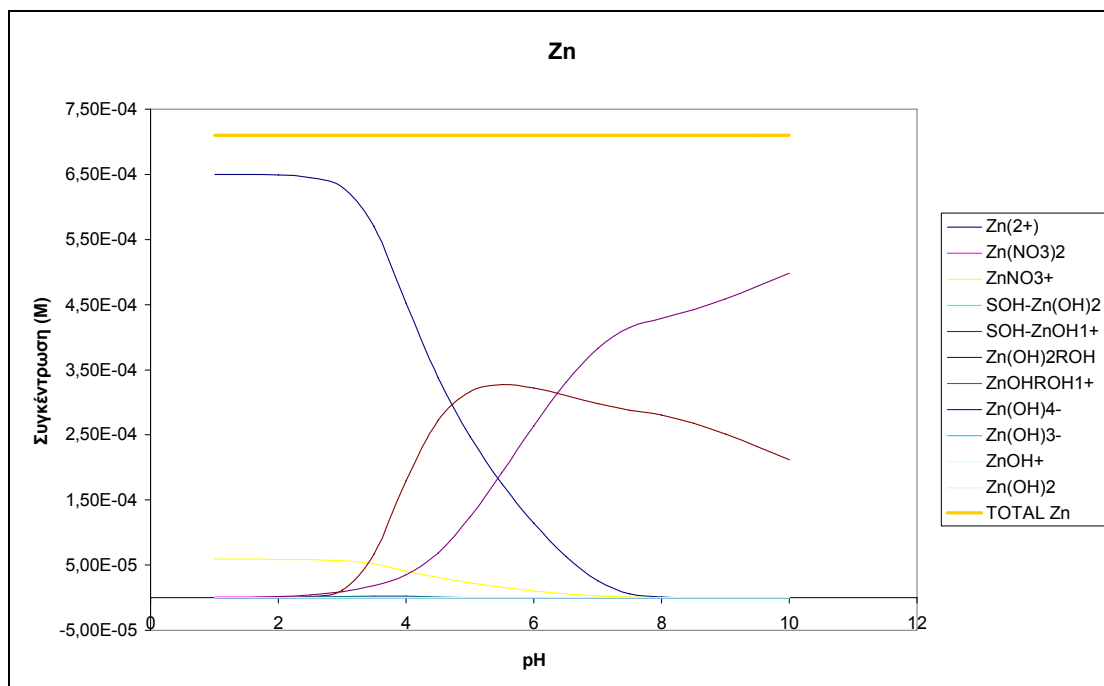
**Διάγραμμα 9.11-Μετατροπή της συγκέντρωσης των χημικών είδη του καδμίου συναρτήσει του pH.**

Από το Διάγραμμα 9.11 φαίνεται ότι το κυρίαρχο είδος του καδμίου σε pH μικρότερο του 4,5 είναι η ελεύθερη μορφή του  $\text{Cd}^{2+}$ . Σε pH μεγαλύτερα του 4,5 κυριαρχεί το δεσμευμένο στην οργανική ύλη του εδάφους κάδμιο ( $[\text{RO}^-\text{CdOH}^{1+}]^0$  ή  $\text{Cd}(\text{OH})_2\text{ROH}$ , όπως φαίνεται στο διάγραμμα). Το  $\text{Cd}^{2+}$  διατηρεί μια σχετικά υψηλή συγκέντρωση μέχρι το pH 6. Μετά από αυτήν την τιμή του pH, φαίνεται να αυξάνει η συγκέντρωση του  $[\text{SO}^-\text{Cd}^{2+}]^{1+}$ . Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται από τη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με τον McBride (1994), οι οξειδωτικές συνθήκες της αποσάθρωσης των εδαφών απελευθερώνουν Cd, στη μορφή του διαλυτού και ευκίνητου  $\text{Cd}^{2+}$  ιόντος. Αυτό το κατιόν έχει μέση έως υψηλή κινητικότητα σε όξινα εδάφη. Η υψηλή κινητικότητα αποδίδεται στο γεγονός ότι το  $\text{Cd}^{2+}$  προσροφάται ασθενώς στην οργανική ύλη, τις πυριτικές αργίλους και τα οξείδια, εκτός εάν το pH είναι υψηλότερο από 6.



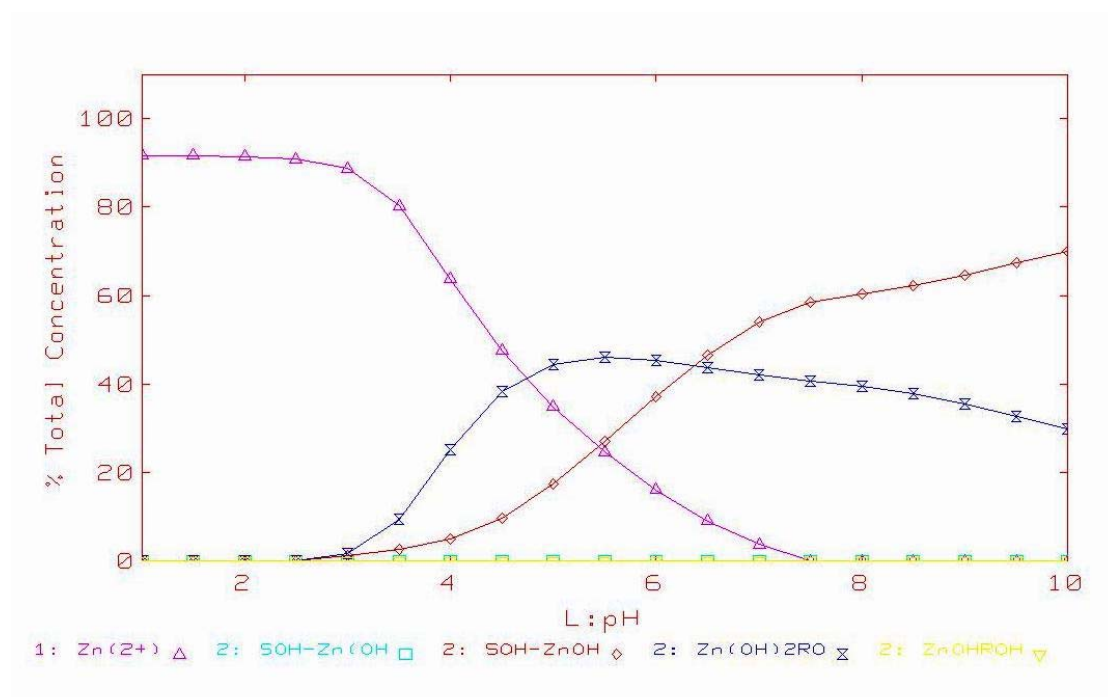
**Διάγραμμα 9.12-**Ποσοστά συμπλοκοποίησης του καδμίου στα οξείδια του σιδήρου και στην οργανική ύλη της επιφάνειας του εδάφους συναρτήσει του pH.

Από το Διάγραμμα 9.12 παρατηρείται ότι το κάδμιο είναι δεσμευμένο στην οργανική ύλη του εδάφους σε ποσοστό ~78%. Η μέγιστη δέσμευση στα οξείδια του σιδήρου είναι ~49%.



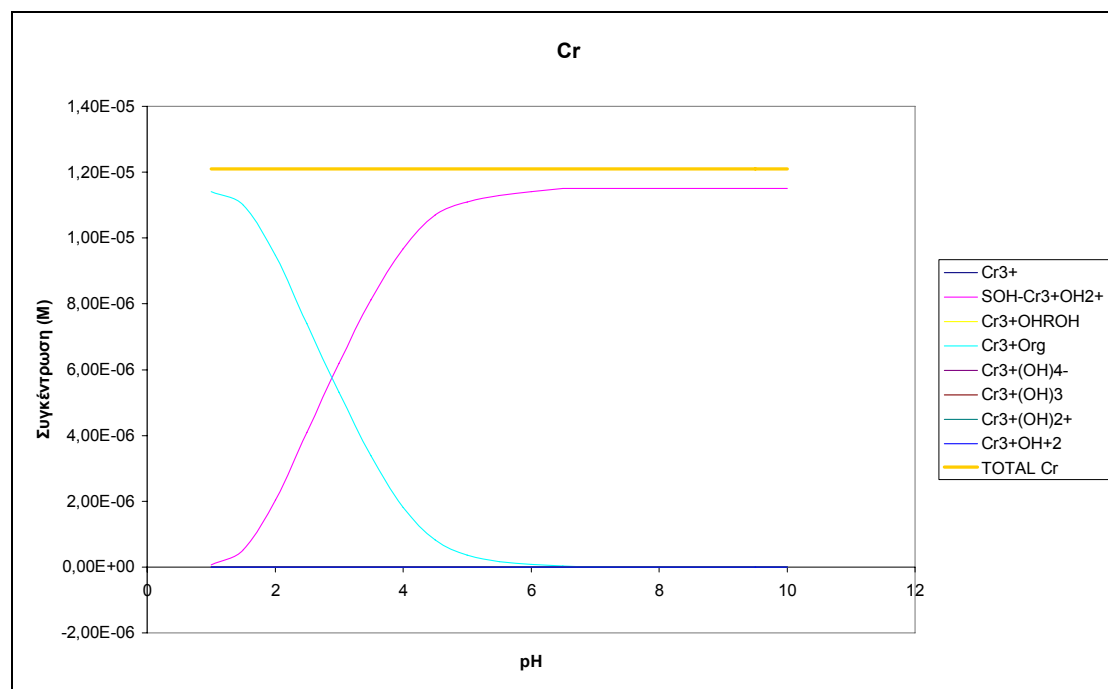
**Διάγραμμα 9.13-Μετατροπή της συγκέντρωσης των χημικών ειδών του ψευδαργύρου συναρτήσει του pH.**

Από το Διάγραμμα 9.13 φαίνεται ότι μέχρι το pH 4,5 ο  $Zn^{2+}$  αποτελεί το κυρίαρχο είδος του ψευδαργύρου στο σύστημα. Σε pH μεταξύ 4,5 και 6,0 κυριαρχεί η μορφή  $[RO^-ZnOH^{1+}]^0$  (ή  $Zn(OH)_2ROH$ , όπως φαίνεται στο διάγραμμα). Σε pH μεγαλύτερο του 6,5 κυριαρχεί ο δεσμευμένος στα οξείδια του σιδήρου του εδάφους ψευδάργυρος ( $[SO^-Zn^{2+}]^{1+}$  ή  $SOH-ZnOH^{1+}$ , όπως φαίνεται στο διάγραμμα). Τα συμπεράσματα αυτά συμφωνούν με τη βιβλιογραφία. Ο McBride (1994) αναφέρει ότι η +2 οξειδωτική κατάσταση του ψευδαργύρου είναι η μοναδική που μπορεί να εμφανιστεί σε εδάφη. Σε υψηλότερα pH, η χημειορόφηση σε οξείδια και αργιλοπυριτικά καθώς και η συμπλοκοποίηση με το χούμο μειώνουν σημαντικά τη διαλυτότητα του  $Zn^{2+}$ . Συνεπακόλουθα, η κινητικότητα του Zn σε ουδέτερα εδάφη είναι πολύ χαμηλή.



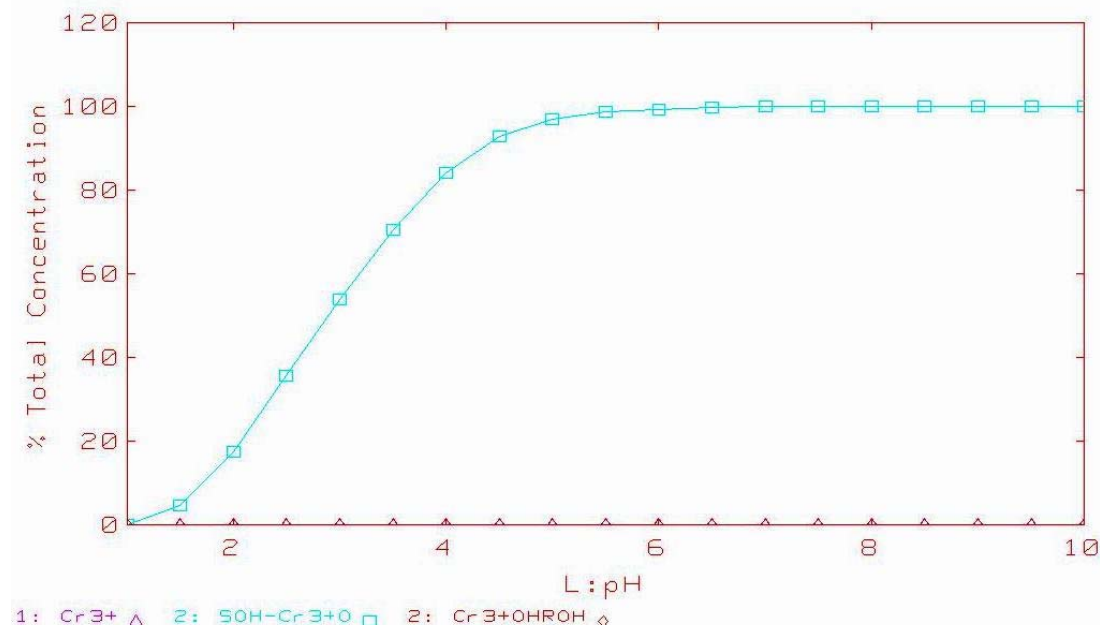
**Διάγραμμα 9.14-Ποσοστά συμπλοκοποίησης του ψευδαργύρου στα οξείδια του σιδήρου και στην οργανική ύλη της επιφάνειας του εδάφους συναρτήσει του pH.**

Από το Διάγραμμα 9.14 παρατηρείται ότι το μέγιστο ποσοστό δέσμευσης του ψευδαργύρου από την οργανική ύλη του εδάφους είναι ~42%, ενώ το αντίστοιχο από τα οξείδια του σιδήρου προσεγγίζει το ~70%.



**Διάγραμμα 9.15-Μετατροπή της συγκέντρωσης των χημικών ειδών του χρωμίου συναρτήσει του pH.**

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 9.15 μεγαλύτερη συγκέντρωση σε pH μικρότερο του 3,0 έχει το  $\text{Cr}^{3+}\text{-Org}$ . Από την τιμή αυτή του pH και έπειτα το είδος που κυριαρχεί είναι το  $[\text{SO}^-\text{Cr}^{3+}]^{2+}$  (ή  $\text{SOH-Cr}^{3+}+\text{OH}^{2+}$ , όπως φαίνεται στο διάγραμμα). Το ελεύθερο  $\text{Cr}^{3+}$  έχει πολύ μικρή χαμηλή συγκέντρωση. Σύμφωνα με τον McBride (1994), το χρώμιο θεωρείται σταθερό στοιχείο, το περισσότερο από το οποίο είναι δύσκολο να εξαχθεί από τα εδάφη ακόμη και με επιθετικούς χημικούς παράγοντες.



**Διάγραμμα 9.16-Ποσοστά συμπλοκοποίησης του χρωμίου ( $\text{Cr}^{3+}$ ) στα οξείδια του σιδήρου και στην οργανική ύλη της επιφάνειας του εδάφους συναρτήσει του pH.**

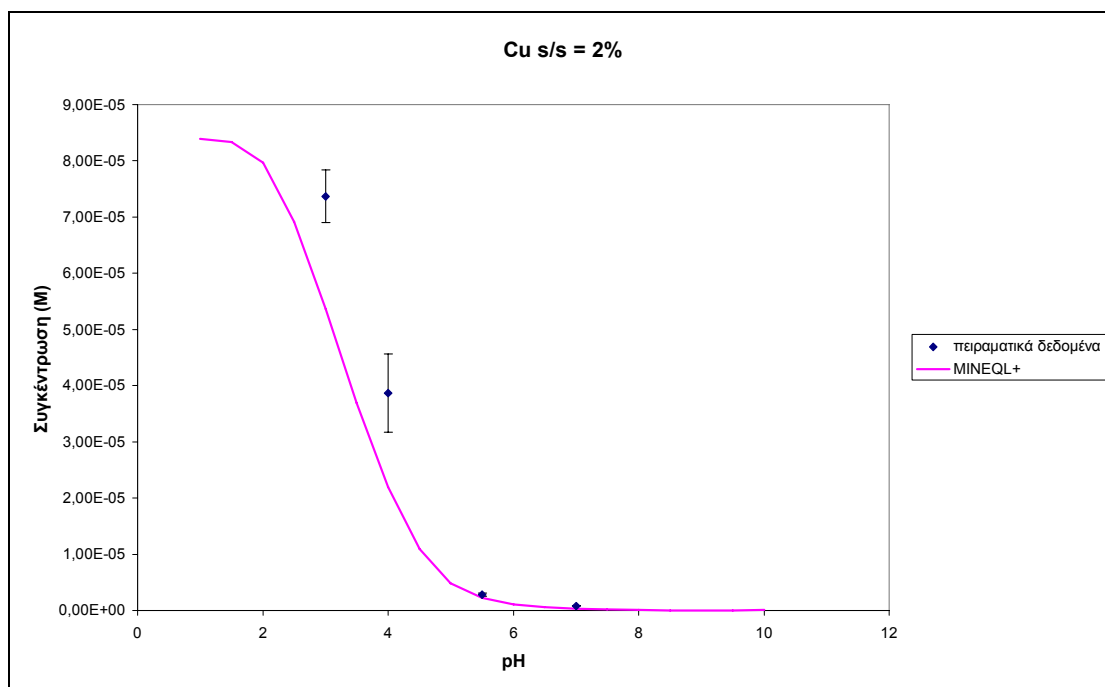
Από το Διάγραμμα 9.16 φαίνεται ότι το χρώμιο είναι δεσμευμένο πολύ ισχυρά στα οξείδια του σιδήρου στο έδαφος. Η προσρόφηση αγγίζει το 100%.

Όπως προκύπτει από τα ποσοστά προσρόφησης των μετάλλων στα οξείδια του σιδήρου της επιφάνειας του εδάφους, η σειρά κινητικότητας έχει ως εξής:  $\text{Ni} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} \sim \text{Cr}$ . Η σειρά αυτή ταυτίζεται με τη σειρά που έχει προκύψει και από τη σύγκριση των  $\log K_{\text{SO-Me}^{1+}}$ .

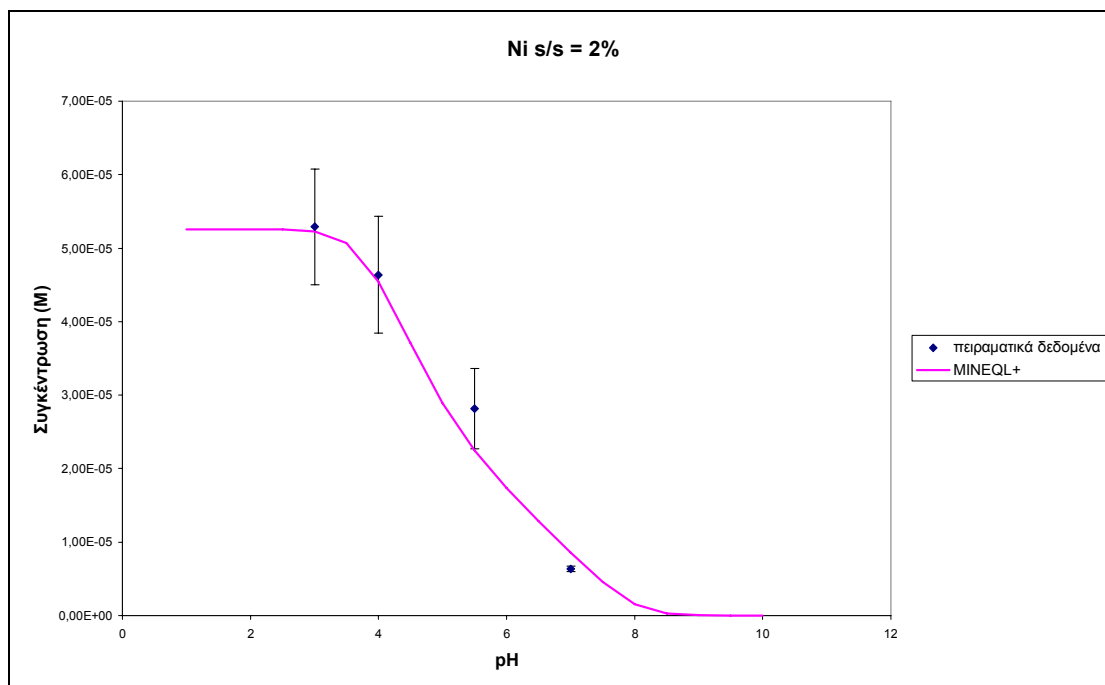
#### 9.4 Μοντελοποίηση των πειραμάτων ισορροπίας με αναλογία εδάφους/αιωρήματος 2%

Τα πειραματικά αποτελέσματα ισορροπίας για λόγο  $s/s = 2\%$  μοντελοποιήθηκαν με τις ίδιες τιμές για τις σταθερές ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων, ώστε να ελεγχθεί η εγκυρότητα της τιμής που δόθηκε σε αυτές από τη βαθμονόμηση για  $s/s = 10\%$ . Τα αποτελέσματα φαίνονται στα διαγράμματα που ακολουθούν. Σημειώνεται ότι όλες οι σταθερές ισορροπίας έχουν διατηρηθεί στην τιμή που τους είχε δοθεί και στην αναλογία  $s/s = 10\%$ . Αυτό που έχει αλλάξει είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις των

συστατικών, οι οποίες έχουν μειωθεί στο 1/5 της αρχικής τους τιμής, καθώς και η τιμή της συγκέντρωσης στερεών από 100 g/L σε 20 g/L.

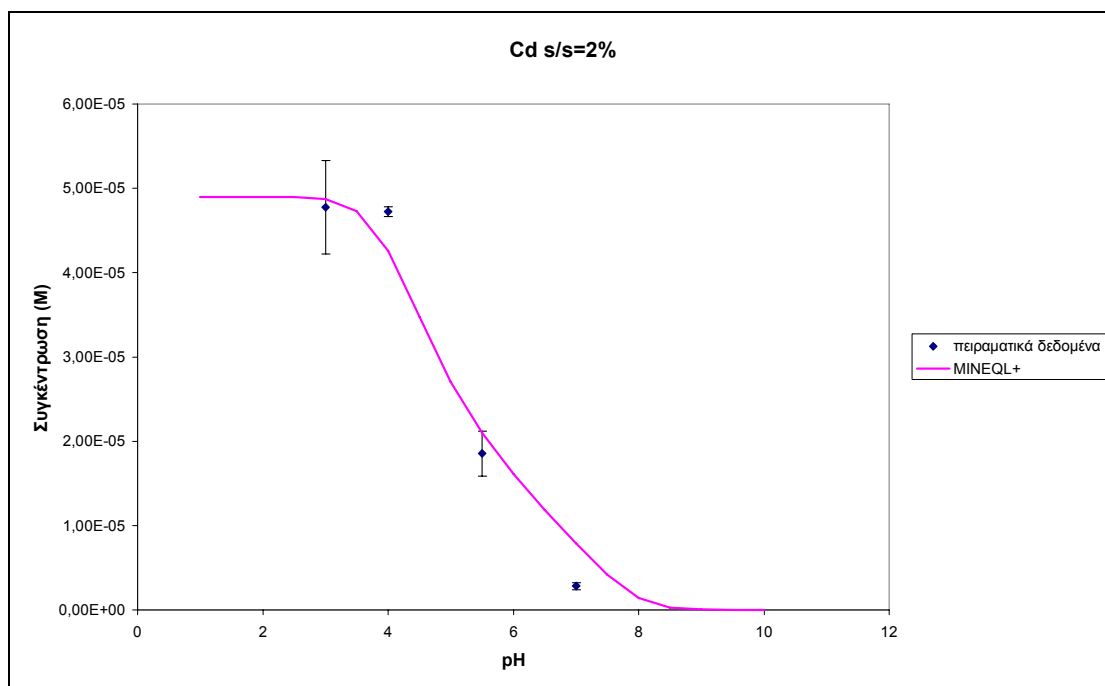


**Διάγραμμα 9.17- Μοντελοποίηση της επίδρασης του pH στην εκρόφιση του χαλκού και σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα (s/s=2%).**

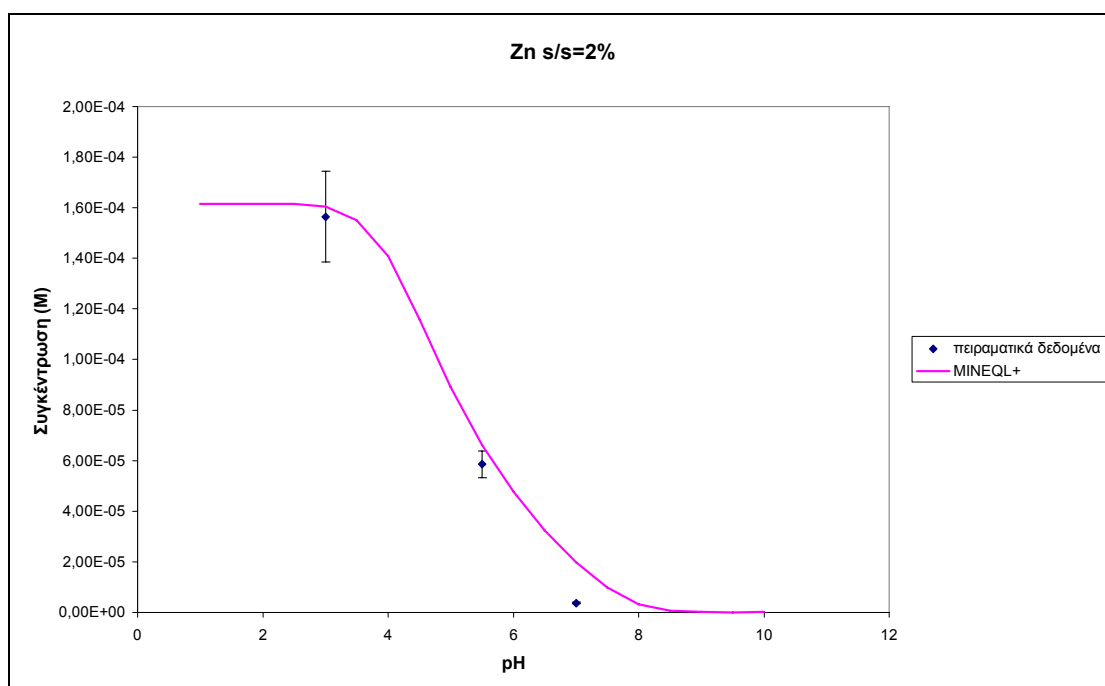


**Διάγραμμα 9.18-Μοντελοποίηση της επίδρασης του pH στην εκρόφιση του νικελίου και σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα (s/s=2%).**

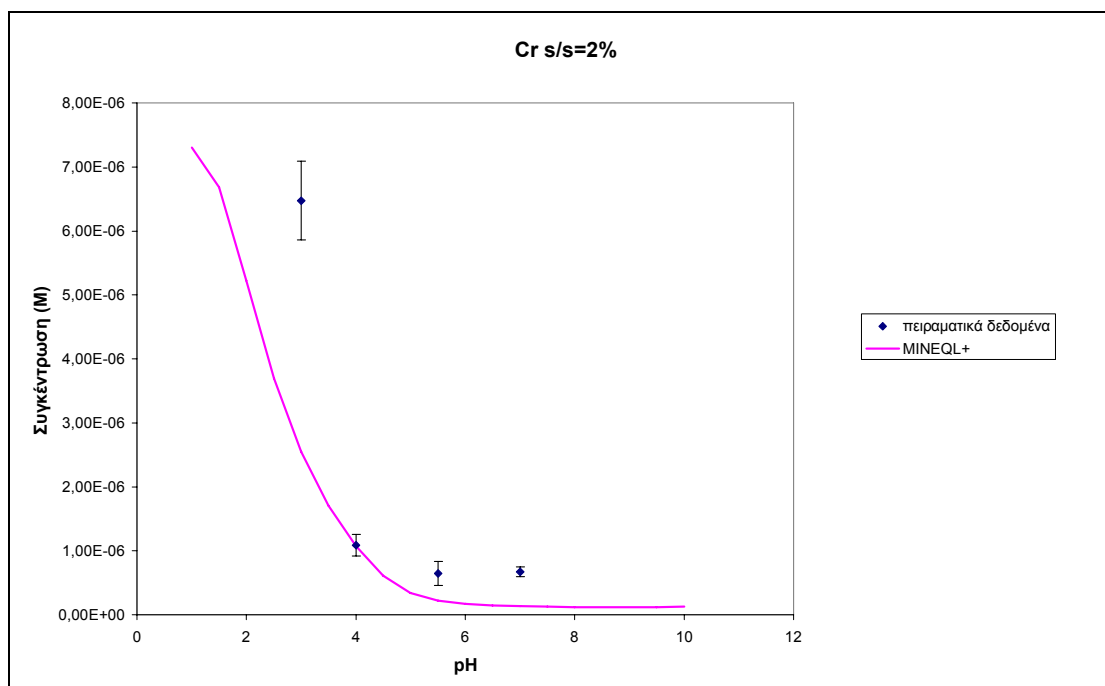




**Διάγραμμα 9.19-**Μοντελοποίηση της επίδρασης του pH στην εκρόφιση του καδμίου και σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα (s/s=2%).



**Διάγραμμα 9.20-**Μοντελοποίηση της επίδρασης του pH στην εκρόφιση του ψευδαργύρου και σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα (s/s=2%).



**Διάγραμμα 9.21-Μοντελοποίηση της επίδρασης του pH στην εκρόφιση του χρωμίου και σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα (s/s=2%).**

#### 9.4.1 Στατιστική αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν αξιολογήθηκαν σε σχέση με τις τιμές των πειραματικών αποτελεσμάτων στατιστικά, βάσει της καλύτερης γραμμικής ευθείας ( $R^2$ ) και βάσει του σφάλματος προσομοίωσης, RMSE, (Root Mean Square Error).

Οι τελικές τιμές του RMSE για τα μέταλλα είναι οι εξής:

**Πίνακας 9.7-Τιμές του σφάλματος προσομοίωσης (RMSE) και του  $R^2$  για το κάθε μέταλλο (s/s=2%)**

Μέταλλο	RMSE (M)	$R^2$
Cu	1,31E-05	0,9837
Ni	3,12E-06	0,9753
Cd	3,70E-06	0,9518
Zn	1,05E-05	0,9719
Cr	1,99E-06	0,8867

Από τα παραπάνω διαγράμματα η μοντελοποίηση των μετάλλων κρίνεται γενικά ικανοποιητική. Πρέπει να σημειωθεί, ότι στη μοντελοποίηση του χρωμίου υπήρχε πρόβλημα και χρειάστηκε τελικά να αυξηθεί η αρχική του συγκέντρωση (από 2,30e-6M σε 7,30e-6M).

Ανεξάρτητα από το χρώμιο (όπου το RMSE αποτελεί το 27,3% της αρχικής συγκέντρωσης), από τις τιμές των RMSE και  $R^2$  προκύπτει ότι η βαθμονόμηση του μοντέλου είναι ικανοποιητική και στατιστικά αποδεκτή. Το  $R^2$  είναι μεγαλύτερο του 0,97 για τα Cu, Cd, Ni και Zn. Οι μέσες αποκλίσεις του RMSE σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων είναι 15,6% για τον χαλκό, 6,0% για το νικέλιο, 7,6% για το κάδμιο και 6,5% για τον ψευδάργυρο.

Επομένως, συμπεραίνουμε ότι η μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων της χημικής ισορροπίας με τη βοήθεια του MINEQL+ είναι επιτυχής.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10-Μοντελοποίηση των πειραμάτων έκπλυσης με στήλες συνεχούς ροής με το μοντέλο HM-1D

### 10.1 Εισαγωγή

Τα εδάφη είναι πολύπλοκα συστήματα και η πρόβλεψη της τύχης και της μεταφοράς των μετάλλων που έχουν απελευθερωθεί σε αυτά είναι μια δύσκολη διαδικασία. Όπως έχει αναφερθεί και στα προηγούμενα κεφάλαια, οι διεργασίες που μπορεί να λάβουν χώρα στο εδαφικό σύστημα και να επηρεάσουν την κινητικότητα των μετάλλων είναι αντιδράσεις καθίζησης/διαλυτοποίησης, προσρόφησης/εκρόφησης, διάχυσης καθώς και αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής, υδατικής συμπλοκοποίησης και βιολογικές διεργασίες. Ο ρόλος και η σημασία καθεμιάς από αυτές τις διεργασίες εξαρτάται από τη σύσταση του εδαφικού υλικού, τις υδρολογικές και τις γεωχημικές συνθήκες της περιοχής, κ.α.

Οι Lackovic et al. 1996, πραγματοποίησαν αρκετά πειράματα στο εργαστήριο, που είχαν ως στόχο τη διασαφήνιση του ρόλου ορισμένων από τις βασικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την τύχη των ρυπαντών στο έδαφος στην περιοχή μελέτης (Πεδίο-3). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών εάν εισαχθούν σε κατάλληλα μοντέλα, θα καταστεί δυνατή η σταδιακή προσομοίωση του φυσικού συστήματος σε πραγματική κλίμακα. Αυτό θα ήταν πολύ σημαντικό βήμα, καθώς η δημιουργία ενός ολοκληρωμένου διαχειριστικού σχεδίου για την αποκατάσταση της ρυπασμένης περιοχής απαιτεί την ικανότητα ακριβούς πρόβλεψης της μορφής και της κινητικότητας των μετάλλων στο εδαφικό σύστημα.

Στο Κεφάλαιο-9 μοντελοποιήθηκαν τα πειράματα εκρόφησης ισορροπίας τύπου batch σε διαφορετικά pH. Από αυτή τη διαδικασία ελήφθησαν οι τιμές των σταθερών ισορροπίας των αντιδράσεων συμπλοκοποίησης των μετάλλων με τα οξείδια του σιδήρου και την οργανική ύλη, που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων. Από το μοντέλο αυτό προέκυψαν, επίσης, τα βασικότερα υδατικά είδη που απαντώνται σε διαφορετικές τιμές του pH, όταν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία.

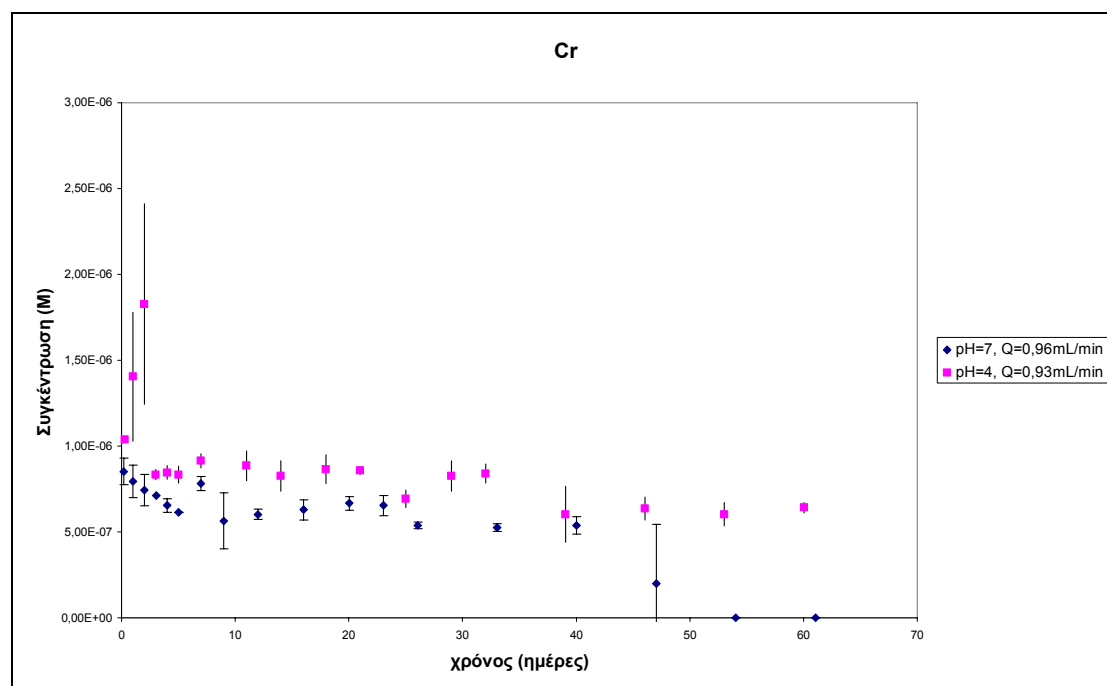
Το επόμενο βήμα μοντελοποίησης, είναι η είσοδος των πληροφοριών αυτών σε ένα μοντέλο συμμεταφοράς και χημικής ταυτοποίησης ειδών, ώστε να ληφθεί υπόψη και ο ρόλος της κίνησης του εδαφικού νερού στην κινητικότητα των μετάλλων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το υπολογιστικό μοντέλο που θα χρησιμοποιηθεί είναι το HM-1D, το οποίο περιγράφει την ταυτοποίηση των ειδών καθώς και τη συμμεταφορά συστατικών σε ένα μονοδιάστατο πορώδες μέσο.

Τα πειράματα που θα προσομοιωθούν με αυτό το μοντέλο είναι τα πειράματα έκπλυσης των μετάλλων σε στήλες συνεχούς ροής. Τα πειράματα αυτά περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο-8.



Επομένως, στο αρχείο δηλώθηκαν και οι τιμές των  $K_{sp}$  (partn) και  $\gamma$  (difcf) για τα συστατικά (iddif) που απομακρύνονται από το διάλυμα με αυτή τη διεργασία.

Πρέπει να σημειωθεί ότι το χρώμιο δεν περιλήφθηκε στην περιγραφή του συστήματος, καθώς από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι η απομάκρυνσή του ήταν σχετικά σταθερή στις διαφορετικές συνθήκες και δεν εξαρτιόταν από το pH (Διάγραμμα-10.1). Επομένως, θεωρήθηκε ότι η μοντελοποίησή του με τον ίδιο τρόπο που ακολουθείται για τα υπόλοιπα μέταλλα δε θα είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα.



**Διάγραμμα 10.1-Προφίλ της συγκέντρωσης του χρωμίου για τις δύο διαφορετικές τιμές του pH, στην ίδια ονομαστική παροχή.**

#### ▪ Αρχείο mtr1d.contr

Στο αρχείο αυτό δηλώνονται γενικές πληροφορίες του συστήματος. Συγκεκριμένα, δηλώνεται ο αριθμός των υδατικών και των προσροφώμενων συστατικών (nx και ns αντίστοιχα), ο αριθμός των τύπων των ενεργών θέσεων επιφανείας, στις οποίες λαμβάνει χώρα η προσρόφηση των μετάλλων (nsite), ο αριθμός των υδατικών, προσροφώμενων και καθιζάνοντων ειδών καθώς και των ειδών με καθορισμένη συγκέντρωση (ncc, ncs, nr0 και nrfix, αντίστοιχα). Επίσης, δηλώνεται ο αριθμός των συστατικών που διαχέονται στο εσωτερικό των εδαφικών κόκκων (ndif), οι παράμετροι του TLM (ειδική επιφάνεια σε  $m^2/mol$  και οι συντελεστές χωρητικότητας  $C_1$  και  $C_2$  σε  $F/m^2$ ), η πυκνότητα ( $g/l$ ), το πορώδες, η παράμετρος  $\alpha$  (dispersivity) (m), ο αριθμός των κελιών (διακριτοποίηση), ο μέγιστος αριθμός επαναλήψεων, το ανεκτό σφάλμα, καθώς και οι συντελεστές βαρύτητας της μεθόδου Gauss-Seidel (itermx, tol, w0, w1, αντίστοιχα). Τέλος, στο αρχείο αυτό δηλώνονται οι πληροφορίες που

επιθυμεί ο χρήστης να τυπωθούν στα αρχεία εξόδου (π.χ., ο χρήστης δηλώνει ποιες συγκεντρώσεις ειδών και συστατικών επιθυμεί να λαμβάνει στην έξοδο, καθώς και το χρονικό βήμα αυτής της πληροφορίας).

7 4 2	nx,ns,nsite
1	ih
12 16 0 0	ncc,ncs,np0,npfix
5	ndif
12	nodes
900 0.001 0.2 0.8	itermx, tol, w0, w1
15600 240 2 0	ntime,ipr,nrcomp
1 4	idcomp
240 4	iprout, nspout
4 9 20 27	idsout
4.10e-3 0.42	alf,pore
1.00e5 1.2 0.2	area, c1, c2 (t1m parameters)
1400.	rous

Σχήμα 10.2-Τυπική μορφή του αρχείου mtr1d.contr.

#### ▪ Αρχείο mtr1d.init

Στο αρχείο αυτό περιλαμβάνονται οι πληροφορίες για τις αρχικές συνθήκες. Πρώτα από όλα, ορίζεται το μήκος των κελιών της διακριτοποίησης (dl). Στη συνέχεια, δηλώνονται οι ολικές συγκεντρώσεις των διαφορετικών τύπων ενεργών θέσεων της επιφάνειας (site-) καθώς και των συστατικών του συστήματος (tot-). Επίσης, καθορίζονται οι συγκεντρώσεις των υδατικών (x-) και προσροφημένων συστατικών του συστήματος (s-). Τέλος, δηλώνονται το ηλεκτρικό δυναμικό σε volt (phid), η ιοντική ισχύς του υπόβαθρου (xionbk) σε Molarity και οι συγκεντρώσεις διάχυσης (dif-). Όλες οι συγκεντρώσεις είναι εκφρασμένες σε Molarity.

0	0.0370	0	dl
0	0.00002	0	site-FeOH
0	0.00005	0	site-ROH
0	1.0e-7	0	tot-H
0	.100	0	tot-Na
0	.100	0	tot-NO3
0	6.19e-3	0	tot-cd
0	1.40e-3	0	tot-cu
0	8.80e-3	0	tot-ni
0	1.37e-3	0	tot-zn
0	1.e-7	0	H
0	.100	0	x-2
0	.100	0	x-3
0	1.e-6	0	x-4
0	1.e-6	0	x-5
0	1.e-6	0	x-6
0	1.e-6	0	x-7
0	1.2e-7	0	s-feoh
0	3.6e-7	0	s-roh
0	1.0e-3	0	s-psi0
0	1.0e-3	0	s-psi1
0	0.100	0	phid
0	0.000	0	xionbk
0	1.0e-9	0	dif-1
0	9.2e-4	0	dif-2
0	7.5e-3	0	dif-3
0	4.0e-3	0	dif-4
0	9.4e-3	0	dif-5

Σχήμα 10.3-Τυπική μορφή του αρχείου mtr1d.init.

### ▪ Αρχείο **urbc.in**

Στο αρχείο αυτό περιλαμβάνονται οι πληροφορίες για τις οριακές συνθήκες στα ανάντη του συστήματος. Συγκεκριμένα, δηλώνεται ο αριθμός των χρονικών βημάτων για τον οποίο θα γίνει η προσομοίωση με τα δεδομένα που περιγράφονται παρακάτω στο ίδιο αρχείο (ind). Τα δεδομένα αυτά είναι το χρονικό βήμα (dt) σε s, η ταχύτητα του Darcy (m/s), καθώς και οι υδατικές συγκεντρώσεις των συστατικών στο νερό της εισόδου (M).

15600							ind = time steps for which the following two card are used
360.	1.65e-5						dt, ux
1.e-7	1.0e-1	1.0e-1	1.e-15	1.e-15	1.e-15	1.e-15	aqu

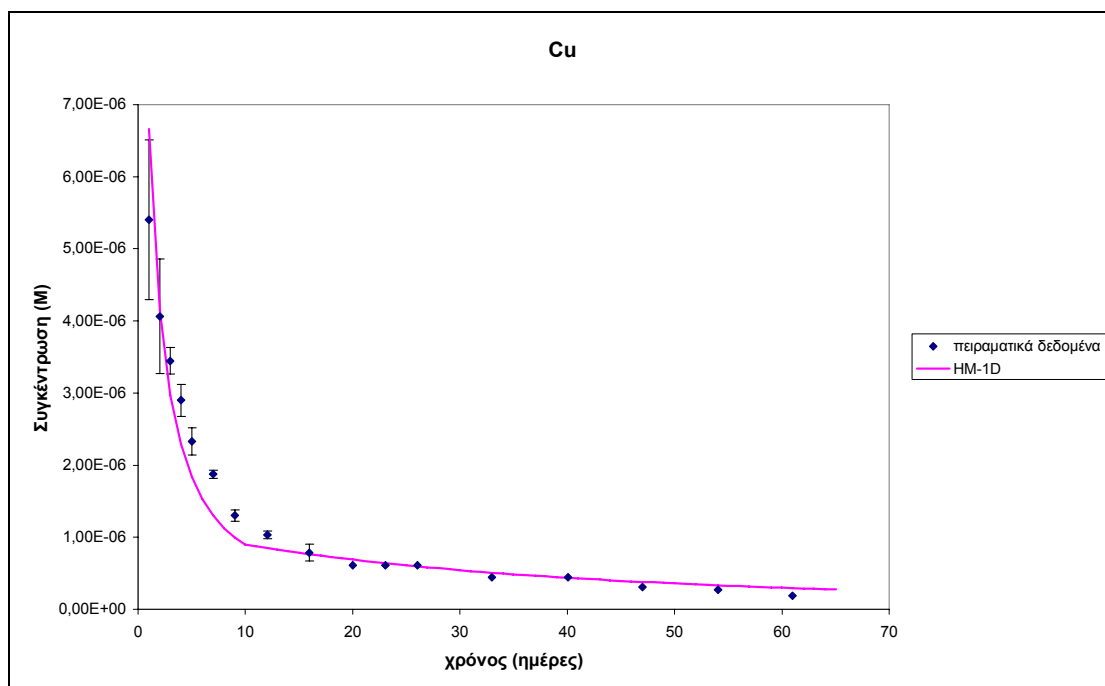
Εικόνα 10. 4-Τυπική μορφή του αρχείου **urbc.in**.

## 10.3 Αποτελέσματα

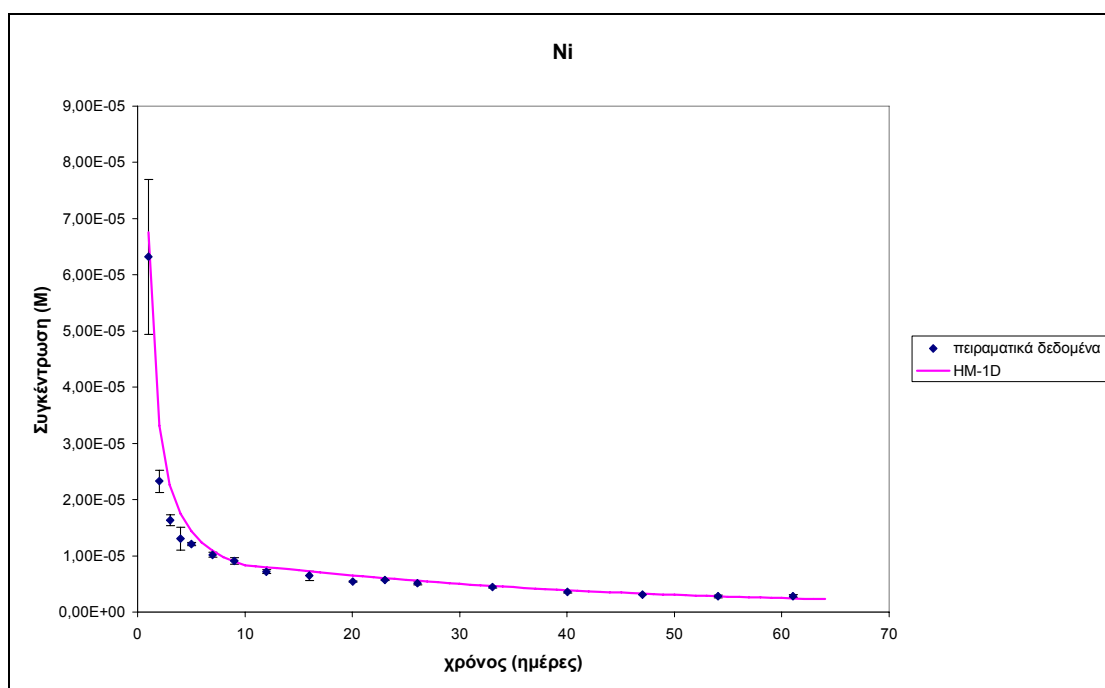
### 10.3.1 Στήλες με pH εισόδου 7,0 και ονομαστική παροχή $Q=1\text{mL/min}$

Μετά τη δημιουργία των αρχείων εισόδου έγινε η πρώτη προσομοίωση, αλλά τα αποτελέσματα δεν ήταν τα επιθυμητά. Για να επιτευχθεί η μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων, χρειάστηκε να βαθμονομηθούν ορισμένες παράμετροι. Ανάμεσα τους ήταν οι αρχικές συγκεντρώσεις και ορισμένες από τις σταθερές των αντιδράσεων της επιφανειακής συμπλοκοποίησης που είχαν ληφθεί από το μοντέλο MINEQL+. Επομένως, φάνηκε ότι δεν είναι δυνατή η σύνδεση των αποτελεσμάτων των δυο μοντέλων μεταξύ τους. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης. Ενδεικτικά σχολιάζεται η καμπύλη που προέκυψε για το κάδμιο (Διάγραμμα-10.5).

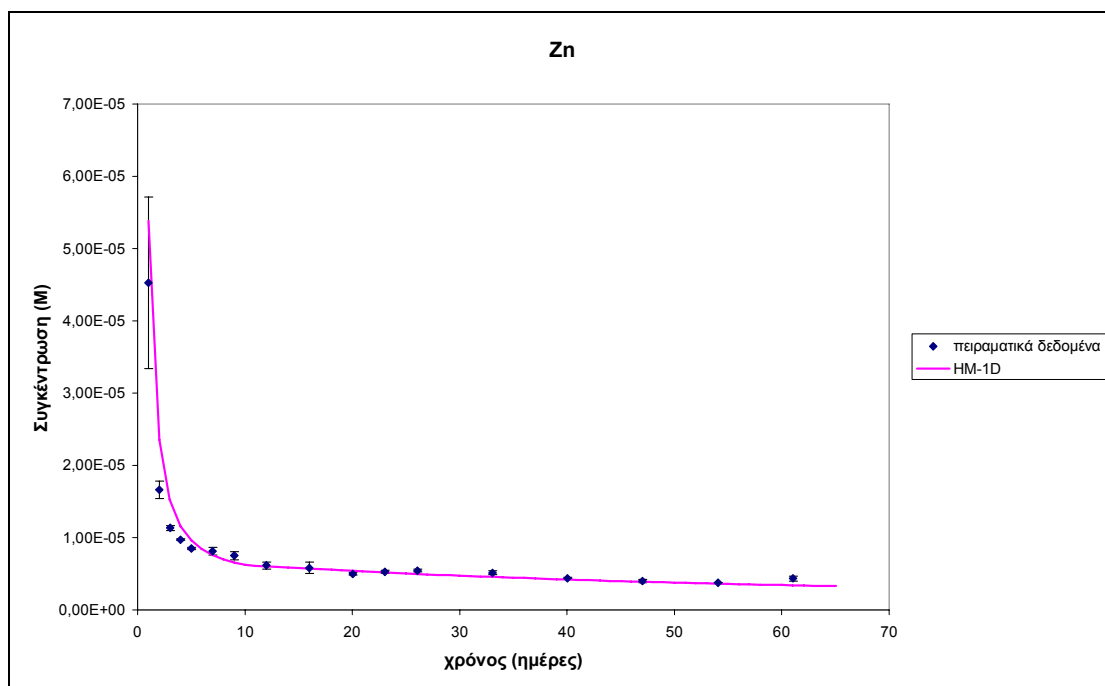




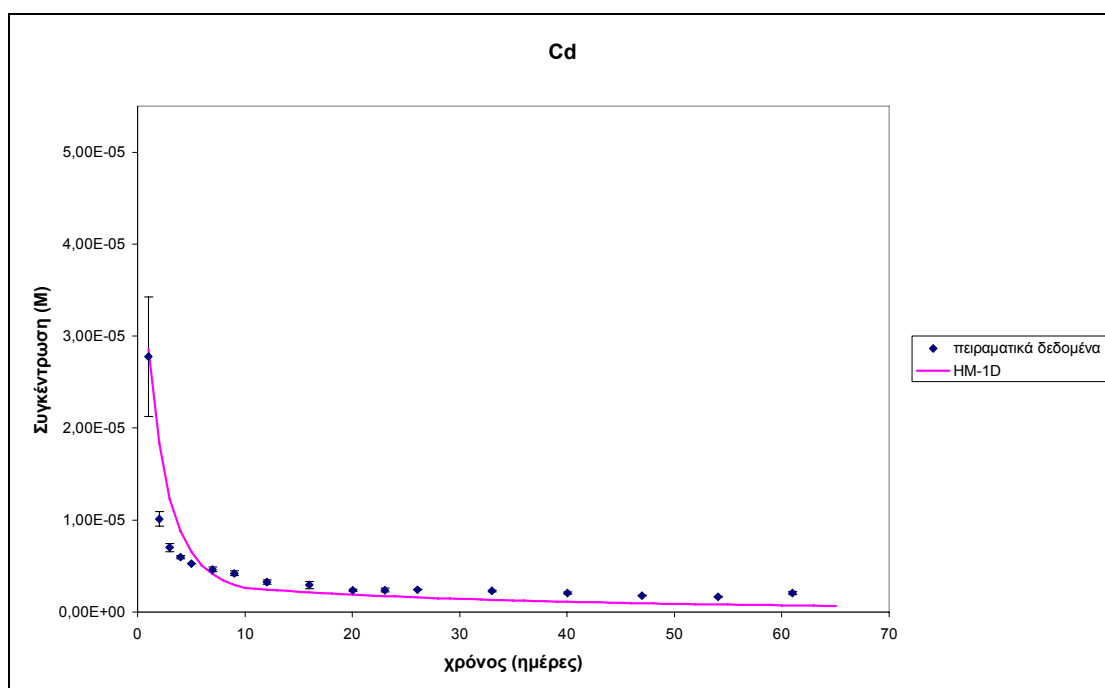
**Διάγραμμα 10.2** -Μοντελοποίηση του χαλκού στην εκροή των στηλών με pH=7 και ονομαστική παροχή Q=1mL/min.



**Διάγραμμα 10.3** -Μοντελοποίηση του νικελίου στην εκροή των στηλών με pH=7 και ονομαστική παροχή Q=1mL/min.



**Διάγραμμα 10.4** -Μοντελοποίηση του ψευδαργύρου στην εκροή των στηλών με pH=7 και ονομαστική παροχή Q=1mL/min.



**Διάγραμμα 10.5** -Μοντελοποίηση του καδμίου στην εκροή των στηλών με pH=7 και ονομαστική παροχή Q=1mL/min.

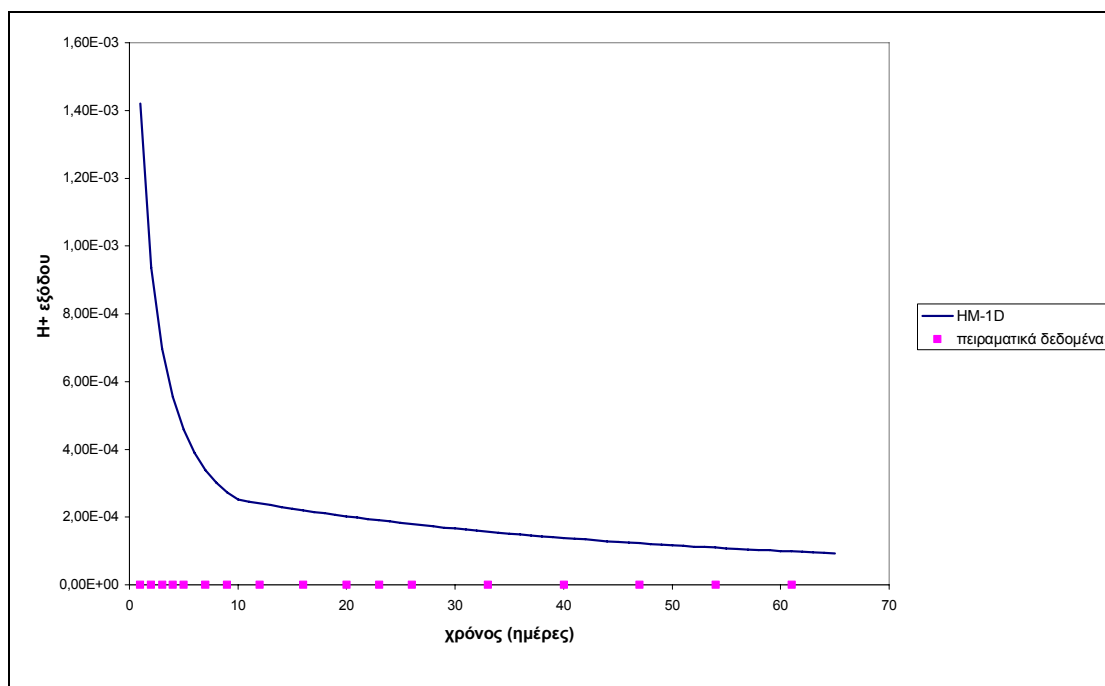
Παρατηρούμε, καταρχάς, ότι το προφίλ της συγκέντρωσης του καδμίου στην εκροή της στήλης είναι Τύπου-I. Αυτό είναι το προφίλ που παρατηρείται και για τα άλλα τρία μέταλλα (Cu, Ni και Zn) στην εκροή για τη συγκεκριμένη στήλη. Από στατιστικό έλεγχο που πραγματοποιήθηκε (υπολογισμός  $R^2$  και RMSE) προέκυψε ότι

τα πειραματικά αποτελέσματα έχουν μοντελοποιηθεί ικανοποιητικά. Συγκεκριμένα, για το κάδμιο, το  $R^2$  είναι 0,8919 και το  $RMSE=2,52e-06M$ , ή εάν εκφρασθεί ως ποσοστό της ολικής συγκέντρωσης καδμίου που έχει δηλωθεί (tot-cd) αποτελεί το 0,17%.

Παρόλα αυτά η αρχική ολική συγκέντρωση που θα έπρεπε να δηλωθεί για το κάδμιο στο μοντέλο, βάσει του MINEQL+ ήταν  $8,19e-03M$ , ενώ αυτή που τελικά δηλώθηκε ήταν  $9,7e-03M$  ( $1,50e-03M$  η ολική συγκέντρωση (tot-cd) και  $8,2e-03M$  η συγκέντρωση διάχυσης (dif-cd)), ενώ επίσης, χρειάστηκε η βαθμονόμηση των σταθερών των αντιδράσεων σχηματισμού των συμπλόκων επιφανείας με την οργανική ύλη. Συγκεκριμένα, το  $\log K_{RO-Cd1+}$  βαθμονομήθηκε στην τιμή -1,60 και το  $\log K_{RO-CdOH}$  στην τιμή -1,90, ενώ στο MINEQL+ ήταν -2,80 και 3,90, αντίστοιχα.

Η διαπίστωση αυτή δε σημαίνει, ότι το μοντέλο δεν είναι ικανό να προσομοιώσει το σύστημα των στηλών. Απλώς δείχνει ότι τα δυο μοντέλα (χημικής ισορροπίας και συμμεταφοράς και ταυτοποίησης ειδών) στις παρούσες συνθήκες δεν είναι δυνατόν να συνδυαστούν. Αυτό πιθανόν να μην οφείλεται εξ ολοκλήρου στα μοντέλα, αλλά και στις αποκλίσεις που μπορεί να παρατηρηθούν ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα. Η περιοχή μελέτης είναι μεγάλη, επομένως, η ποσότητα των μετάλλων δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη στην εδαφική έκταση. Εάν δυο δείγματα εδάφους ληφθούν ακόμη και από πολύ κοντινά σημεία, είναι πιθανόν να υπάρχουν διαφοροποιήσεις στο περιεχόμενό τους σε μέταλλα. Επίσης, υπάρχει και διαφορά στην κλίμακα των πειραμάτων, π.χ., στα πειράματα ισορροπίας χρησιμοποιήθηκαν 20g εδάφους στο κάθε δοχείο batch, ενώ στα πειράματα στηλών 500g. Η διαφορά των δυο αυτών ποσοτήτων είναι σημαντική και μπορεί να υπάρχουν διαφοροποιήσεις στην ποσότητα των μετάλλων που περιέχουν.

Παρατηρήθηκε, όμως, ένα επιπλέον πρόβλημα κατά τη μοντελοποίηση. Το pH του διαλύματος στην εκροή δε μπορούσε να μοντελοποιηθεί ταυτόχρονα με τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων. (Διάγραμμα-10.6).



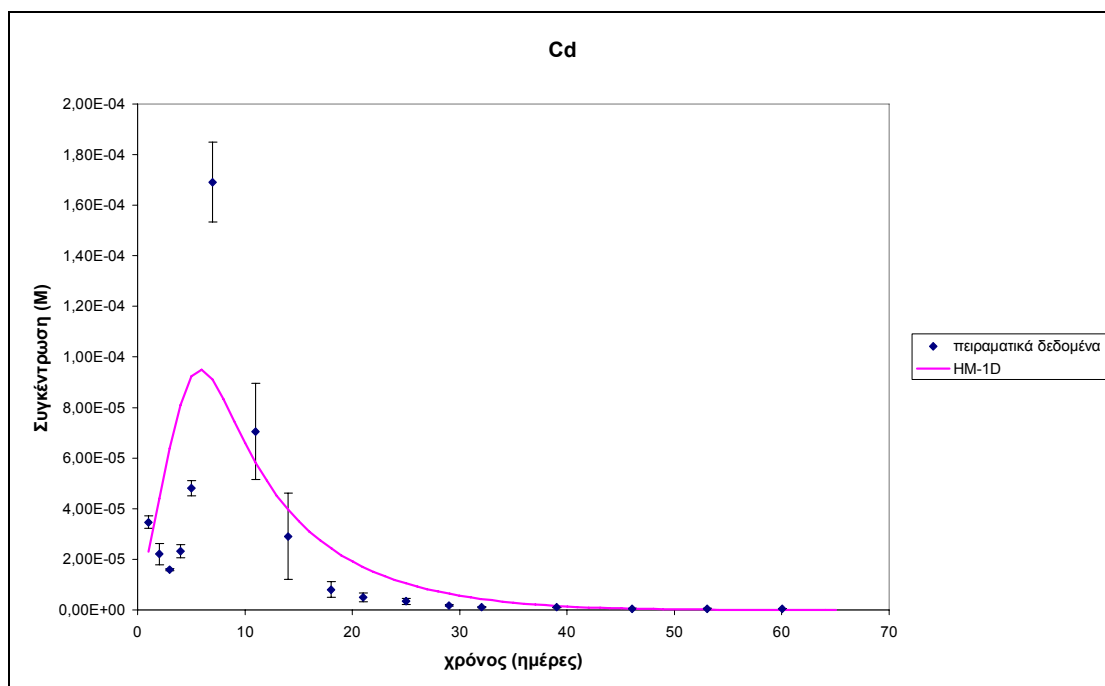
**Διάγραμμα 10.6-Η συγκέντρωση των  $H^+$  στην εκροή των στηλών με pH=7 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$ , όπως προκύπτει από τη μοντελοποίηση των μετάλλων.**

Επομένως, η προσπάθεια μοντελοποίησης αυτών των στηλών δεν ήταν επιτυχής. Παρόλο που μοντελοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων, δεν ήταν δυνατή η ολοκληρωμένη προσομοίωση του συστήματος.

Στη συνέχεια, έγινε μια προσπάθεια να μοντελοποιηθεί πρώτα η συγκέντρωση των  $H^+$  στην εκροή και έπειτα, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων. Τα αποτελέσματα, δεν ήταν θετικά.

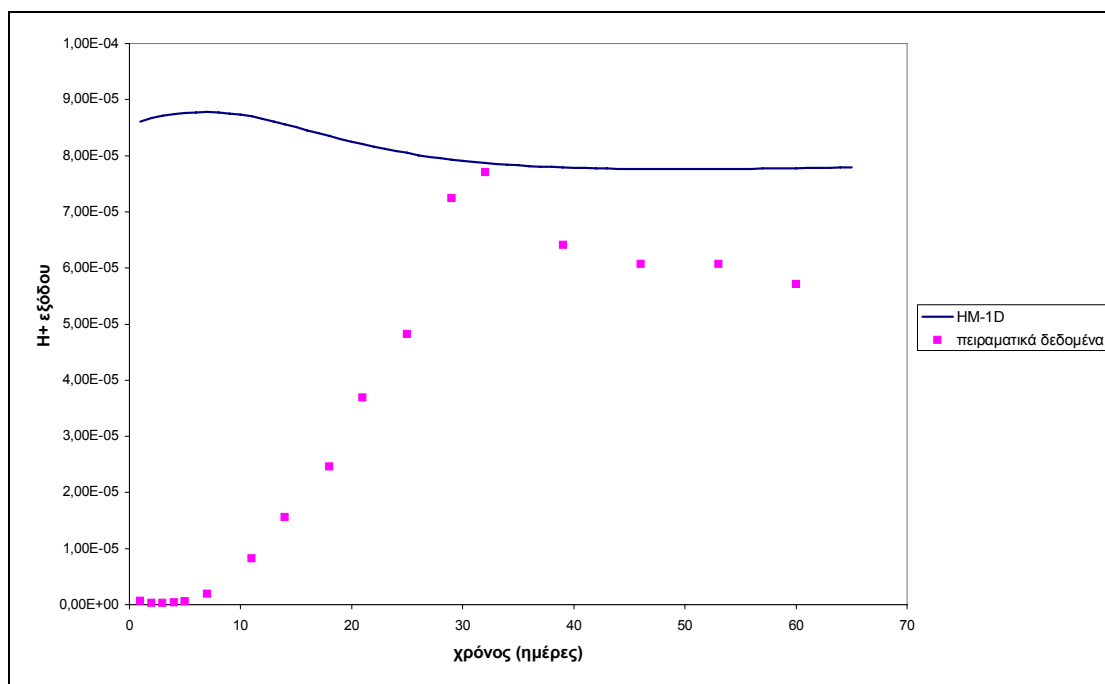
### 10.3.2 Στήλες με pH εισόδου 4,0 και ονομαστική παροχή $Q=1\text{mL/min}$

Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε η μοντελοποίηση των στηλών με pH=4 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$ . Η προσπάθεια μοντελοποίησης και σε αυτήν την περίπτωση δεν ήταν επιτυχής. Ενδεικτικά, παρατίθεται η μοντελοποίηση του καδμίου (Διάγραμμα-10.7).



**Διάγραμμα 10.7** -Ενδεικτική προσπάθεια μοντελοποίησης του καδμίου στην εκροή των στηλών με  $\text{pH}=4$  και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$ .

Το προφίλ της συγκέντρωσης του καδμίου στην εκροή των στηλών είναι Τύπου-III. Η ταυτόχρονη μοντελοποίηση του καδμίου με τα υπόλοιπα τρία μέταλλα δεν ήταν εφικτή, όπως παρατηρείται από το παραπάνω διάγραμμα. Το  $\text{pH}$ , επίσης, εξακολουθούσε να αποτελεί πρόβλημα (Διάγραμμα-10.8).

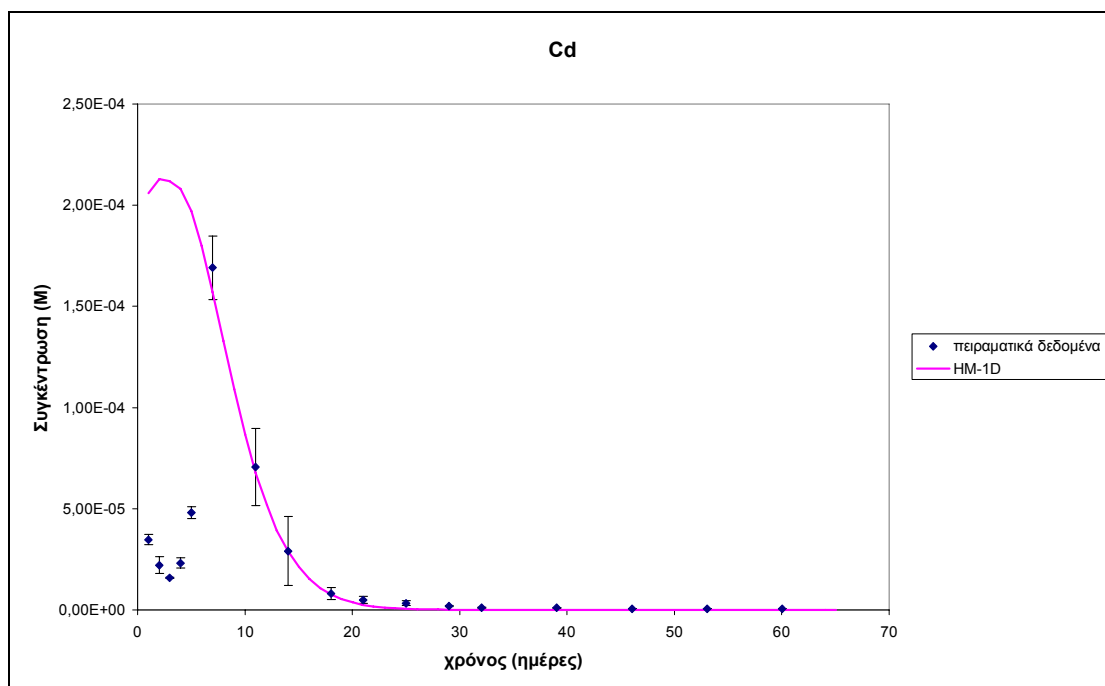


**Διάγραμμα 10.8** - $\text{H}^+$  συγκέντρωση των  $\text{H}^+$  στην εκροή των στηλών με  $\text{pH}=4$  και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$ , όπως προκύπτει από την προσπάθεια μοντελοποίησης των μετάλλων.

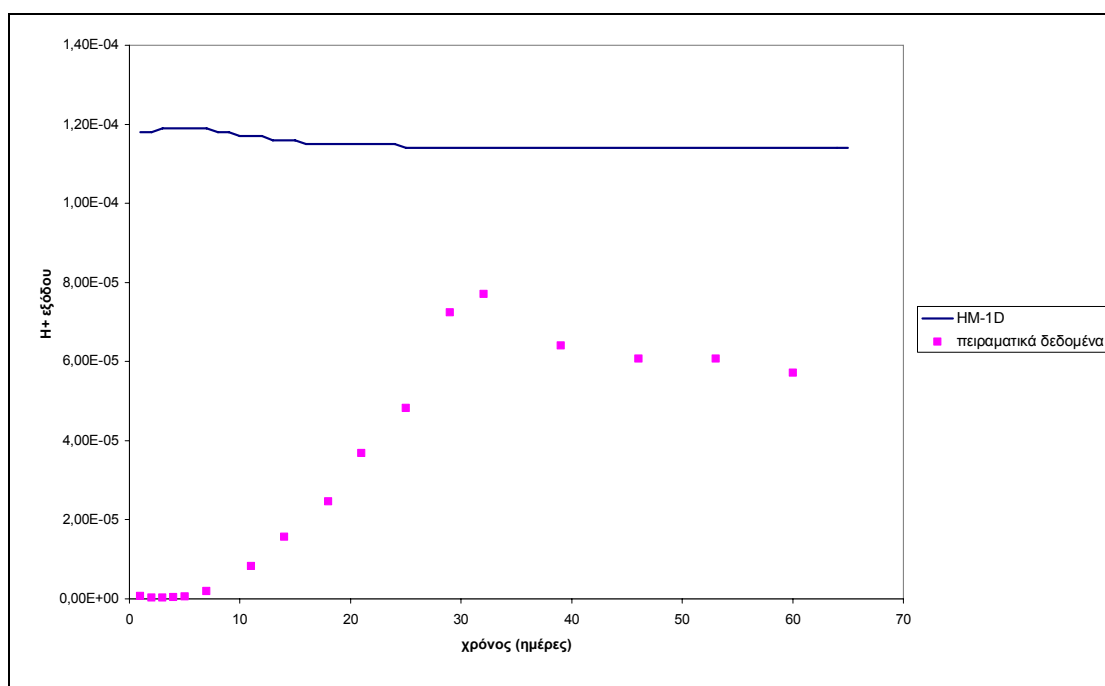
Καθώς, υπήρχε πρόβλημα στην ταυτόχρονη μοντελοποίηση των μετάλλων, επιχειρήθηκε η μοντελοποίηση του κάθε ένα μετάλλου χωριστά.

Εξετάζεται και πάλι η περίπτωση του καδμίου. Όπως αναφέρεται από τους Hellerich et al., (1999), μια βιβλιογραφική ανασκόπηση δείχνει ότι η επιφανειακή συμπλοκοποίηση του καδμίου περιλαμβάνει δυο τύπους θέσεων δέσμευσης. Οι Davis et al., 1978, διαπίστωσαν ότι στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτούνταν περισσότερες από μια αντιδράσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης για να περιγράψουν τη συμπεριφορά προσρόφησης του καδμίου, δείχνοντας ότι περισσότεροι του ενός τύποι επιφανειακών αντιδράσεων εμπλέκονται στη διεργασία της προσρόφησης. Έχει προταθεί από τους Spark et al., 1995, ότι οι θέσεις προσρόφησης περιλαμβάνουν τόσο την εκτεθειμένη επιφάνεια όσο και τις άκρες των επικαλύψεων των οξειδίων. Οι Bolland et al., 1980, διατύπωσαν την πρόταση ότι οι δυο τύποι θέσεων αποτελούνταν από έναν τύπο θέσεων μεταβαλλόμενου φορτίου και έναν τύπο αρνητικά φορτισμένων θέσεων, οι οποίοι είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους. Οι Spark et al., 1995, επίσης πρότειναν ότι οι δυο αυτοί τύποι θέσεων: Τύπος 1, μόνιμα αρνητικά φορτισμένες και στην επιφάνεια θέσεις και Τύπος 2, μεταβαλλόμενου φορτίου και στα άκρα θέσεις, είναι και οι δυο σημαντικοί στην προσρόφηση του καδμίου. Οι Barrow et al., 1989, επίσης διαπίστωσαν ότι η συμπεριφορά της προσρόφησης δεν ήταν συμβατή με την προσρόφηση σε έναν τύπο θέσεων. Το μοντέλο τους πρότεινε θέσεις υψηλής και χαμηλής συγγένειας, όπου οι θέσεις με υψηλή συγγένεια αντιδρούν με τα μέταλλα σε χαμηλές τιμές pH (Hellerich et al., 1999).

Σύμφωνα με αυτά που αναφέρονται παραπάνω, θεωρήθηκε ότι το κάδμιο αλληλεπιδρά με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των ενεργών θέσεων των υδροξειδίων του σιδήρου ( $\equiv\text{FeOH}$ ) και της οργανικής ύλης ( $\text{ROH}$ ) καθώς και μιας άλλης ενεργής ομάδας της επιφάνειας ( $\equiv\text{SiOH}$ ). Από το tableau αφαιρέθηκαν τα υπόλοιπα μέταλλα (Cu, Ni και Zn), ώστε να απλοποιηθεί το σύστημα. Το αποτέλεσμα αυτής της προσπάθειας μοντελοποίησης φαίνεται στο Διάγραμμα-10.9.



**Διάγραμμα 10.9** -Ενδεικτική προσπάθεια μοντελοποίησης του καδμίου στην εκροή των στηλών με pH=4 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$ , με μια επιπλέον ενεργή ομάδα επιφάνειας.

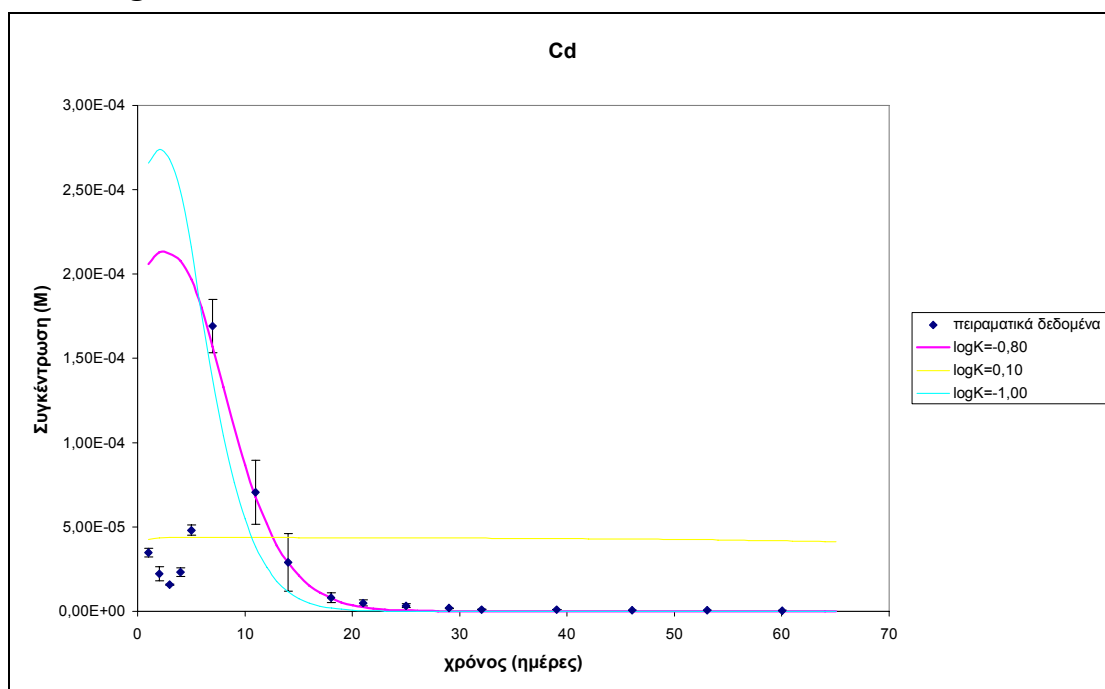


**Διάγραμμα 10.10** -Η συγκέντρωση των  $\text{H}^+$  στην εκροή των στηλών με pH=4 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$ , όπως προκύπτει από την προσπάθεια μοντελοποίησης του καδμίου.

Για να διαπιστωθεί εάν είναι εφικτή η μοντελοποίηση του καδμίου με αυτό το συγκεκριμένο σύστημα, πραγματοποιήθηκε μια αυξομείωση των παραμέτρων του μοντέλου από τις τιμές τους στις παρούσες συνθήκες, ώστε να διαπιστωθεί ο ρόλος

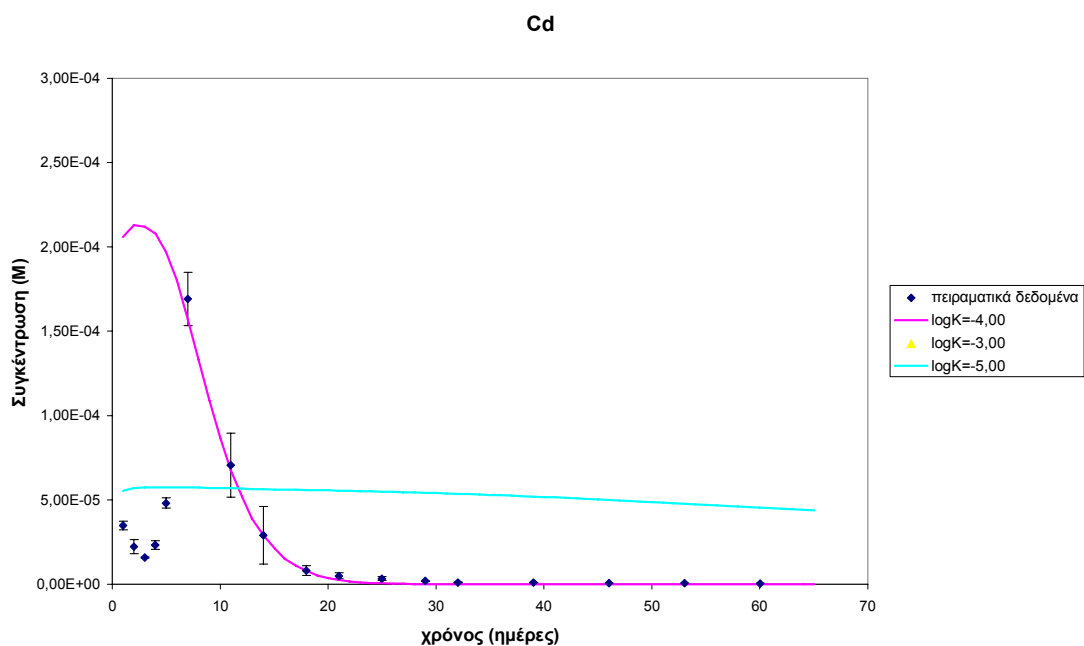
της κάθε μιας στο προφίλ της συγκέντρωσης που δίνει το μοντέλο. Με τη ροζ γραμμή συμβολίζεται το προφίλ της συγκέντρωσης με τις αρχικές συνθήκες. Αναλυτικότερα:

➤  $\log K_{S10-Cd1+}$



**Διάγραμμα 10.11** -Επίδραση της σταθεράς ισορροπίας  $\log K_{S10-Cd1+}$  στη μοντελοποίηση του καδμίου.

➤  $\log K_{S10^-}$

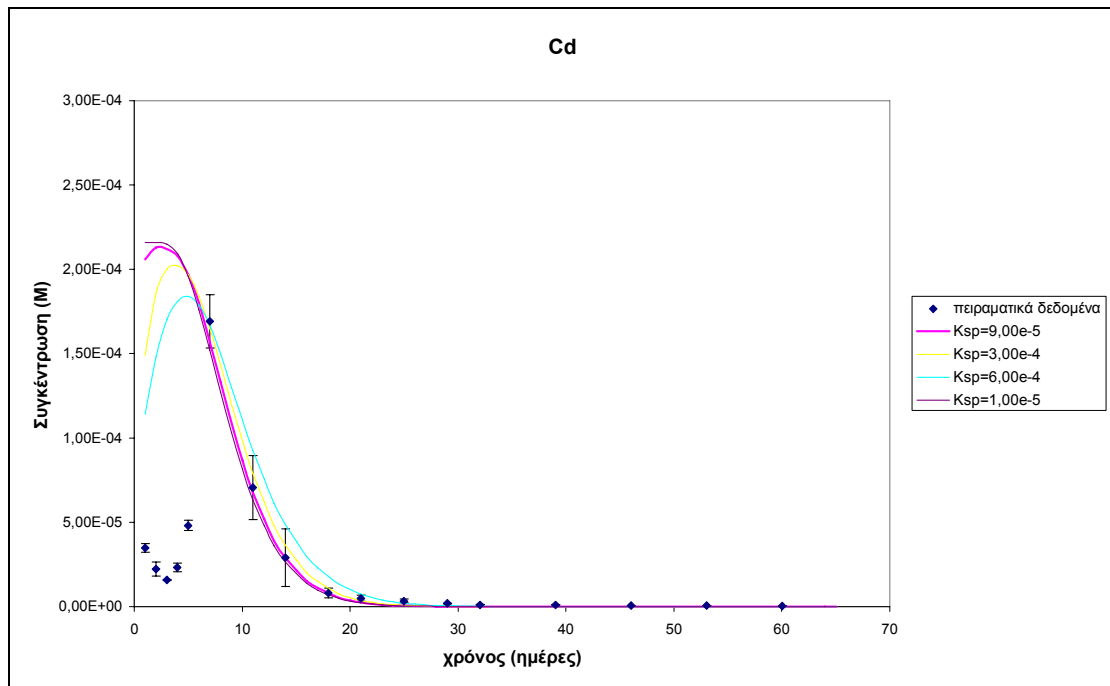


**Διάγραμμα 10.12** -Επίδραση της σταθεράς ισορροπίας  $\log K_{S101^-}$  στη μοντελοποίηση του καδμίου.

Το μοντέλο δεν έδωσε αποτελέσματα για την τιμή  $\log K_{S10^-} = -3,00$ .

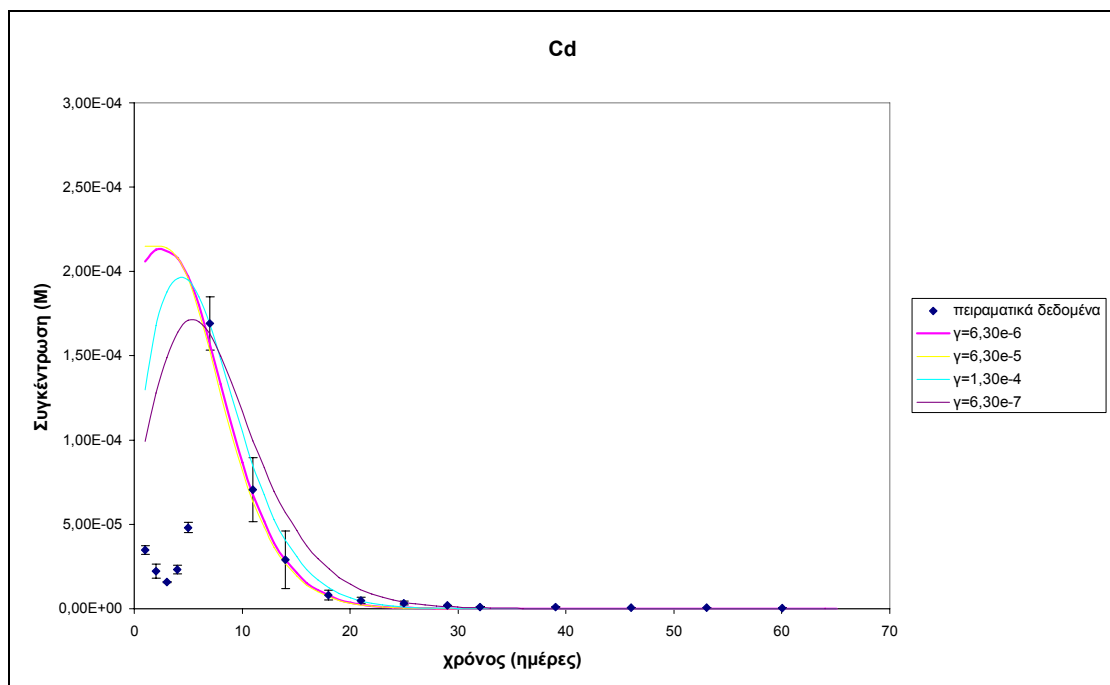


➤ **K<sub>sp</sub>**



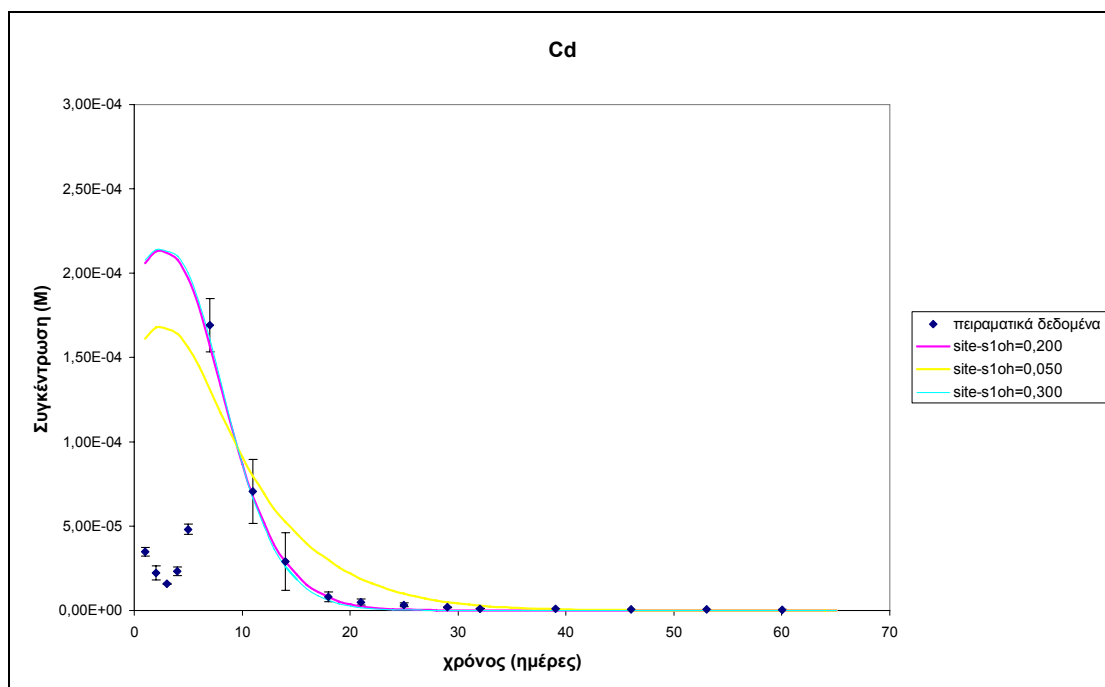
**Διάγραμμα 10.13-Επίδραση του συντελεστή κατανομής K<sub>sp</sub> στη μοντελοποίηση του καδμίου.**

➤ **γ (s<sup>-1</sup>)**



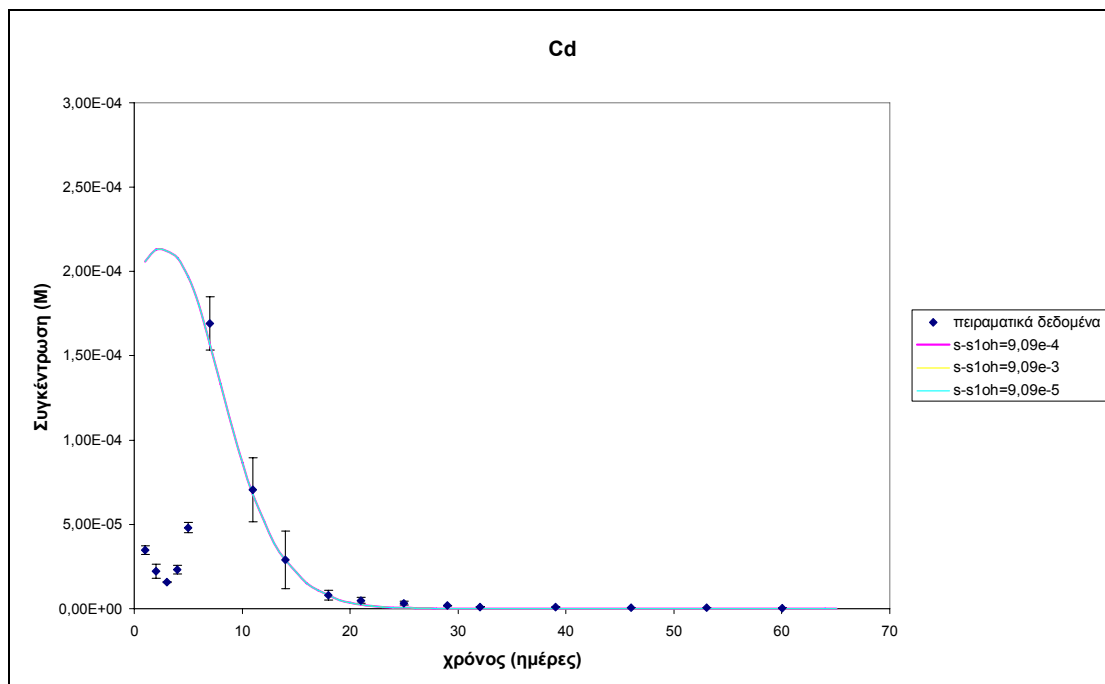
**Διάγραμμα 10.14-Επίδραση του φαινόμενου συντελεστή μεταφοράς μάζας, γ, στη μοντελοποίηση του καδμίου.**

## ➤ site-S1OH (M)

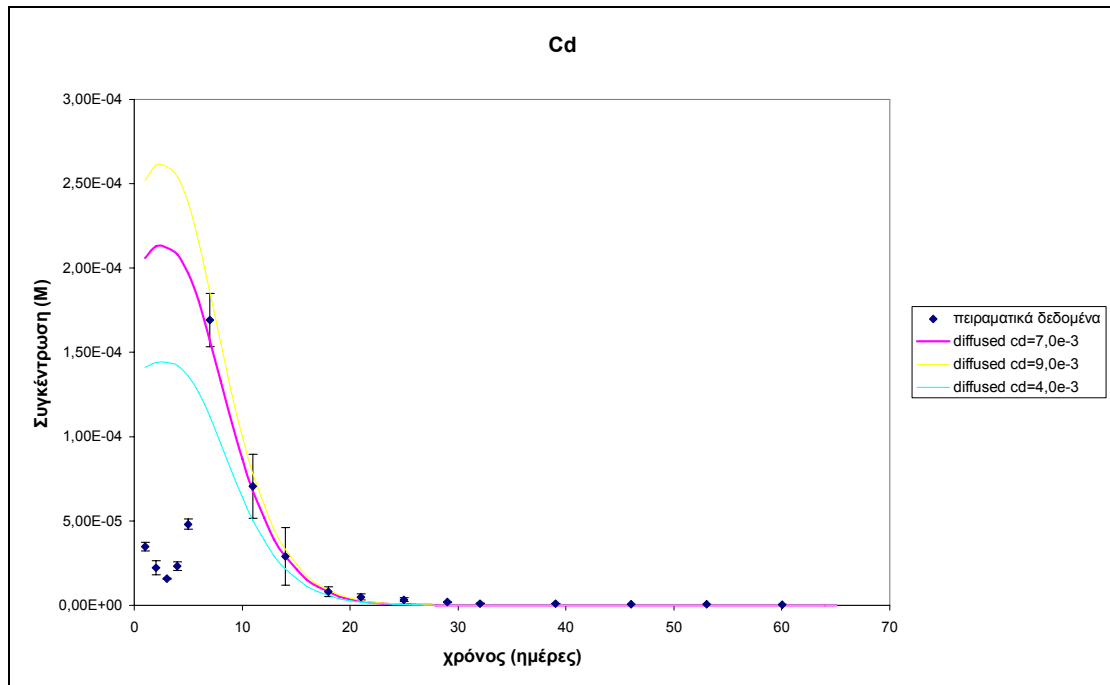


Διάγραμμα 10.15-Επίδραση της συγκέντρωσης της επιφάνειας των ενεργών θέσεων των S1OH στη μοντελοποίηση του καδμίου.

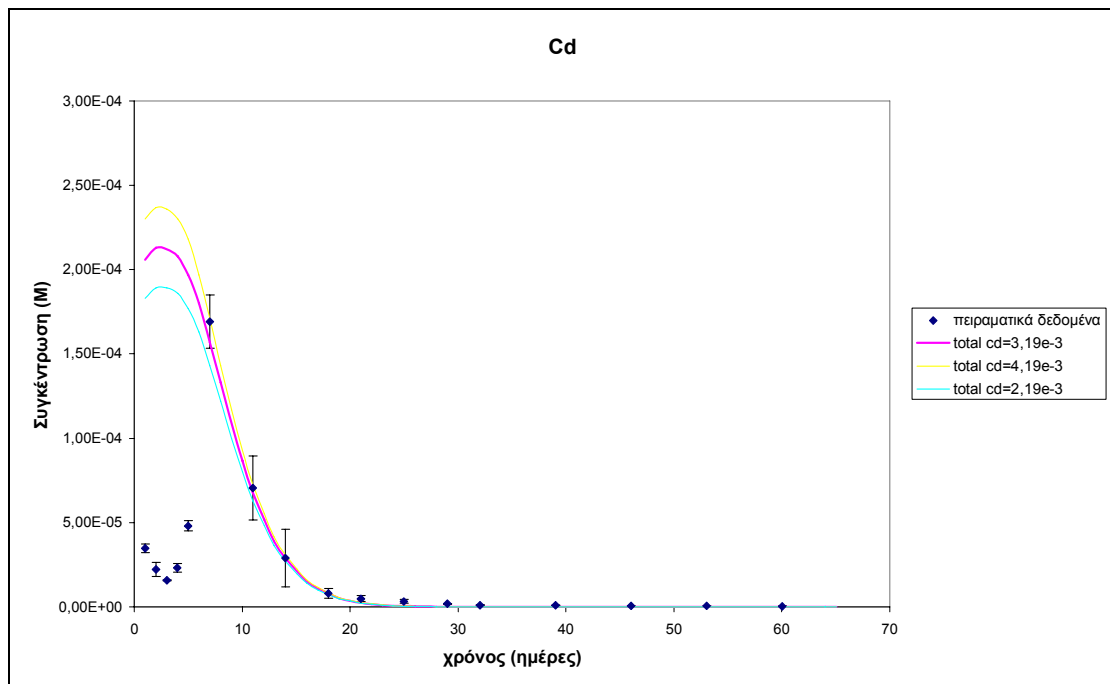
## ➤ s-S1OH (M)



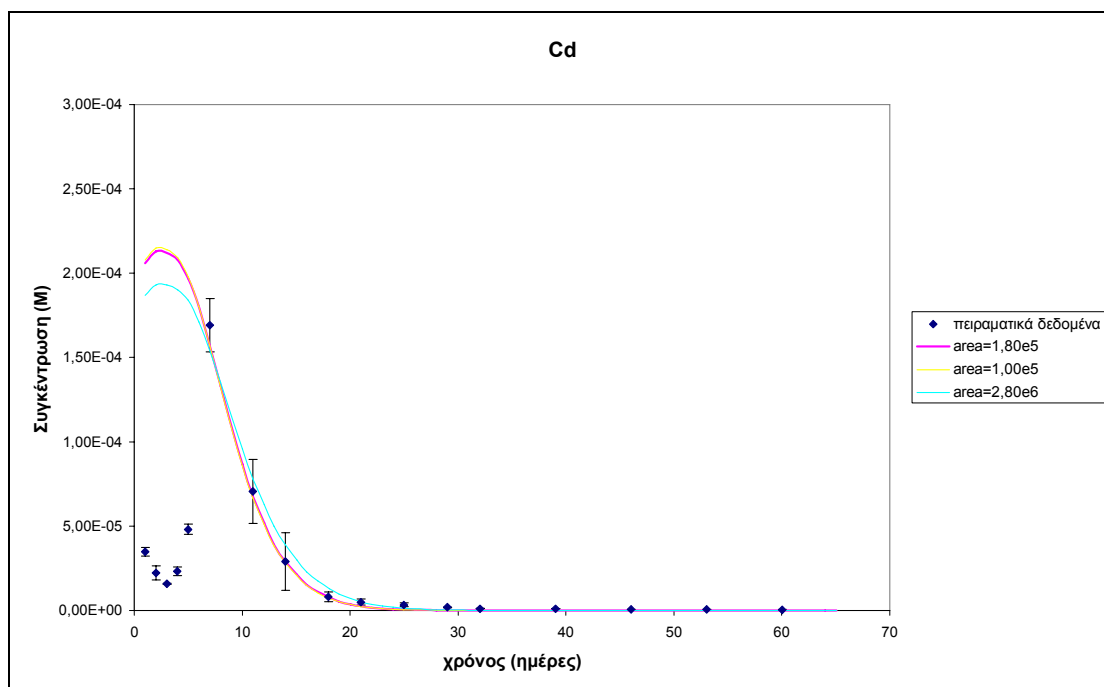
Διάγραμμα 10.16-Επίδραση της προσροφημένης συγκέντρωσης των S1OH στη μοντελοποίηση του καδμίου.

➤ **dif-Cd (M)**

Διάγραμμα 10.17-Επίδραση της συγκέντρωσης διάχυσης του καδμίου στη μοντελοποίησή του.

➤ **tot-Cd (M)**

Διάγραμμα 10.18-Επίδραση της ολικής συγκέντρωσης του καδμίου στη μοντελοποίησή του.

➤ **area (m<sup>2</sup>/mol)**

**Διάγραμμα 10.19-Επίδραση της ειδικής επιφάνειας (παράμετρος TLM) στη μοντελοποίησή του καδμίου.**

Από τα παραπάνω διαγράμματα, φαίνεται ότι η μοντελοποίηση του προφίλ συγκέντρωσης Τύπου-III δεν είναι εφικτή υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες. Δεν υπάρχει κάποια παράμετρος η μεταβολή της οποίας να μπορεί να «πιάσει» την αρχική μεταβολή της συγκέντρωσης που παρατηρείται. Έγιναν, προσπάθειες στη συνέχεια να μεταβληθούν ταυτόχρονα οι παράμετροι αυτές, για να εξετασθεί εάν ο συνδυασμός τους μπορούσε να μοντελοποιήσει τη μεταβολή αυτή. Τα αποτελέσματα και πάλι δεν ήταν ικανοποιητικά.

Τέλος, στο σύστημα προστέθηκαν και νέοι τύποι ενεργών θέσεων επιφανείας και έγιναν νέες απόπειρες μοντελοποίησης χωρίς, πάλι, ικανοποιητικά αποτελέσματα. Επομένως, απορρίφθηκε η προσπάθεια μοντελοποίησης των πειραματικών δεδομένων των στηλών με το μοντέλο HM-1D.

Το μοντέλο HM-1D έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν με επιτυχία για τη μοντελοποίηση της έκπλυσης μετάλλων από εδάφη και ιζήματα σε εργαστηριακά πειράματα στηλών. Συγκεκριμένα έχει εφαρμοστεί στην έκπλυση αρσενικού από ίζημα λίμνης (Nikolaidis et al., 2004), χρωμίου από έδαφος (Nikolaidis et al., 1999) και καδμίου από έδαφος (Hellerich et al., 1999). Έχει, επίσης, αναπτυχθεί και το μοντέλο HM-3D, (μοντέλο τύχης και συμμεταφοράς σε τρεις διαστάσεις), το οποίο

έχει εφαρμοσθεί για την προσομοίωση της συμπεριφοράς του χρωμίου στο υπόγειο νερό (Nikolaidis and Shen, 2000).

Παρόλα αυτά, στη συγκεκριμένη περίπτωση η μοντελοποίηση δεν ήταν επιτυχής.

Ο κυριότερος λόγος που η μοντελοποίηση του συγκεκριμένου συστήματος δεν ήταν εφικτή ήταν πιθανόν, ότι υπήρξε αδυναμία μοντελοποίησης του μεταβαλλόμενου pH. Η μεταβολή της συγκέντρωσης των μετάλλων τις πρώτες ημέρες λειτουργίας των στηλών φαίνεται ότι ακολουθεί τη μεταβολή αυτή. Όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο-8, το προφίλ Τύπου-III παρουσιάζει μεγάλη εξάρτηση από την ικανότητα του εδάφους να ρυθμίζει μια όξινη εισροή. Το προφίλ τύπου-III ξεκινά με μια αρχική μείωση στη συγκέντρωση του μετάλλου στην εκροή, η οποία δείχνει ότι υπάρχει μια μείωση στο ρυθμό έκπλυσης, καθώς το pH έχει λάβει τη μέγιστη τιμή του. Αυτό συνοδεύεται από μια μεγάλη αύξηση στο ρυθμό της έκπλυσης που παρατηρείται ταυτόχρονα με μια πτώση του pH (Lackovic et al., 1996). Επιπλέον, το σύστημα, σίγουρα, δε βρίσκεται σε ισορροπία, επομένως, ίσως και αυτό να αποτελεί έναν επιπρόσθετο λόγο που δε μπορεί να μοντελοποιηθεί με επιτυχία από το συγκεκριμένο μοντέλο. Όπως αναφέρεται από τους Stawn & Sparks, (1999) πολλές μελέτες βασίζονται σε μια προσέγγιση της ισορροπίας για την πρόβλεψη της παραμονής των ρυπαντών στα φυσικά υλικά και τη συνεπακόλουθη μετακίνηση μέσω της ακόρεστης ζώνης. Οι ερευνητές επικεντρώνονται στον καθορισμό παραμέτρων, όπως ο συντελεστής κατανομής και η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί. Εντούτοις, τα εδάφη στο πεδίο, δε φθάνουν σχεδόν ποτέ σε ισορροπία, ενώ συχνά και οι εργαστηριακές μελέτες απέχουν πολύ από την ισορροπία, ενώ τέλος, ο αργός ρυθμός της προσρόφησης μπορεί να αλλάξει την κατανομή του ρυπαντή ανάμεσα στη στερεά και στην υγρή φάση με την πάροδο κάποιας χρονικής περιόδου.

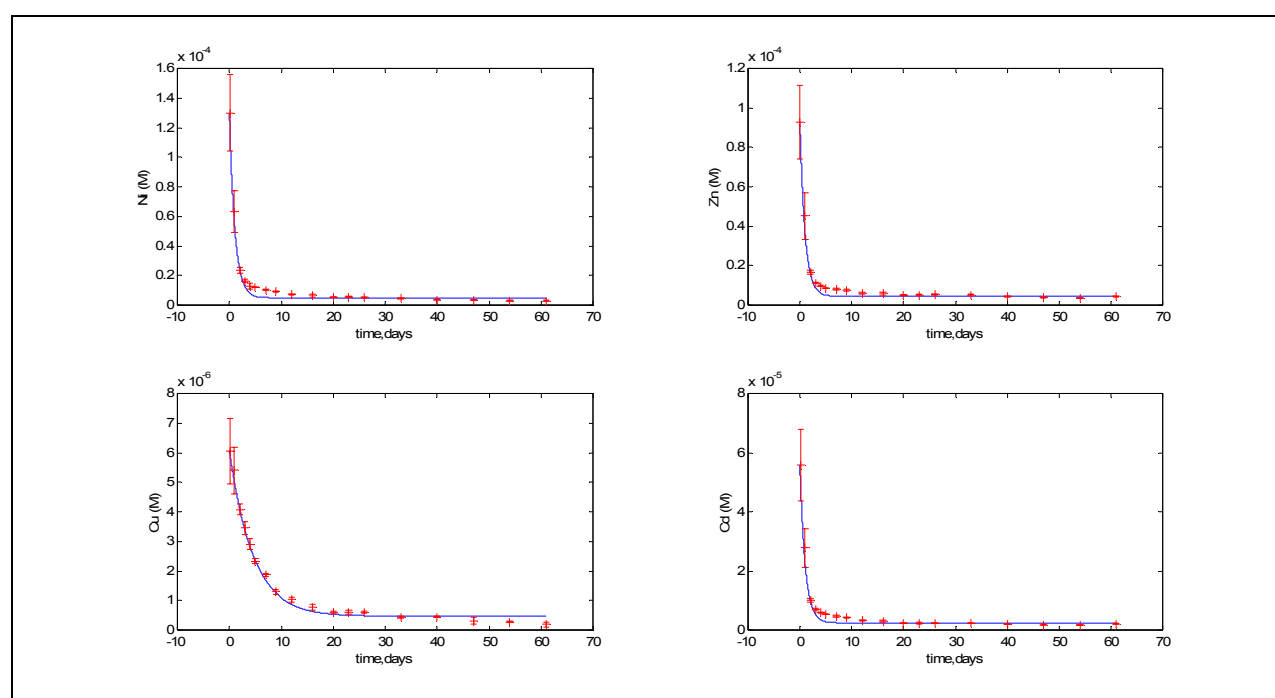
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11- Μοντελοποίηση των πειραμάτων έκπλυσης με στήλες συνεχούς ροής με τα αναλυτικά μοντέλα

### 11.1 Αναλυτικό μοντέλο-1

#### 11.1.1 Στήλες με pH=7 και ονομαστική παροχή λειτουργίας Q=1mL/min

##### ■ Μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων με το αναλυτικό μοντέλο-1

Στο Διάγραμμα-11.1 φαίνεται η μοντελοποίηση των τεσσάρων μετάλλων (Ni, Zn, Cu και Cd) για pH=7 και ονομαστική παροχή λειτουργίας 1mL/min.



Διάγραμμα 11.1-Διαγράμματα της μοντελοποίησης με το αναλυτικό μοντέλο-1 (matlab) της συγκέντρωσης των μετάλλων στην εκροή των στηλών.

Στον Πίνακα-11.1 που ακολουθεί παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τη μοντελοποίηση.

Πίνακας 11.1-Τιμές των παραμέτρων του αναλυτικού μοντέλου-1 για τη μοντελοποίηση των στηλών με pH=7 και Q<sub>ov</sub>=1mL/min

Μέταλλο	C <sub>T</sub> (M)	C <sub>0</sub> (M)	K <sub>d</sub> (mL/g)	K <sub>dim</sub> (mL/g)	γ <sub>app</sub> (s <sup>-1</sup> )
<b>Cd</b>	8,19e-3	5,58e-5	2,50	2,50e-1	4,80e-9
<b>Cu</b>	1,40e-2	6,06e-6	12,30	4,68e-1	9,90e-10
<b>Ni</b>	8,80e-3	1,30e-4	2,60	2,80e-1	1,00e-8
<b>Zn</b>	2,37e-2	9,27e-5	2,40	3,30e-1	4,00e-9

Οι τιμές των ολικών συγκεντρώσεων ( $C_T$ ) είναι εκείνες που προκύπτουν από το μοντέλο MINEQL+, με κατάλληλη προσαρμογή εξαιτίας του διαφορετικού λόγου εδάφους/αιωρήματος. Οι τιμές των αρχικών συγκεντρώσεων ( $C_0$ ) έχουν προκύψει από τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι παράμετροι  $C_T$  και  $C_0$  δε χρειάστηκαν βαθμονόμηση. Οι παράμετροι που βαθμονομήθηκαν ήταν οι  $K_d$ ,  $K_{dim}$  και  $\gamma_{app}$ .

Στον Πίνακα-11.2 που ακολουθεί παρατίθενται τα αποτελέσματα από τον στατιστικό έλεγχο των αποτελεσμάτων.

**Πίνακας 11.2-Στατιστικός έλεγχος της μοντελοποίησης των στηλών με pH=7 και  $Q_{ov}=1\text{mL/min}$ .**

<b>Μέταλλο</b>	<b>RMSE (M)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Cd</b>	2,85e-6	0,993
<b>Cu</b>	1,73e-7	0,9939
<b>Ni</b>	6,20e-6	0,9921
<b>Zn</b>	4,78e-6	0,9951

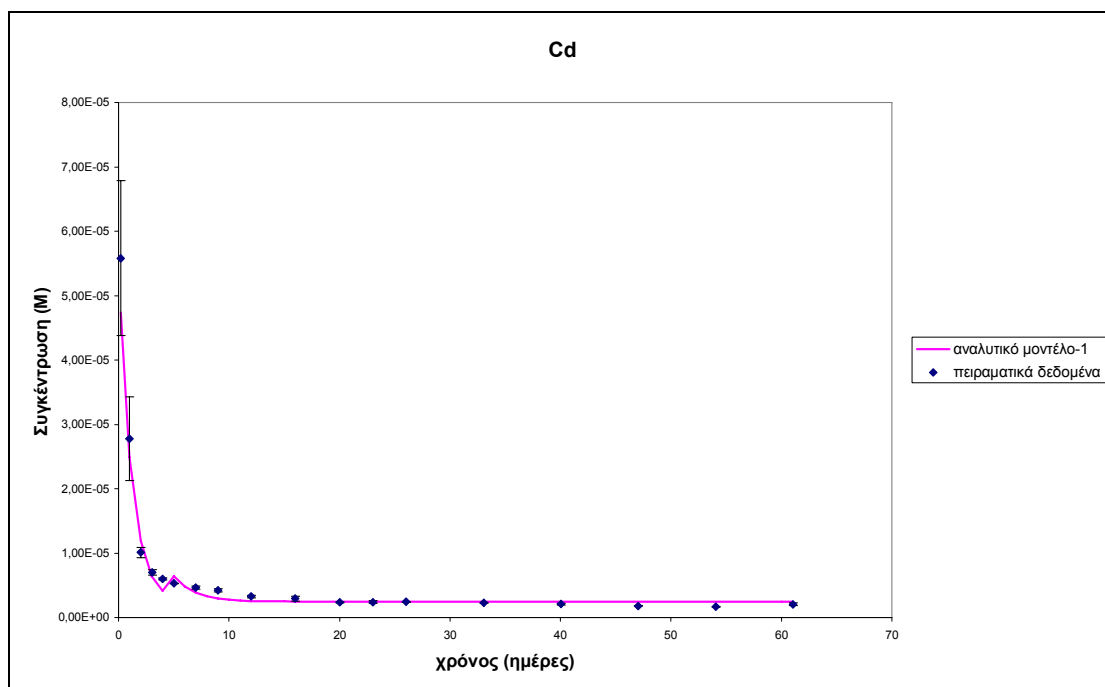
Από τον στατιστικό έλεγχο προκύπτει ότι τα πειραματικά αποτελέσματα έχουν προσομοιωθεί ικανοποιητικά. Το  $R^2$  για όλα τα μέταλλα είναι μεγαλύτερο του 0,99. Επίσης, η τιμή του RMSE ως ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με την ολική συγκέντρωση είναι: 0,034% για το κάδμιο, 0,001% για το χαλκό, 0,070% για το νικέλιο και 0,020% για τον ψευδάργυρο.

▪ **Μοντελοποίηση με δυο διαφορετικές τιμές για το συντελεστή κατανομής  $K_d$**

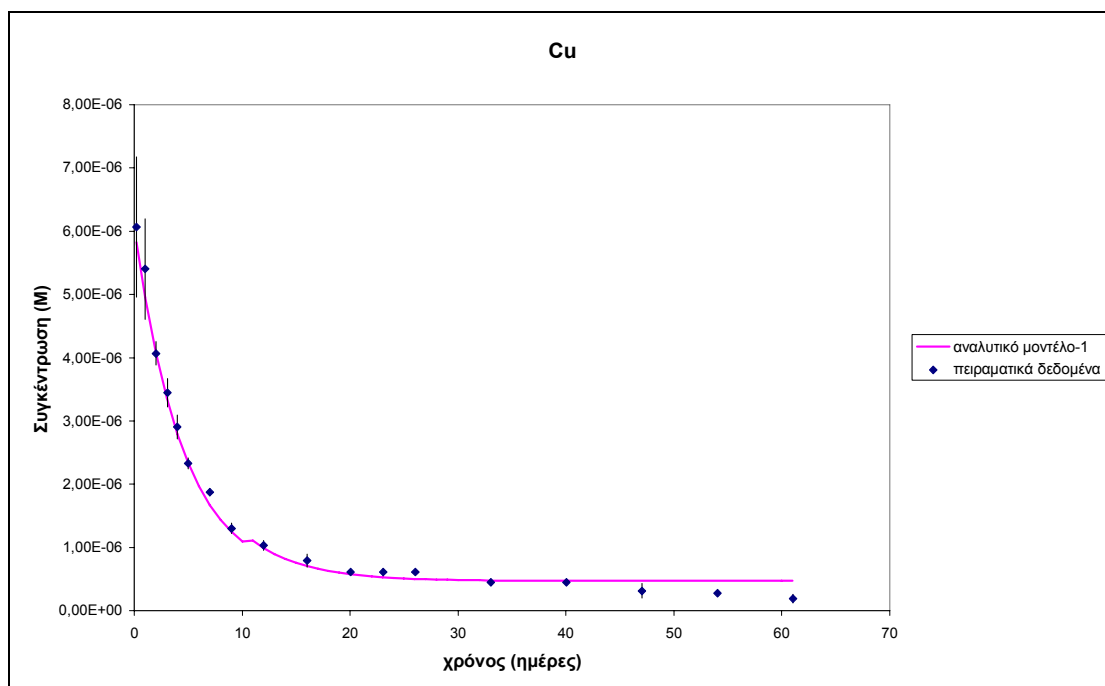
Παρόλο που τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης ήταν ικανοποιητικά, επιχειρήθηκε και μια δεύτερη μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιώντας δυο διαφορετικές τιμές συντελεστών κατανομής,  $K_d$ , για το κάθε μέταλλο, όπως έχει πραγματοποιηθεί από τους Nikolaidis et al. (1996), (Schnoor, 1996). Συγκεκριμένα, όπως αναφέρεται, το  $K_d$  ελαττώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των  $H^+$ . Όσο πιο όξινο είναι το διάλυμα του εδάφους, τόσο πιο γρήγορα θα εκροφηθεί το μέταλλο από τη μήτρα του εδάφους και θα μεταφερθεί στο υπόγειο νερό (Schnoor, 1996).

Από τα διαγράμματα της συγκέντρωσης των μετάλλων στην εκροή, φαίνεται ότι το προφίλ της συγκέντρωσης παρουσιάζει μια ελαφρά μετατροπή στην κλίση περίπου την 5η ημέρα για το κάδμιο, το νικέλιο και τον ψευδάργυρο και τη 10η ημέρα για το χαλκό. Το pH είναι σχετικά σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, καθώς το pH της εισροής διαφέρει ελάχιστα από το εδαφικό. Παρόλα αυτά, εάν υπολογισθεί η μέση τιμή του pH για τις 10 πρώτες ημέρες και στη συνέχεια για τις υπόλοιπες 50 ημέρες, παρατηρείται ότι η πρώτη τιμή είναι μικρότερη, επομένως, δικαιολογείται η χρήση δυο διαφορετικών συντελεστών κατανομής,  $K_d$ , για τη μοντελοποίηση.

Τα αποτελέσματα της νέας μοντελοποίησης φαίνονται στα διαγράμματα 11.2-5 που ακολουθούν.

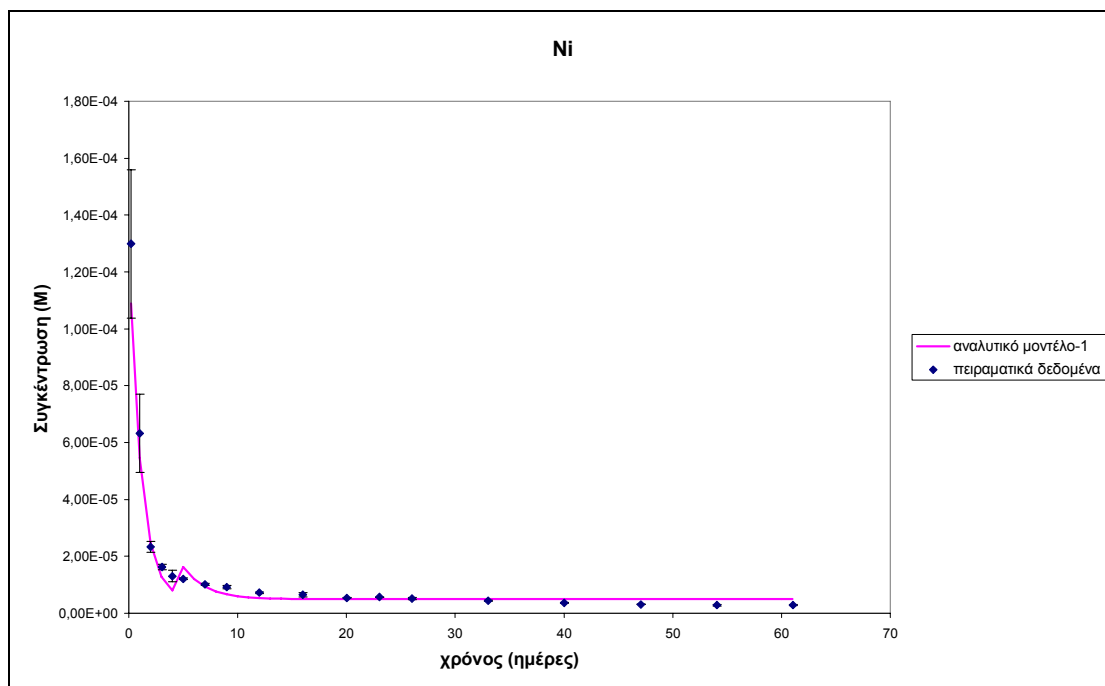


**Διάγραμμα 11.2-Μοντελοποίηση του καδμίου στην εκροή των στηλών με pH=7 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$  (2 τιμές για το συντελεστή  $K_d$ ).**

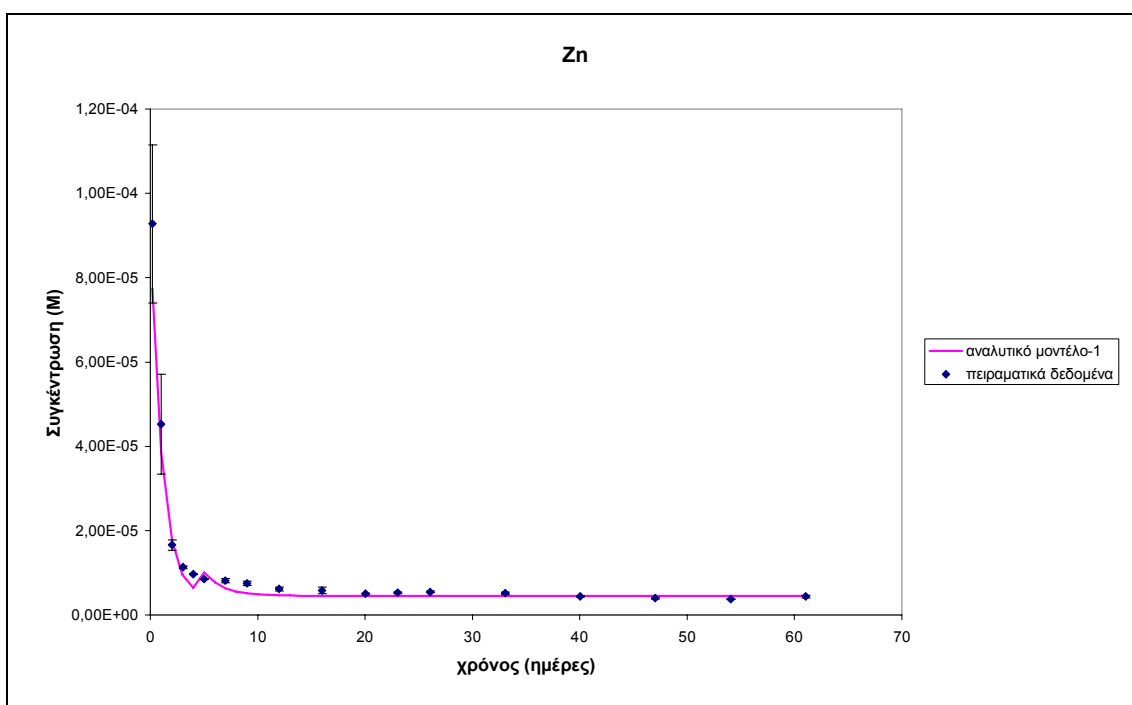


**Διάγραμμα 11.3-Μοντελοποίηση του χαλκού στην εκροή των στηλών με pH=7 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$  (2 τιμές για το συντελεστή  $K_d$ ).**





**Διάγραμμα 11.4-Μοντελοποίηση του νικελίου στην εκροή των στηλών με pH=7 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$  (2 τιμές για το συντελεστή  $K_d$ ).**



**Διάγραμμα 11.5-Μοντελοποίηση του ψευδαργύρου στην εκροή των στηλών με pH=7 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$  (2 τιμές για το συντελεστή  $K_d$ ).**

Οι τιμές των δυο διαφορετικών  $K_d$  που χρησιμοποιήθηκαν για το κάθε μέταλλο, φαίνονται στον Πίνακα-11.3. Τέλος, στον Πίνακα-11.4 φαίνονται τα αποτελέσματα από τον στατιστικό έλεγχο που πραγματοποιήθηκε.

**Πίνακας 11.3-Οι τιμές των δυο διαφορετικών συντελεστών κατανομής (στήλες με pH=7 και  $Q_{ov}=1\text{mL/min}$ )**

<b>Μέταλλο</b>	<b><math>K_{d1}</math> (mL/g)</b>	<b><math>K_{d2}</math> (mL/g)</b>
<b>Cd</b>	2,90 (0-4 ημέρες)	5,00 (5-61 ημέρες)
<b>Cu</b>	12,30 (0-10 ημέρες)	13,70 (11-61 ημέρες)
<b>Ni</b>	2,70 (0-4 ημέρες)	5,50 (5-61 ημέρες)
<b>Zn</b>	2,60 (0-4 ημέρες)	4,70 (5-61 ημέρες)

Οι τιμές του συντελεστή κατανομής που χρησιμοποιήθηκαν είναι ελαφρώς αυξημένες σε σχέση με την προηγούμενη μοντελοποίηση. Μόνο για το χαλκό η τιμή του συντελεστή κατανομής για τις 10 πρώτες ημέρες είναι η ίδια με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε και στην προηγούμενη μοντελοποίηση. Οι τιμές του δεύτερου συντελεστή κατανομής ( $K_{d2}$ ) είναι αυξημένες, γεγονός που συμφωνεί με την αντίστοιχη ελαφρά αύξηση του pH.

Η χρήση δυο διαφορετικών συντελεστών κατανομής υποδηλώνει ότι το φαινόμενο της εκρόφησης λαμβάνει χώρα σε δυο διαδοχικά στάδια. Το γεγονός αυτό είναι πιθανόν να συνδέεται εκτός από τη μεταβολή του pH και με τα σχηματισμένα στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων σύμπλοκα. Είναι πιθανόν στο πρώτο στάδιο της εκρόφησης να απελευθερώνονται στο υδατικό διάλυμα τα πιο εύκολα ανταλλάξιμα σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας και στο δεύτερο στάδιο τα περισσότερα σταθερά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας.

Η μορφή των καμπύλων είναι καλύτερη σε σχέση με τη μοντελοποίηση της συγκέντρωσης των μετάλλων με έναν μοναδικό συντελεστή κατανομής  $K_d$ . Παρόλα αυτά παρουσιάζουν μικρή διαφορά. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το στατιστικό έλεγχο. Συγκεκριμένα, οι τιμές του RMSE είναι μεν μικρότερες για τη δεύτερη μοντελοποίηση, αλλά οι τιμές του  $R^2$ , είναι σχεδόν ίδιες και ελαφρώς μικρότερες στη δεύτερη περίπτωση. Επομένως, για τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, και οι δυο μεθοδολογίες μοντελοποίησης είναι ικανοποιητικές. Ίσως η δεύτερη να θεωρείται πιο ολοκληρωμένη.

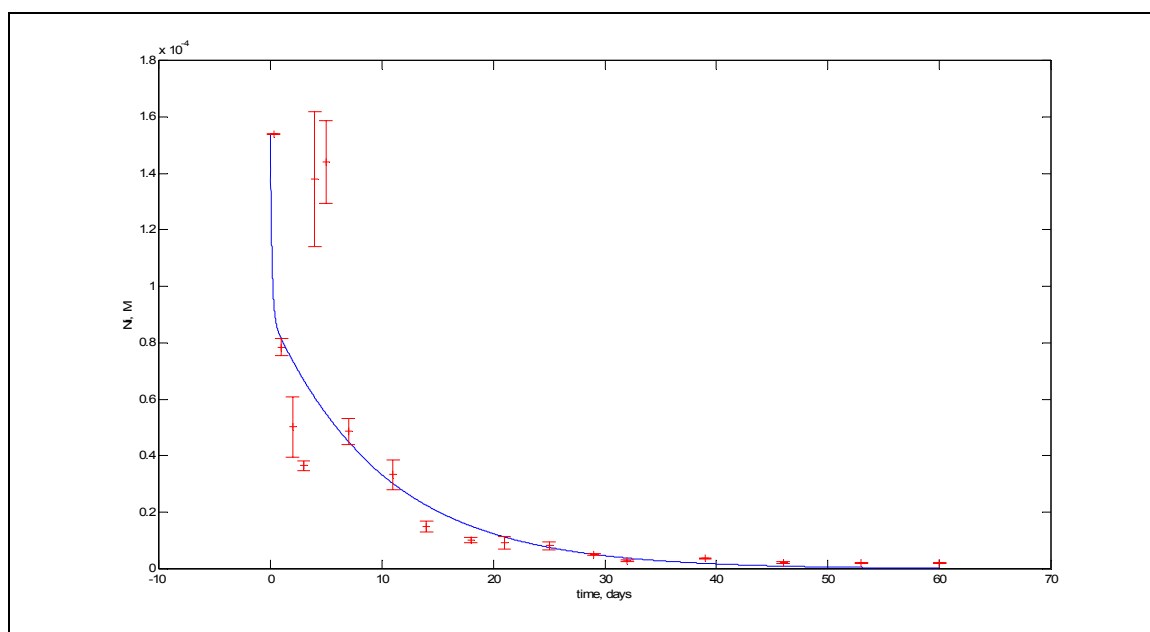
**Πίνακας 11.4-Στατιστικός έλεγχος της μοντελοποίησης των στηλών με pH=7 και  $Q_{ov}=1\text{mL/min}$ , με δυο διαφορετικές τιμές του συντελεστή  $K_d$ .**

<b>Μέταλλο</b>	<b>RMSE (M)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>Cd</b>	2,27e-06	0,9908
<b>Cu</b>	1,64e-07	0,9945
<b>Ni</b>	5,77e-06	0,9914
<b>Zn</b>	4,17e-06	0,9944

### 11.1.2 Στήλες με pH=4 και ονομαστική παροχή λειτουργίας, $Q=1\text{mL/min}$

#### ■ Μοντελοποίηση βάσει της παραλλαγής του αναλυτικού μοντέλου-1

Η μοντελοποίηση των στηλών αυτών δεν ήταν εφικτή με την απλή αναλυτική λύση. Το προφίλ Τύπου-III δε μπορούσε να μοντελοποιηθεί με τη βαθμονόμηση των συντελεστών κατανομής και του φαινομένου συντελεστή μεταφοράς μάζας. Για το λόγο αυτό επιχειρήθηκε η μοντελοποίηση της συγκέντρωσης των μετάλλων στην εκροή με την παραλλαγή του αναλυτικού μοντέλου-1 που περιγράφεται στο Κεφάλαιο-7. Η μοντελοποίηση και πάλι δεν ήταν ικανοποιητική. Ενδεικτικά, στο Διάγραμμα-11.6 παρατίθεται η μοντελοποίηση του νικελίου.

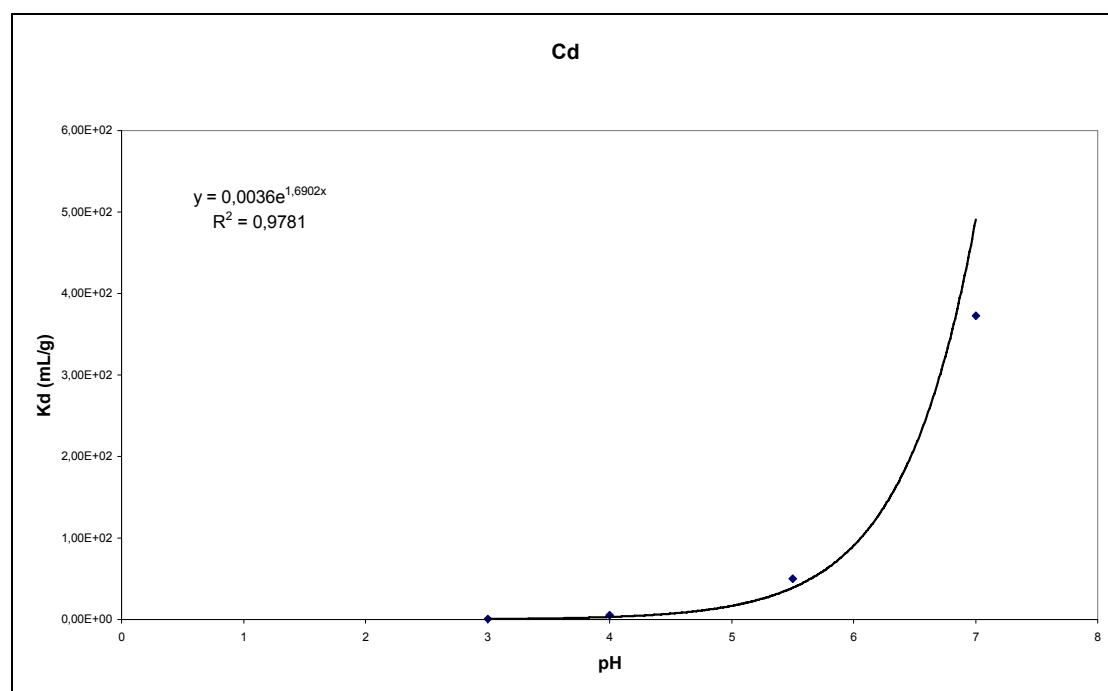


**Διάγραμμα 11.6-Μοντελοποίηση του νικελίου στην εκροή των στηλών με pH=4 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$  (παραλλαγή του αναλυτικού μοντέλου-1).**

Από το Διάγραμμα-11.6 φαίνεται ότι δεν ήταν δυνατή η μοντελοποίηση της αρχικής μεταβολής στη συγκέντρωση που παρατηρείται. Η μορφή του προφίλ τις πρώτες ημέρες, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 8), συνδέεται πιθανότατα με την αντίστοιχη μεταβολή του pH. Επομένως, η μοντελοποίηση θα ήταν πιο αποτελεσματική, εάν γινόταν δυνατή η έκφραση της συγκέντρωσης συναρτήσει του pH. Ο συντελεστής κατανομής είναι μια παράμετρος που εξαρτάται από το pH (ελαττώνεται με τη μείωση του pH).

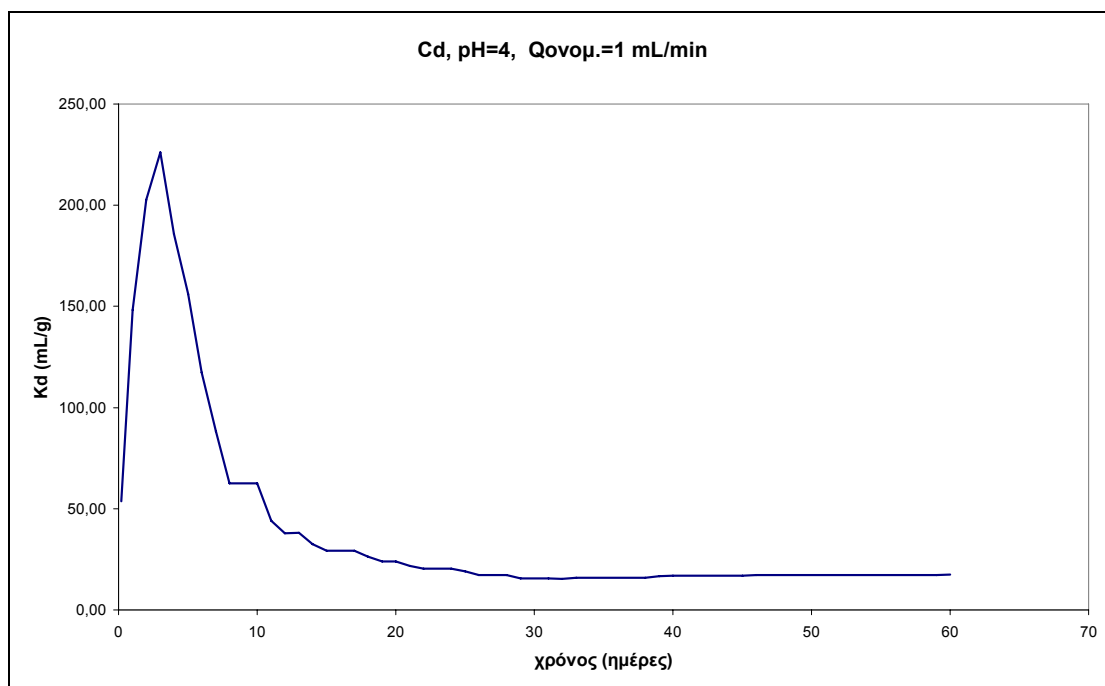
▪ **Μοντελοποίηση με το αναλυτικό μοντέλο με μεταβαλλόμενο σε σχέση με το pH  $K_d$**

Επομένως, αρχικά, θα αναζητηθεί μια συνάρτηση που να συνδέει τα δυο αυτά μεγέθη ( $K_d$  και pH). Από τα batch πειράματα εκρόφησης σε ισορροπία (Κεφάλαιο 8), υπολογίστηκε ο συντελεστής κατανομής των μετάλλων στα τέσσερα διαφορετικά pH (3,0, 4,0, 5,5 και 7,0) και βρέθηκε η συνάρτηση που συνδέει τη μεταβολή αυτή με το pH. Στο Διάγραμμα-11.7 παρουσιάζεται ενδεικτικά η μοντελοποίηση του  $K_d$  συναρτήσει του pH για το κάδμιο. Η μορφή της εξίσωσης είναι εκθετική.



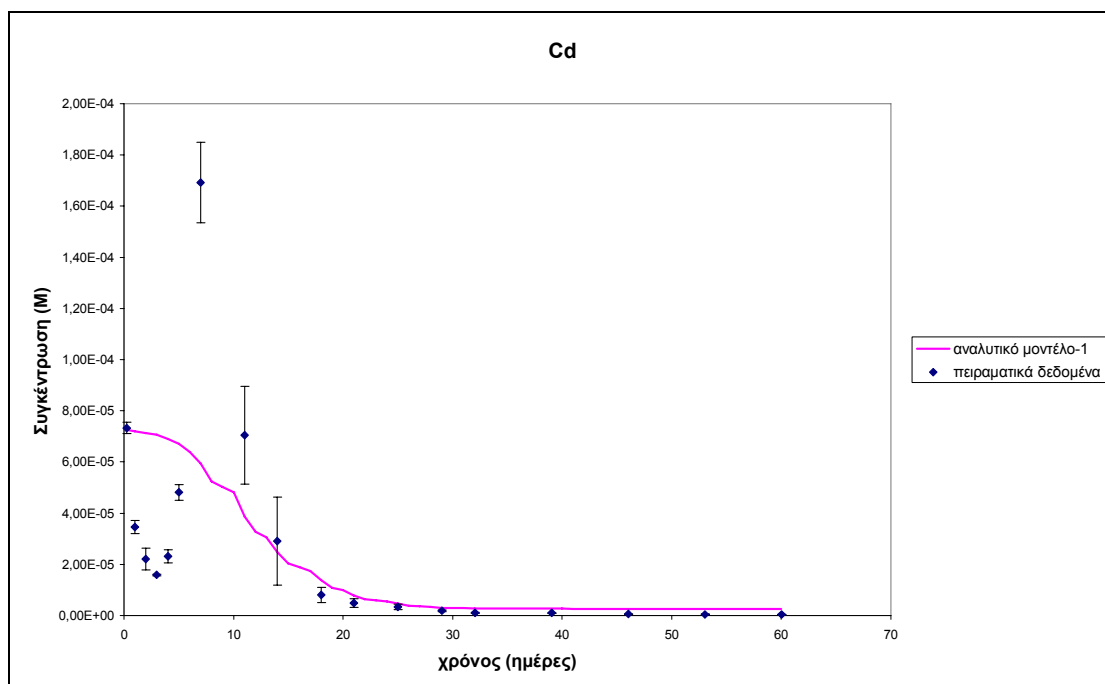
**Διάγραμμα 11.7-Μοντελοποίηση του συντελεστή κατανομής  $K_d$  συναρτήσει του pH, για το κάδμιο.**

Επομένως, η μεταβολή του συντελεστή κατανομής σε σχέση με το χρόνο έχει την εξής μορφή (Διάγραμμα-11.8).



**Διάγραμμα 11.8-**Μεταβολή του συντελεστή κατανομής με το χρόνο για το κάδμιο (pH=4 και  $Q_{\text{ονομ.}}=1$  mL/min).

Η μεταβολή του συντελεστή κατανομής με το χρόνο, έχει την ίδια μορφή με τη χρονική μεταβολή του pH. Εάν στο αναλυτικό μοντέλο-1 αντικατασταθούν αυτές οι τιμές του συντελεστή κατανομής και για τις ενδεικτικές τιμές  $K_{\text{dim}}=0,25$  mL/g και  $\gamma_{\text{app}}=4,80 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ , τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης φαίνονται στο Διάγραμμα-11.9.

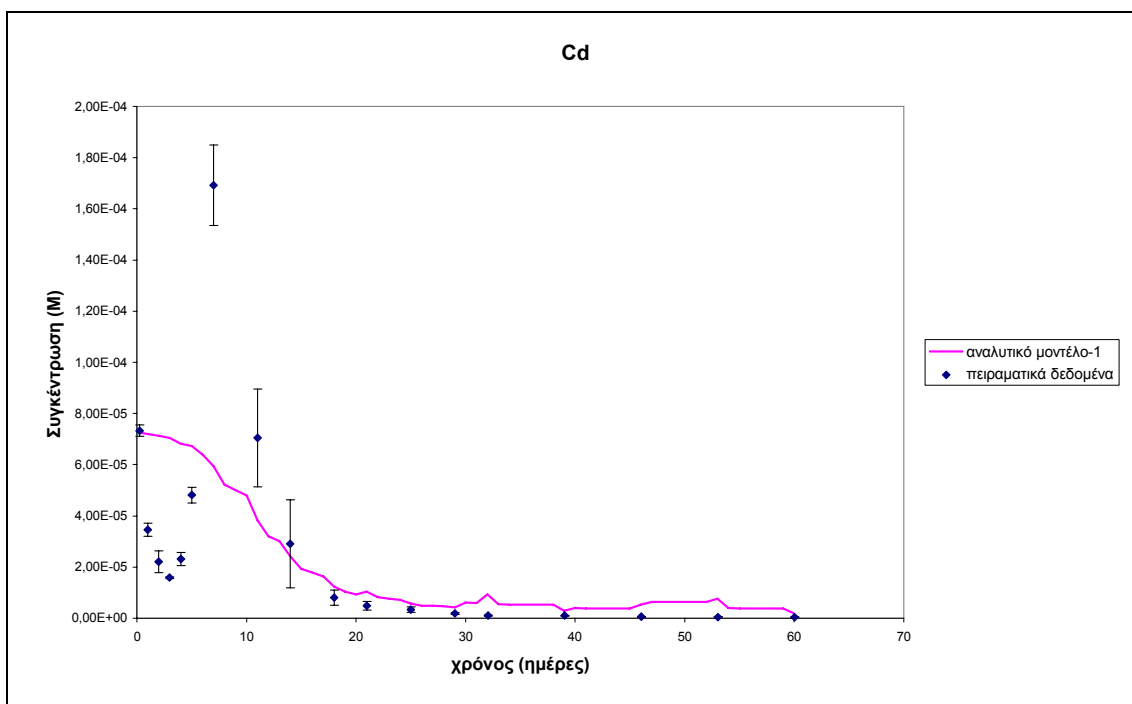


**Διάγραμμα 11.9-**Προσπάθεια μοντελοποίησης του καδμίου με μεταβλητό  $K_d$  με το αναλυτικό μοντέλο-1 (pH=4 &  $Q_{\text{ονομ.}}=1$  mL/min).

Η μοντελοποίηση, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα δεν ήταν επιτυχής. Η μοντελοποίηση δεν ήταν επιτυχής ακόμη και για διαφορετικές τιμές των παραμέτρων  $K_{dim}$  και  $\gamma$ . Είναι φανερό ότι παρόλο που ο συντελεστής κατανομής μεταβάλλεται χρονικά, οι μεταβολές αυτές δεν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την τελική μορφή του προφίλ της συγκέντρωσης. Είναι πιθανόν, η συγκέντρωση του καδμίου στην εκροή της στήλης να επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες.

Από την εργασία των Nikolaidis et al., (1999), φαίνεται ότι ο φαινόμενος συντελεστής μεταφοράς μάζας,  $\gamma$ , εξαρτάται από την παροχή λειτουργίας. Συγκεκριμένα, για τη μοντελοποίηση του χρωμίου, η τιμή του  $\gamma$  ήταν μεγαλύτερη για μεγαλύτερη παροχή λειτουργίας.

Στην προηγούμενη προσπάθεια μοντελοποίησης, ο φαινόμενος συντελεστής μεταφοράς μάζας διατηρήθηκε σταθερός. Στη συνέχεια, εκτός από το μεταβαλλόμενο συντελεστή κατανομής, θα γίνει προσπάθεια να εισαχθεί στην τελική εξίσωση και ο φαινόμενος συντελεστής μεταφοράς μάζας συναρτήσει της παροχής λειτουργίας. Ο συντελεστής  $\gamma$  υπολογίστηκε από τη σχέση  $\gamma = \gamma_0(Q/Q_{av})^k$ , όπου  $\gamma_0$  είναι ο φαινόμενος συντελεστής μεταφοράς μάζας αναφοράς,  $Q$  είναι η παροχή στη στήλη σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή και  $Q_{av}$  είναι η μέση παροχή στη στήλη για τις 60 ημέρες λειτουργίας και τέλος  $k$  είναι μια εμπειρική παράμετρος. Στο Διάγραμμα-11.10 φαίνεται και αυτή η προσπάθεια μοντελοποίησης ( $\gamma_0=4,80e-09s^{-1}$  και  $k=10,1$ ).



**Διάγραμμα 11.10-Προσπάθεια μοντελοποίησης του καδμίου με μεταβλητά  $K_d$  και  $\gamma$  με το αναλυτικό μοντέλο-1 (pH=4 &  $Q_{ονομ}$ =1mL/min).**

Η μεταβολή των τιμών των παραμέτρων  $K_{dim}$ ,  $\gamma_0$  και  $k$ , δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Ο λόγος που πιθανόν απέτυχε η μοντελοποίηση της συγκέντρωσης των μετάλλων στην εκροή, βάσει αυτής της μεθοδολογίας, είναι ότι το εδαφικό σύστημα των στηλών δε βρίσκεται σε ισορροπία.

Ο συντελεστής κατανομής αναφέρεται, εξ ορισμού, σε συστήματα που βρίσκονται σε ισορροπία. Τα πειράματα από τα οποία ελήφθησαν οι αρχικές τιμές του  $K_d$  συναρτήσει του pH ήταν πράγματι πειράματα ισορροπίας. Επομένως, η εκθετική εξίσωση που προέκυψε για τον υπολογισμό του  $K_d$  συναρτήσει του pH έδινε τον πραγματικό συντελεστή κατανομής για συγκεκριμένο pH.

Ο συντελεστής κατανομής, όμως, που έχει χρησιμοποιηθεί στην έκφραση του ισοζυγίου μάζας των μετάλλων στις στήλες δεν είναι ο πραγματικός, αλλά ο φαινόμενος, καθώς το σύστημα δε βρίσκεται σε ισορροπία. Επομένως, είναι πολύ πιθανόν να μην υπάρχει αντιστοιχία στις τιμές του συντελεστή κατανομής για τα δυο αυτά διαφορετικά πειράματα.

Επίσης, η διαφορετική κλίμακα των δυο πειραμάτων παίζει σημαντικό ρόλο. Στα πειράματα batch έχει χρησιμοποιηθεί πολύ μικρότερη ποσότητα εδάφους (20g) σε σχέση με τα πειράματα στηλών (500g). Επίσης, ο λόγος εδάφους/αιωρήματος είναι πολύ μεγαλύτερος στα πειράματα των στηλών. Επομένως, μπορεί να μην είναι γενικότερα σωστή η προσπάθεια σύνδεσης των δυο αυτών διαφορετικών σειρών πειραμάτων μεταξύ τους.

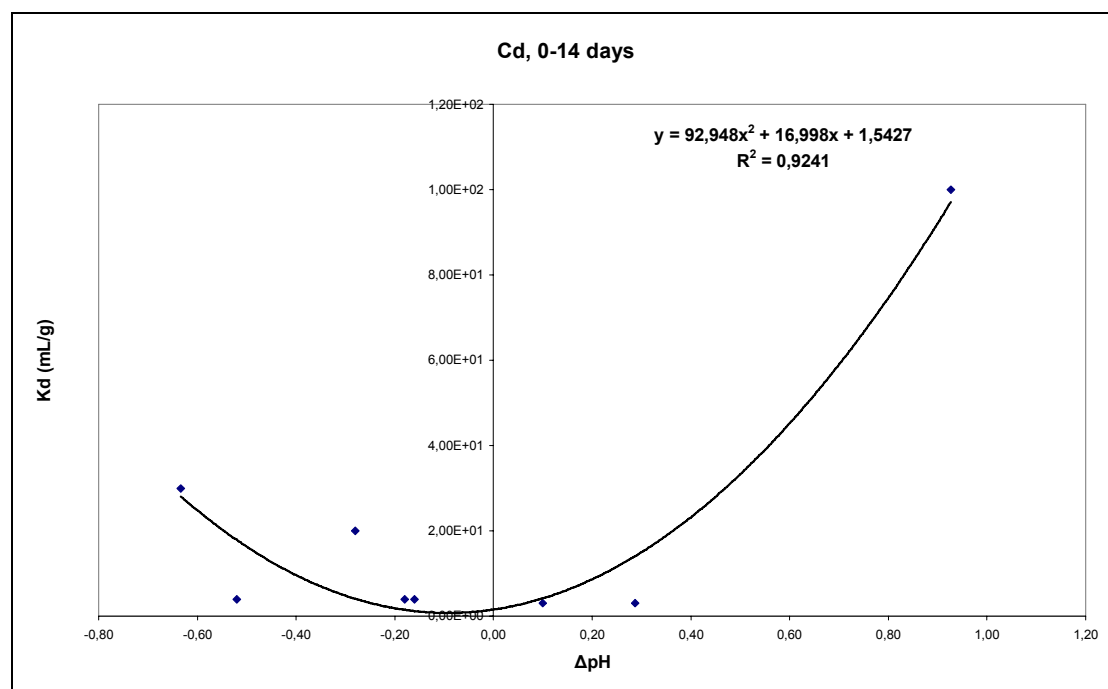
#### ▪ Μοντελοποίηση με το αναλυτικό μοντέλο-1, με μεταβαλλόμενο σε σχέση με το $\Delta pH$ $K_d$

Είναι, πάντως, προφανές, ότι η μεταβολή του pH επηρεάζει το προφίλ της συγκέντρωσης των μετάλλων στην εκροή. Δεν αποτελεί τη μοναδική παράμετρο που επηρεάζει το προφίλ, αλλά φαίνεται τουλάχιστον ότι είναι μια από τις κυριότερες. Το μεταβαλλόμενο pH πρέπει, επομένως, να ληφθεί υπόψη κατά τη μοντελοποίηση των μετάλλων. Για το λόγο αυτό, στη συνέχεια, θα γίνει καινούρια προσπάθεια μοντελοποίησης του συντελεστή κατανομής, συναρτήσει της μεταβολής του pH ( $\Delta pH$ ) αυτή τη φορά.

Καθώς, όπως προαναφέρθηκε το σύστημα των στηλών δε βρίσκεται σε ισορροπία η εξίσωση που θα προκύψει θα μπορεί να εφαρμοστεί κατά μεγάλη πιθανότητα μόνο στις συγκεκριμένες συνθήκες (pH=4 και  $Q_{ονομ.}=1\text{mL/min}$ ).

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής: Στο αναλυτικό μοντέλο, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές τιμές για το συντελεστή  $K_d$  για τις 14 πρώτες ημέρες της λειτουργίας της στήλης. Οι τιμές αυτές τοποθετήθηκαν, έπειτα, σε διάγραμμα με την αντίστοιχη μεταβολή στο pH για το ίδιο χρονικό διάστημα και υπολογίστηκε η εξίσωση που συσχετίζει τα δυο αυτά μεγέθη. Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν οι νέες

τιμές του  $K_d$  συναρτήσει του  $\Delta pH$ , βάσει της εξίσωσης, και εισήχθησαν εκ νέου στο αναλυτικό μοντέλο. Στο Διάγραμμα-11.11 φαίνεται η μοντελοποίηση του  $K_d$  συναρτήσει της μεταβολής του  $pH$ .



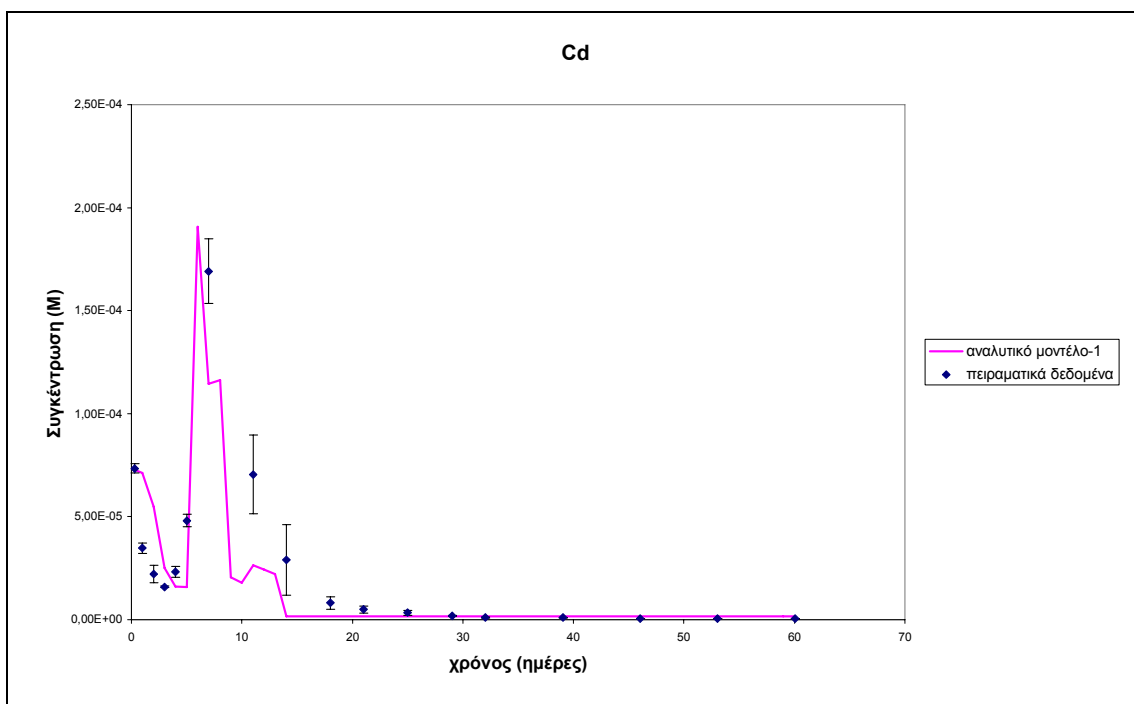
**Διάγραμμα 11.11-Μεταβολή του συντελεστή κατανομής  $K_d$  συναρτήσει του  $\Delta pH$  για το κάδμιο ( $pH=4$  &  $Q_{\text{ονομ}}=1\text{mL/min}$ ).**

Η μορφή της συγκέντρωσης στην εκροή για το κάδμιο, όπως προέκυψε από αυτή τη διαδικασία φαίνεται στο Διάγραμμα-11.12.

Η μοντελοποίηση μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητική. Ο στατιστικός έλεγχος που πραγματοποιήθηκε έδωσε τα εξής αποτελέσματα: η τιμή του  $R^2$  είναι 0,7009, η τιμή του RMSE είναι  $2,28\text{e-}05\text{M}$  ή 0,28% της ολικής συγκέντρωσης του καδμίου στο έδαφος ( $8,19\text{e-}03\text{M}$ ).

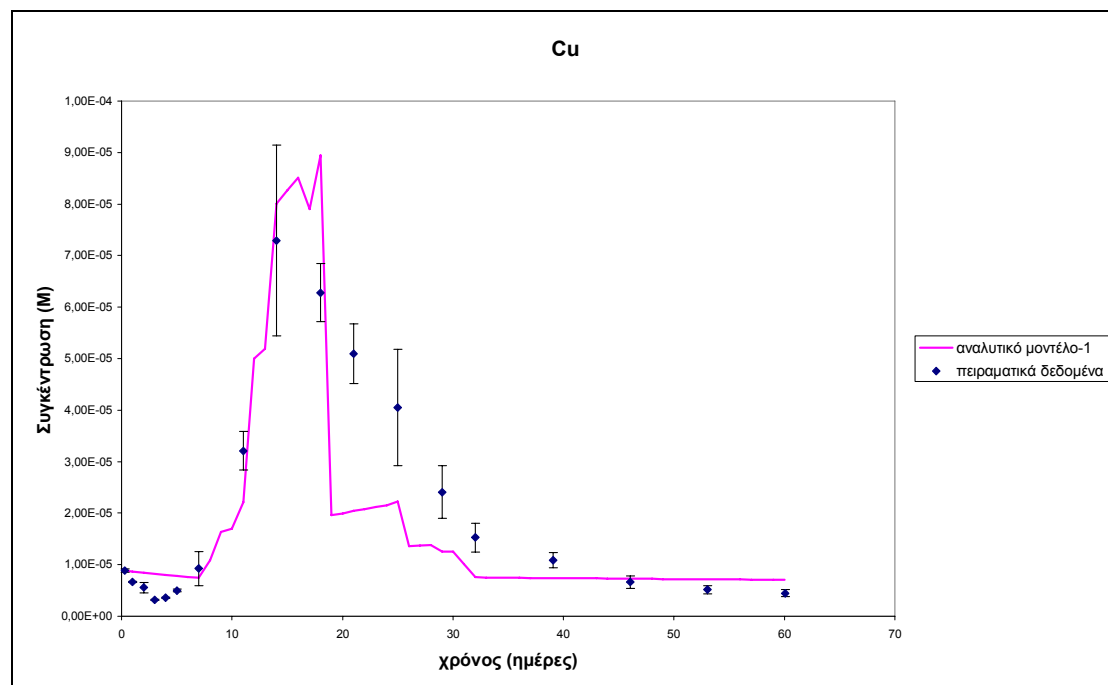
Πρέπει, βέβαια, να σημειωθεί ότι η μοντελοποίηση δε θα ήταν εφικτή εάν δεν είχε βαθμονομηθεί και η τιμή του φαινομένου συντελεστή μεταφοράς μάζας. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές τιμές για το  $\gamma$ :  $\gamma=3,00\text{e-}08\text{s}^{-1}$  (0-5 ημέρες),  $\gamma=3,80\text{e-}07\text{s}^{-1}$  (6-8 ημέρες) και  $\gamma=3,00\text{e-}09\text{s}^{-1}$  (9-60 ημέρες). Δυστυχώς, η συσχέτιση της μεταβολής αυτής στο συντελεστή  $\gamma$  με την παροχή λειτουργίας δεν ήταν εφικτή.



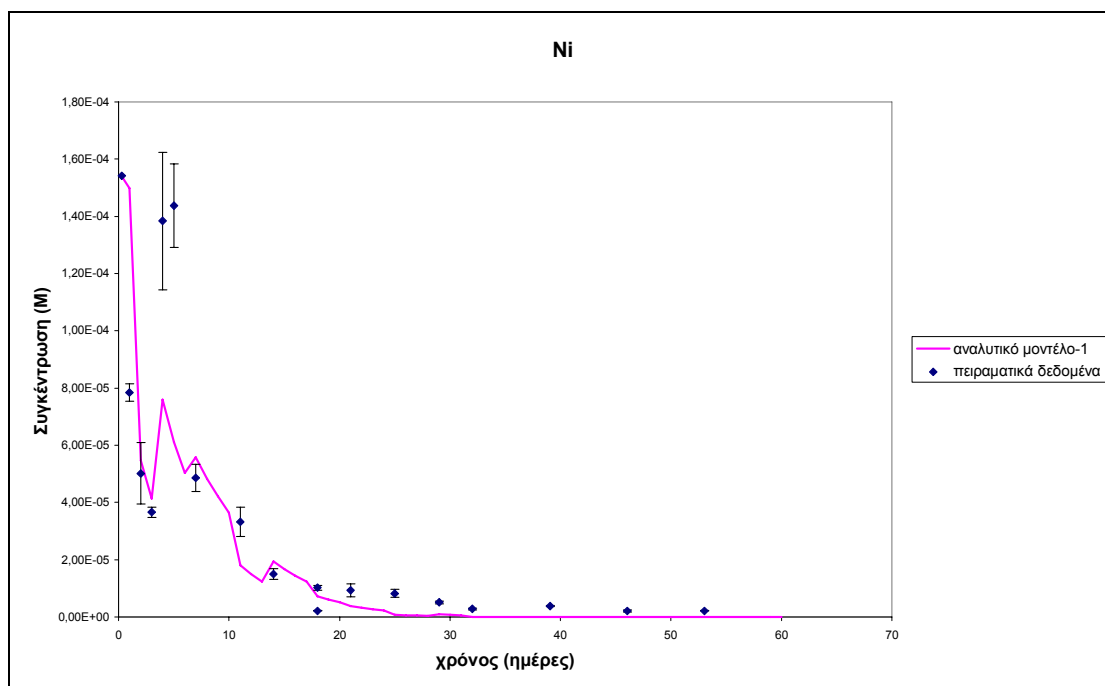


**Διάγραμμα 11.12-Μοντελοποίηση του καδμίου με μεταβλητό  $K_d$  συναρτήσει του  $\Delta pH$  με το αναλυτικό μοντέλο-1 ( $pH=4$  &  $Q_{\text{ονομ}}=1\text{mL/min}$ ).**

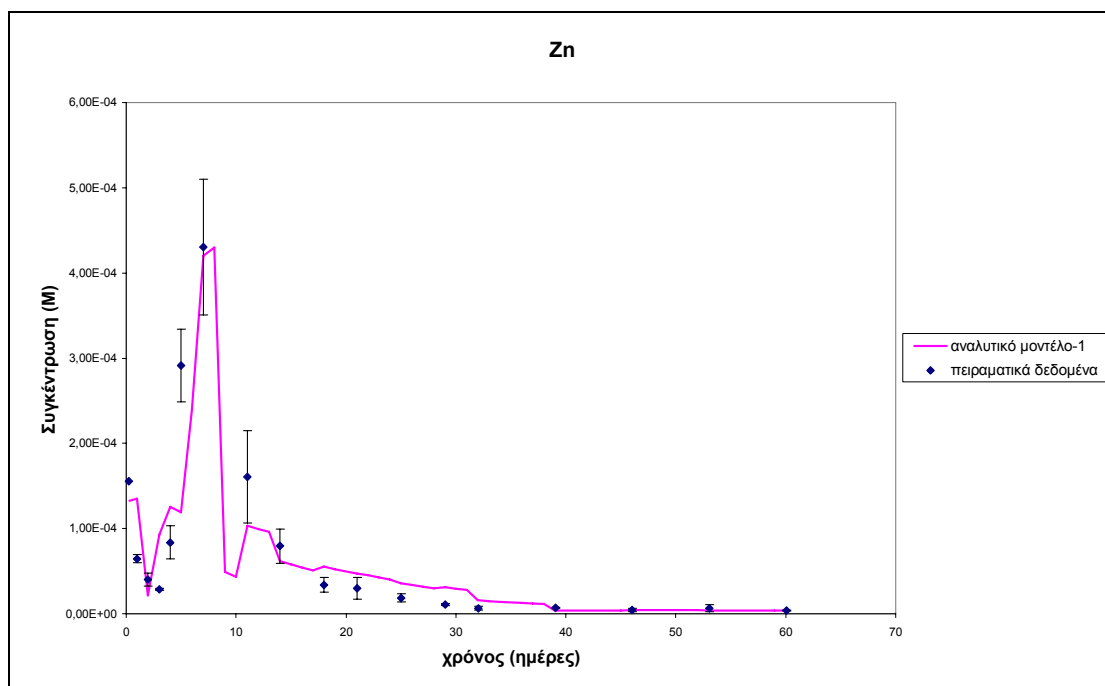
Στη συνέχεια, παρατίθενται τα διαγράμματα και για τα υπόλοιπα μέταλλα, όπως προέκυψαν βάσει αυτής της μεθοδολογίας.



**Διάγραμμα 11.13-Μοντελοποίηση του χαλκού με μεταβλητό  $K_d$  συναρτήσει του  $\Delta pH$  με το αναλυτικό μοντέλο-1 ( $pH=4$  &  $Q_{\text{ονομ}}=1\text{mL/min}$ ).**



**Διάγραμμα 11.14-Μοντελοποίηση του νικελίου με μεταβλητό  $K_d$  συναρτήσει του  $\Delta\rho H$  με το αναλυτικό μοντέλο-1 ( $\rho H=4$  &  $Q_{\text{ονομ}}=1\text{mL/min}$ ).**



**Διάγραμμα 11.15-Μοντελοποίηση του ψευδάργυρου με μεταβλητό  $K_d$  συναρτήσει του  $\Delta\rho H$  με το αναλυτικό μοντέλο-1 ( $\rho H=4$  &  $Q_{\text{ονομ}}=1\text{mL/min}$ ).**

Σε όλες τις μοντελοποιήσεις μεταβλήθηκε τμηματικά η τιμή του φαινομένου συντελεστή μεταφοράς μάζας,  $\gamma$ , χωρίς να καταστεί δυνατή η μοντελοποίησή του. Οι εξισώσεις που δίνουν το συντελεστή κατανομής,  $K_d$ , συναρτήσει της μεταβολής του  $\rho H$ ,  $\Delta\rho H$ , για το κάθε μέταλλο είναι οι εξής:

$$\text{Cd: } K_d = 92,948\Delta pH^2 + 16,998\Delta pH + 1,5427 \quad (\text{Διάγραμμα-11.11}) \quad (11.1)$$

$$\text{Cu: } K_d = 71,259\Delta pH^3 + 115,26\Delta pH^2 - 71,065\Delta pH + 10,317 \quad (11.2)$$

$$\text{Ni: } K_d = 116,04\Delta pH^3 + 33,875 \Delta pH^2 - 32,439 \Delta pH + 8,6079 \quad (11.3)$$

$$\text{Zn: } K_d = -2030,9 \Delta pH^5 + 887,97 \Delta pH^4 + 1287,7\Delta pH^3 - 197,49\Delta pH^2 - 159,11\Delta pH + 29,363 \quad (11.4)$$

Οι τιμές του  $R^2$  είναι 0,7685, 0,8048 και 0,7951 για τα Cu, Ni και Zn, αντίστοιχα και οι τιμές του RMSE είναι  $1,19\text{e-}05\text{M}$  ή 0,09% της ολικής συγκέντρωσης του χαλκού στο έδαφος ( $1,40\text{e-}02\text{M}$ ),  $2,65\text{e-}05\text{M}$  ή 0,30% της ολικής συγκέντρωσης του νικελίου στο έδαφος ( $8,80\text{e-}03\text{M}$ ) και  $5,20\text{e-}05\text{M}$  ή 0,23% της ολικής συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στο έδαφος ( $2,37\text{e-}02\text{M}$ ). Επομένως, η μοντελοποίηση μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητική. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων στο έδαφος που έχουν χρησιμοποιηθεί, είναι ίδιες με εκείνες που προκύπτουν από το μοντέλο MINEQL+, οπότε, και για αυτές τις στήλες, όπως και για τις στήλες με  $\text{pH}=7$  και  $Q=1\text{mL/min}$ , το μοντέλο της χημικής ισορροπίας, ήταν δυνατόν να συνδεθεί με το αναλυτικό μοντέλο-1.

Η προσέγγιση του συστήματος με αυτήν την τελευταία μεθοδολογία έχει το πλεονέκτημα ότι λαμβάνει υπόψη τις τιμές του μεταβαλλόμενου  $\text{pH}$ , το οποίο αποτελεί σημαντική παράμετρο στα εδαφικά συστήματα και παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του τελικού προφίλ της συγκέντρωσης των μετάλλων στην εκροή. Το μειονέκτημα που μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχει είναι η αδυναμία μοντελοποίησης του μεταβαλλόμενου φαινομένου συντελεστή μεταφοράς μάζας.

## 11.2 Αναλυτικό μοντέλο-2

### ▪ Μοντελοποίηση των στηλών με $\text{pH}=4$ και $Q=1\text{mL/min}$ με το αναλυτικό μοντέλο-2

Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε η μοντελοποίηση των δεδομένων για τις στήλες με  $\text{pH}=4$  και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$ , με το αναλυτικό μοντέλο-2.

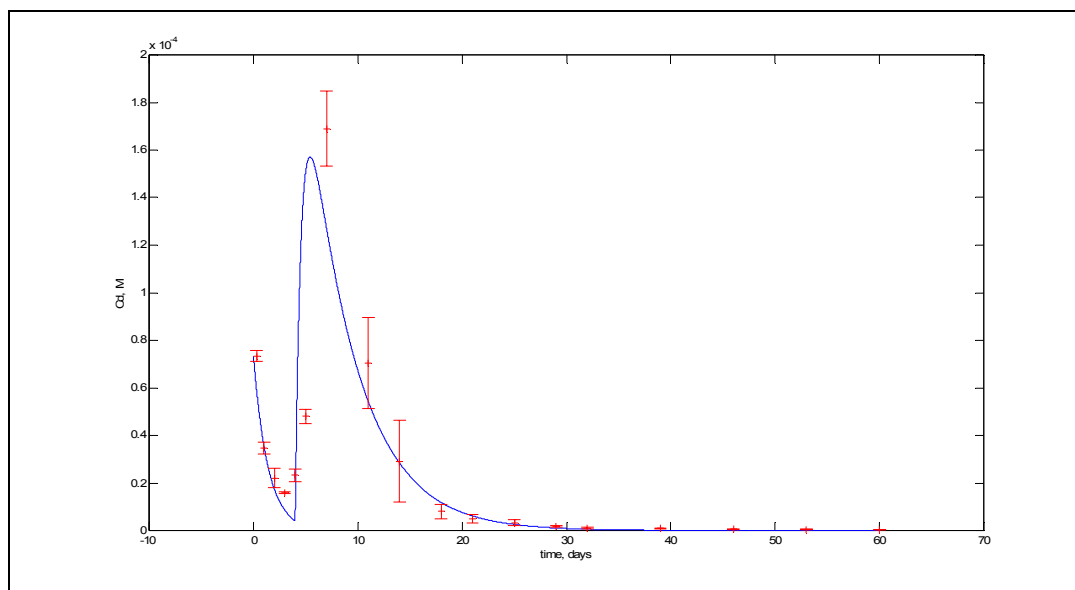
Τα αποτελέσματα για τα τέσσερα μέταλλα φαίνονται στα Διαγράμματα 11.16-19.

Στον Πίνακα-11.5 φαίνονται οι τιμές των παραμέτρων που βαθμονομήθηκαν.

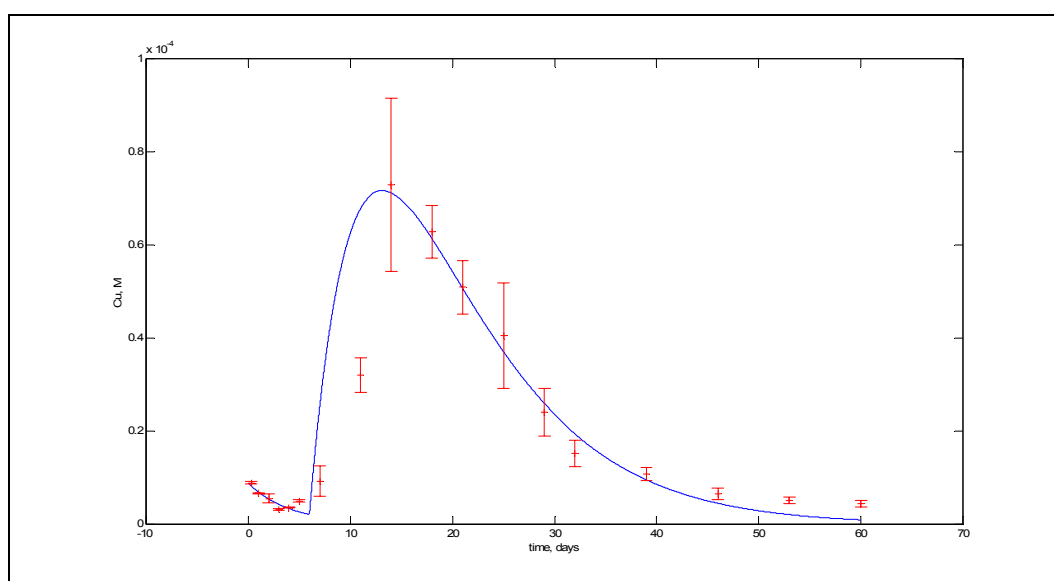
**Πίνακας 11.5-Τιμές των παραμέτρων του αναλυτικού μοντέλου-2 για τη μοντελοποίηση των στηλών με  $\text{pH}=4$  και  $Q=1\text{mL/min}$ .**

Μέταλλο	$C_{\text{imo}} (\text{M})$	$k (\text{s}^{-1})$	$K_{\text{dim}} (\text{mL/min})$	$K_d (\text{mL/min})$	$\gamma (\text{s}^{-1})$
Cd	$8,51\text{e-}03$	0,003	0,29	12	$8,0\text{e-}06$
Cu	$1,15\text{e-}02$	0,001	0,31	18	$7,0\text{e-}07$
Ni	$1,30\text{e-}02$	0,002	0,13	13	$1,0\text{e-}05$
Zn	$3,00\text{e-}02$	0,003	0,28	14	$6,0\text{e-}06$

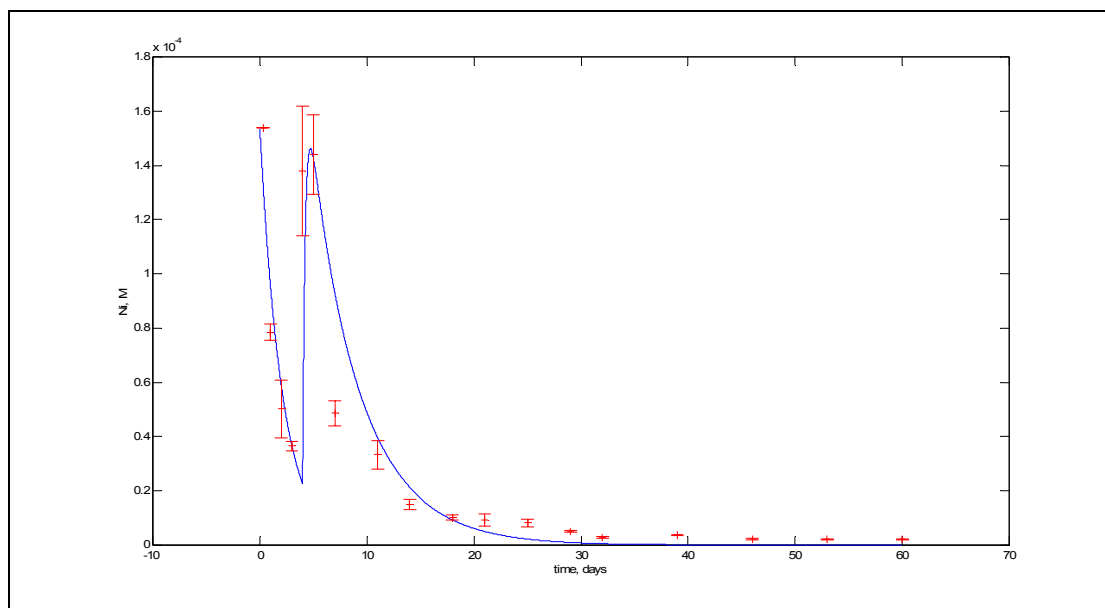
Σύμφωνα με τις τιμές των παραμέτρων που φαίνονται στον Πίνακα-11.5, το μέταλλο το οποίο εκροφάται πιο δύσκολα από την εδαφική μήτρα είναι ο χαλκός. Ο χαλκός λαμβάνει τις μεγαλύτερες τιμές για τους συντελεστές κατανομής  $K_d$  και  $K_{dim}$  και τη μικρότερη τιμή για το φαινόμενο συντελεστή μεταφοράς μάζας. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με τα πειραματικά αποτελέσματα και με τη βιβλιογραφία, όπως έχει αναφερθεί και στο Κεφάλαιο-9.



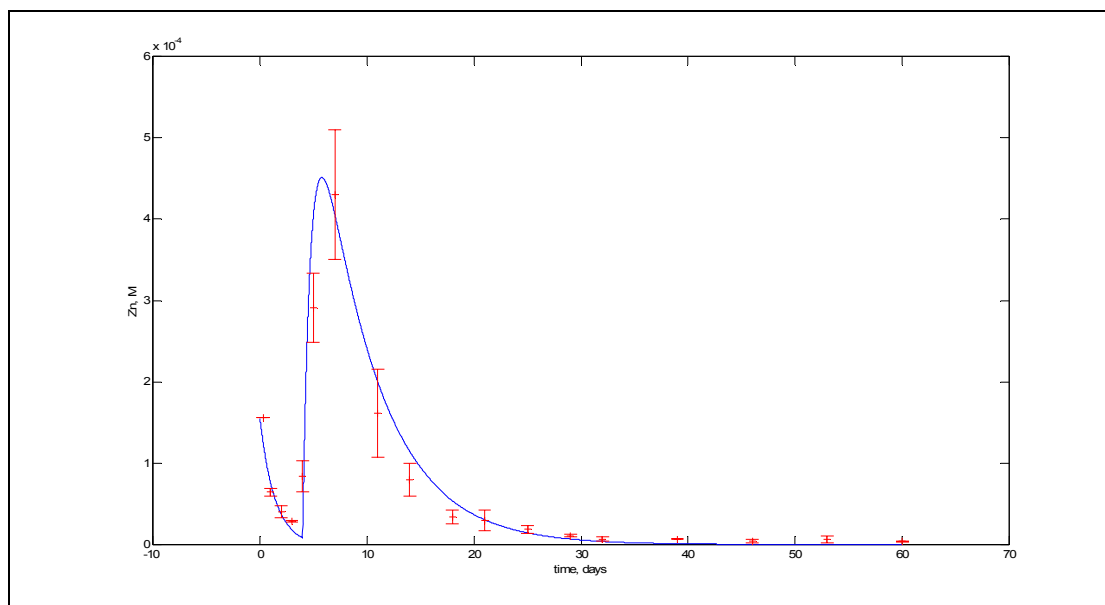
**Διάγραμμα 11.16-Μοντελοποίηση του καδμίου στην εκροή των στηλών με pH=4 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$ , με το αναλυτικό μοντέλο-2.**



**Διάγραμμα 11.17-Μοντελοποίηση του χαλκού στην εκροή των στηλών με pH=4 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$ , με το αναλυτικό μοντέλο-2.**



**Διάγραμμα 11.18-Μοντελοποίηση του νικελίου στην εκροή των στηλών με pH=4 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$ , με το αναλυτικό μοντέλο-2.**



**Διάγραμμα 11.19-Μοντελοποίηση του ψευδαργύρου στην εκροή των στηλών με pH=4 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$ , με το αναλυτικό μοντέλο-2.**

Τα στατιστικά αποτελέσματα της μοντελοποίησης είναι τα εξής (Πίνακας-11.6):

Πίνακας 11.6-Στατιστικός έλεγχος της μοντελοποίησης των στηλών με pH=4 και Qon=1mL/min.

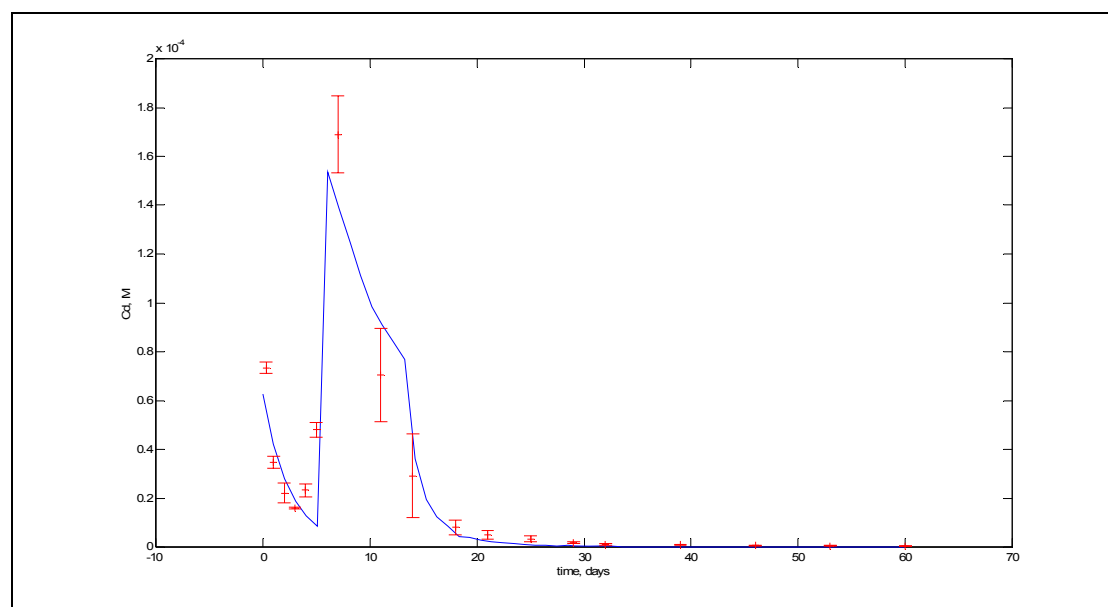
Μέταλλο	RMSE (M)	R <sup>2</sup>
Cd	1,24e-5	0,9809
Cu	4,53e-6	0,9591
Ni	1,25e-5	0,9240
Zn	3,59e-5	0,9239

Η μοντελοποίηση, βάσει του στατιστικού ελέγχου, μπορεί να θεωρηθεί επιτυχής. Το R<sup>2</sup> είναι για όλα τα μέταλλα μεγαλύτερο του 0,92, ενώ το RMSE ως ποσοστό των τιμών των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων (C<sub>imo</sub>) είναι: 0,14% για το κάδμιο, 0,039% για το χαλκό, 0,096% για το νικέλιο και 0,12% για τον ψευδάργυρο.

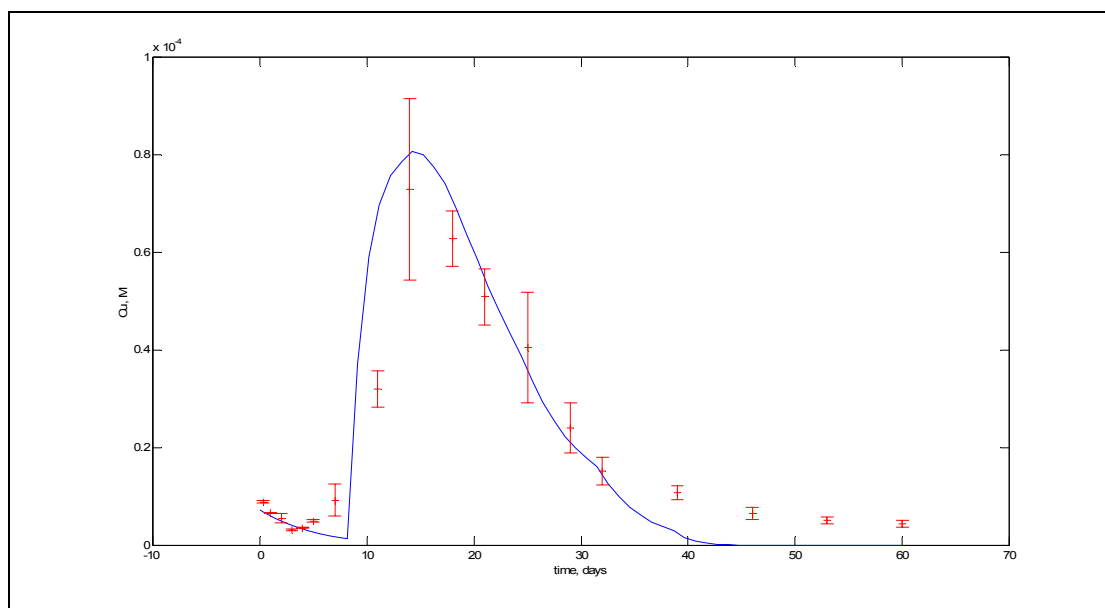
▪ **Μοντελοποίηση με το αναλυτικό μοντέλο-2, με μεταβαλλόμενο συναρτήσε του  $\Delta pH$ ,  $K_d$ .**

Τέλος, επιχειρήθηκε η μοντελοποίηση των δεδομένων για τις στήλες με pH=4 και ονομαστική παροχή Q=1mL/min, με το αναλυτικό μοντέλο-2, χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα τις εξισώσεις (11.1)-(11.4), ώστε να ληφθεί υπόψη, εφόσον είναι δυνατόν, και η μεταβολή του pH.

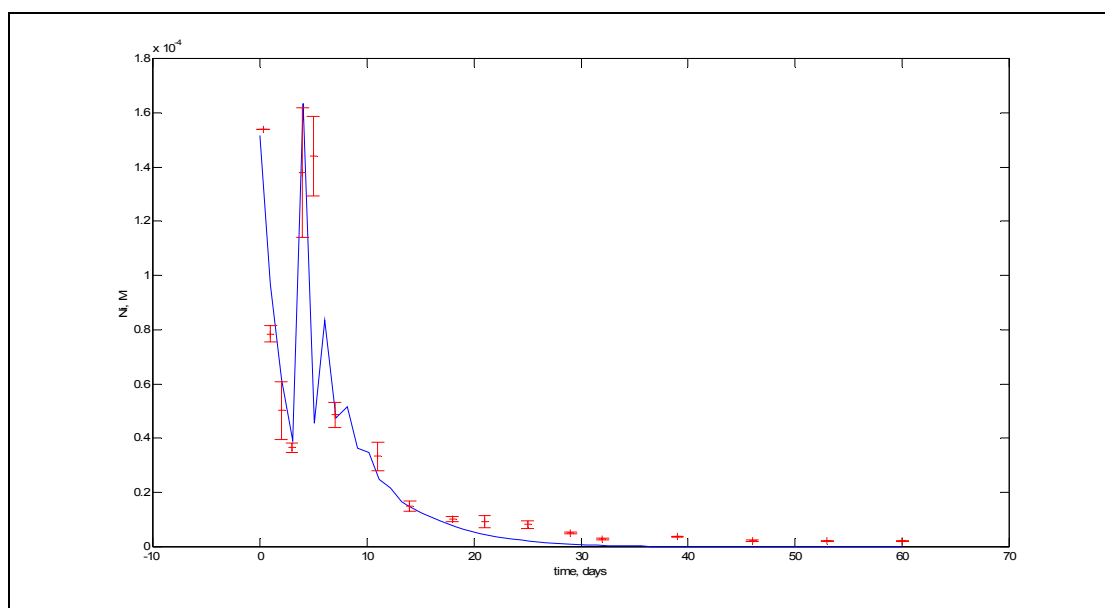
Τα αποτελέσματα για τα τέσσερα μέταλλα φαίνονται στα Διαγράμματα 11.20-23.



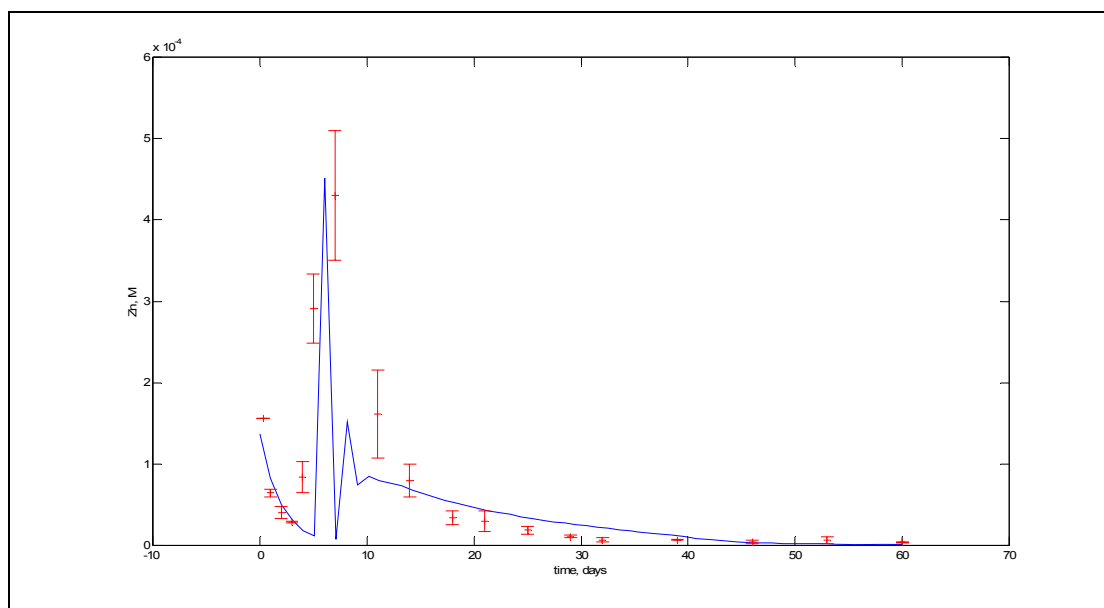
Διάγραμμα 11.20-Μοντελοποίηση του καδμίου στην εκροή των στηλών με pH=4 και ονομαστική παροχή Q=1mL/min, με το αναλυτικό μοντέλο-2 και μεταβαλλόμενο  $K_d$ , συναρτήσε του  $\Delta pH$ .



**Διάγραμμα 11.21-Μοντελοποίηση του χαλκού στην εκροή των στηλών με pH=4 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$ , με το αναλυτικό μοντέλο-2 και μεταβαλλόμενο  $K_d$ , συναρτήσει του  $\Delta\text{pH}$ .**



**Διάγραμμα 11.22-Μοντελοποίηση του νικελίου στην εκροή των στηλών με pH=4 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$ , με το αναλυτικό μοντέλο-2 και μεταβαλλόμενο  $K_d$ , συναρτήσει του  $\Delta\text{pH}$ .**



**Διάγραμμα 11.23-**Μοντελοποίηση του ψευδαργύρου στην εκροή των στηλών με pH=4 και ονομαστική παροχή  $Q=1\text{mL/min}$ , με το αναλυτικό μοντέλο-2 και μεταβαλλόμενο  $K_d$ , συναρτήσει του  $\Delta\text{pH}$ .

Στον Πίνακα-11.7 φαίνονται οι τιμές των παραμέτρων που βαθμονομήθηκαν.

**Πίνακας 11.7-**Τιμές των παραμέτρων του αναλυτικού μοντέλου-2 για τη μοντελοποίηση των στηλών με pH=4 και  $Q_{\text{ον}}=1\text{mL/min}$ , με μεταβαλλόμενο  $K_d$ , συναρτήσει του  $\Delta\text{pH}$ .

Μέταλλο	C <sub>imo</sub> (M)	C <sub>o1</sub> (M)	k (s <sup>-1</sup> )	K <sub>dim</sub> (mL/min)	γ (s <sup>-1</sup> )
<b>Cd</b>	1,80e-02	9,34e-05	0,40	0,03	2,0e-07
<b>Cu</b>	8,00e-02	8,91e-06	0,20	0,06	8,9e-06
<b>Ni</b>	2,00e-03	2,34e-04	0,45	0,80	2,0e-05
<b>Zn</b>	8,20e-02	2,26e-04	0,50	0,15	4,0e-06

**Πίνακας 11.8-**Στατιστικός έλεγχος της μοντελοποίησης των στηλών με pH=4 και  $Q_{\text{ον}}=1\text{mL/min}$ .

Μέταλλο	RMSE (M)	R <sup>2</sup>
<b>Cd</b>	1,85e-5	0,8097
<b>Cu</b>	8,25e-6	0,9290
<b>Ni</b>	2,80e-5	0,9376
<b>Zn</b>	3,37e-5	0,8964

Από τη σύγκριση των τιμών των ίδιων συντελεστών στις δυο μεθόδους μοντελοποίησης με το αναλυτικό μοντέλο-2, δεν προκύπτει κάποια συγκεκριμένη τάση. Για παράδειγμα, η τιμή του φαινόμενου συντελεστή μεταφοράς μάζας είναι μεγαλύτερη για το κάδμιο και τον ψευδάργυρο και μικρότερη για το χαλκό και το νικέλιο στην πρώτη μεθοδολογία σε σύγκριση με τη δεύτερη.



Το μειονέκτημα της δεύτερης μεθοδολογίας είναι ότι για τη μοντελοποίηση των συγκεντρώσεων, οι ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έδαφος χρειάστηκε να αυξηθούν σε επίπεδα πολύ μεγαλύτερα από την ολική ποσότητα των μετάλλων που έχει υπολογισθεί πειραματικά. Επίσης, αυξήθηκαν και οι αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων σε σχέση με τις αρχικές τιμές των πειραματικών αποτελεσμάτων για τις στήλες. Επομένως, ενώ η μοντελοποίηση των δεδομένων των στηλών με τη μοντελοποίηση του συντελεστή  $K_d$  συναρτήσει του pH λαμβάνει υπόψη τη μεταβολή του pH του συστήματος, χρειάζεται βαθμονόμηση ήδη υπολογισμένων μεγεθών. Άρα, η μοντελοποίηση με τη μεθοδολογία αυτή δε μπορεί να θεωρηθεί επιτυχής.

Συνοπτικά, για τις στήλες με pH=7 και ονομαστική παροχή λειτουργίας  $Q=1\text{mL/min}$ , η μοντελοποίηση ήταν επιτυχής με το αναλυτικό μοντέλο-1.

Για τις στήλες με pH=4 και ονομαστική παροχή λειτουργίας  $Q=1\text{mL/min}$ , τα πειραματικά δεδομένα μοντελοποιήθηκαν ικανοποιητικά από το αναλυτικό μοντέλο-1 με ταυτόχρονη μοντελοποίηση του συντελεστή κατανομής  $K_d$  συναρτήσει της μεταβολής του εδαφικού pH ( $\Delta\text{pH}$ ). Τα πειραματικά δεδομένα για αυτές τις στήλες μοντελοποιήθηκαν επιτυχώς και με το αναλυτικό μοντέλο-2.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως έχει επιβεβαιωθεί από πειραματικές διαδικασίες που έχουν πραγματοποιηθεί στο πανεπιστήμιο του Connecticut, η περιοχή μελέτης παρουσιάζει πρόβλημα ρύπανσης με βαρέα μέταλλα, τα οποία προέρχονται από τη λειτουργία σε αυτήν μιας μονάδας επιμετάλλωσης. Συγκεκριμένα, τα μέταλλα που έχουν εντοπιστεί στα εδάφη της περιοχής είναι τα κάδμιο, νικέλιο, χαλκός, χρώμιο και ψευδάργυρος. Από την εφαρμογή μιας μεθοδολογίας για την εκτίμηση της επικινδυνότητας της ρύπανσης του εδάφους, προέκυψε ότι άμεσος κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία προέρχεται από τα επίπεδα του καδμίου στο έδαφος και σε λιγότερο βαθμό από τα επίπεδα του χρωμίου. Επομένως, κατά την αποκατάσταση της περιοχής θα πρέπει να δοθεί προτεραιότητα σε αυτά τα δυο μέταλλα. Τα υπόλοιπα μέταλλα δε φαίνεται να αποτελούν άμεση απειλή για την ανθρώπινη υγεία, στις ποσότητες στις οποίες είναι παρόντα στο έδαφος.

Πραγματοποιήθηκε μοντελοποίηση της κινητικότητας των μετάλλων στο έδαφος. Για τη βαθμονόμηση των μοντέλων χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από batch πειράματα εκρόφησης σε ισορροπία και από πειράματα συνεχούς ροής σε στήλες. Τα δεδομένα από τα batch πειράματα εκρόφησης μοντελοποιήθηκαν με το μοντέλο χημικής ισορροπίας MINEQL+. Τα δεδομένα από τα πειράματα συνεχούς ροής σε στήλες μοντελοποιήθηκαν με το μονοδιάστατο μοντέλο συμμεταφοράς και χημικής ταυτοποίησης, HM1-D καθώς και με δύο διαφορετικά αναλυτικά μοντέλα.

### ■ Μοντέλο χημικής ισορροπίας MINEQL+

Το μοντέλο χημικής ισορροπίας MINEQL+, περιέγραψε με επιτυχία τα πειραματικά δεδομένα εκρόφησης σε ισορροπία. Από τη μοντελοποίηση προέκυψαν τα κυριότερα είδη των μετάλλων σε ισορροπία σε διαφορετικές τιμές του pH. Για όλα τα μέταλλα, το κυρίαρχο είδος ήταν τα ελεύθερα ιόντα σε μικρές τιμές του pH ( $\text{pH} < 5$ ). Σε μεγαλύτερες τιμές του pH ( $5 < \text{pH} < 10$ ), τα σύμπλοκα με τα οξείδια του σιδήρου και την οργανική ύλη στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων φαίνεται να κυριαρχούν. Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης δείχνουν ότι ο χαλκός, το χρώμιο και ο ψευδάργυρος δεσμεύονται κυρίως από τα οξείδια του σιδήρου του εδάφους, ενώ το νικέλιο και το κάδμιο από την οργανική ύλη του εδάφους.

### ■ Μοντέλο μονοδιάστατης συμμεταφοράς και χημικής ταυτοποίησης, HM-1D

Το μοντέλο HM-1D δεν περιέγραψε ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Συγκεκριμένα, η μοντελοποίηση των πειραμάτων συνεχούς ροής σε στήλες ( $\text{pH}=7$  και  $Q=1\text{mL/min}$ ), έδειξε μεν ότι είναι δυνατή η ταυτόχρονη προσομοίωση της τελικής συγκέντρωσης όλων των μετάλλων στο διάλυμα, με το μειονέκτημα, όμως, ότι δε μπορεί να πραγματοποιηθεί ταυτόχρονη μοντελοποίηση του pH του

συστήματος. Η αδυναμία αυτή έγινε περισσότερο εμφανής στην μοντελοποίηση των πειραμάτων συνεχούς ροής σε στήλες ( $\text{pH}=4$  και  $Q=1\text{mL/min}$ ). Σε αυτές τις συνθήκες, όπου η τελική συγκέντρωση των μετάλλων εξαρτάται άμεσα από το  $\text{pH}$ , η μοντελοποίηση των μετάλλων δεν ήταν εφικτή.

#### ▪ Αναλυτικά μοντέλα

Για την ακριβέστερη περιγραφή των πειραμάτων συνεχούς ροής σε στήλες αναπτύχθηκαν δυο αναλυτικά μοντέλα, τα οποία βασίζονται στην επίλυση εξισώσεων ισοζυγίων μάζας. Τα μοντέλα αυτά περιέγραψαν επιτυχώς τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στην εκροή των στηλών. Συγκεκριμένα, το αναλυτικό μοντέλο-1 προσομοίωσε ικανοποιητικά τα δεδομένα των στηλών με  $\text{pH}=7$  και  $Q=1\text{mL/min}$ . Οι στήλες  $\text{pH}=4$  και  $Q=1\text{mL/min}$ , προσομοιώθηκαν επιτυχώς από το αναλυτικό μοντέλο-1 με ταυτόχρονη μοντελοποίηση του συντελεστή κατανομής  $K_d$ , συναρτήσεως της μεταβολής του  $\text{pH}$ , καθώς και από το αναλυτικό μοντέλο-2. Από τα αποτελέσματα και των δυο αναλυτικών μοντέλων προκύπτει ότι το πιο σταθερό μέταλλο είναι ο χαλκός. Το μέταλλο αυτό φαίνεται ότι είναι δεσμευμένο πιο ισχυρά στην εδαφική μήτρα και χρειάζεται περισσότερος χρόνος για την απομάκρυνσή του σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα. Το πιο κινητικό μέταλλο και από τα δυο αναλυτικά μοντέλα φαίνεται ότι είναι το νικέλιο. Το κάδμιο και ο ψευδάργυρος παρουσιάζουν μέση και παρόμοια κινητικότητα.

#### ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

Από τη διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων διαπιστώθηκε ότι η βαθμονόμηση των παραμέτρων που περιγράφουν τους μηχανισμούς δέσμευσης των μετάλλων στο έδαφος εξαρτώνται άμεσα από τις συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα. Επομένως, θα ήταν χρήσιμο κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων να μετρώνται όσο το δυνατόν περισσότερες παράμετροι και σε τακτά χρονικά διαστήματα, ώστε να διευκολύνεται στη συνέχεια η διαδικασία της μοντελοποίησης. Για παράδειγμα, καθώς τα μέταλλα δεσμεύονται κυρίως στα οξείδια του σιδήρου και στην οργανική ύλη του εδάφους, θα ήταν πολύ χρήσιμο να υπάρχουν τιμές συγκεντρώσεων στην εκροή των στηλών για το διαλυτό σίδηρο και τον διαλυτό οργανικό άνθρακα. Επίσης, το  $\text{pH}$  και η παροχή αποτελούν σημαντικές παραμέτρους, οι οποίες θα πρέπει να μετρώνται.

Τέλος, κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη νέων ή η βελτίωση των ήδη υπάρχοντων μοντέλων, ώστε να παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στη μεταβολή των βασικότερων παραμέτρων που επηρεάζουν τη μορφή και την κινητικότητα των μετάλλων στα εδάφη.

## **BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### **Ξένη Βιβλιογραφία**

Council Directive 98/83/EC, (1998), on the quality of water intended for human consumption, Official Journal of the European Communities, L 330/32.

Dzombak D. A., Morel F. M. M., (1990), "SURFACE COMPLEXATION MODELING – Hydrous Ferric Oxide", John Wiley & Sons, Inc.

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.

Hellerich L. A., Seymour S., Nikolaidis N. P., (1999), "Modeling the mobility of cadmium in soils", Hazardous and Industrial Wastes, Proceedings of the Thirty-First Mid-Atlantic Industrial and Hazardous Waste Conference, Environmental Engineering Program, University of Connecticut: 460-467.

Holmgren G. G. S., Meyer M. W., Chaney R. L., Daniels R. B., (1993), "Cadmium, lead, zinc, copper and nickel in agricultural soils of the USA", J Environ Qual 22: 335-348.

Kookana R. S., Naidu R., Barry D. A., Tran Y. T., Bajracharya, (1999), "Sorption-Desorption Equilibria and Dynamics of Cadmium During Transport in Soil", in "Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone", edited by Selim H. M., Iskandar I. K., Lewis Publishers.

Lackovic J. A., Nikolaidis N. P., Chheda P., and Carley R., (1996), "An evaluation of batch leaching procedures for heavy metal mobility estimates from soils", Technical Report ERI-96.04, Environmental Research Institute, Environmental Engineering Program, The University of Connecticut, Storrs, CT 06269-2037.

McBride M. B., (1994), "Environmental Chemistry of Soils", Oxford University Press.

Nikolaidis N. P., Dobbs G. M., Chen J., Lackovic J., (2004), “Arsenic mobility in contaminated lake sediments”, *Environmental Pollution*, 129: 479-487.

Nikolaidis N., Shen H., (2000), “Conceptual Site Model For Evaluating Contaminant Mobility and Pump-And-Treat Remediation”, *Global Nest*, Vol. 2, No 1: 67-76.

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.

Nikolaidis N. P., Robbins G.A., Scherer M., McAninch B., Binkhorst G., Asikainen J., Suib S.L., (1994), “Vertical Distribution and Partitioning of Chromium in a Glaciofluvial Aquifer”, *Ground Water Monitoring and Remediation* Vol. 14 (3): 150-159.

Olazabal M.A., Nikolaidis N.P., Suib S.A., Madariaga J.M., (1997), “Precipitation Equilibria of the Chromium(VI)/Iron(III) System and Spectroscopic Characterization of the Precipitates”, *Environ. Sci. Technol.* 31: 2898-2902.

Pacyna J. M., Munch J. and Axenfeld F., (1991), “Atmospheric transport: large scale transport, models.”, chapter 1 in “Heavy metals in the environment” edited by Vernet J.-P., -Trace metals in the Environment 1, Elsevier.

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.

Ponizovsky A.A., Studenikina T.A., Mironenko E.V. (1999), “Copper Retention as Affected by Complex Formation with Tartaric and Fulvic Acids.”, in “Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone”, edited by Selim H. M., Iskandar I. K., Lewis Publishers.

Schecher W. D., McAvoy D.C., (2003), “MINEQL<sup>+</sup>, A Chemical Equilibrium Modeling System”, Version 4.5 for Windows.

Schecher W. D., McAvoy D.C., (1992), “MINEQL<sup>+</sup>: A Software Environment for Chemical Equilibrium Modeling”, Comp., Environ. and Urban Systems, Vol. 16: 65-76.

Schnoor J. L., (1996), “Environmental Modeling, Fate and Transport of Pollutants in Water, Air, and Soil”, John Wiley & Sons.

Selim M. H., (1999), “Modeling the Kinetics of Heavy Metals Reactivity in Soils”, in “Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone”, edited by Selim H. M., Iskandar I. K., Lewis Publishers.

Shen H., Nikolaidis N. P., (1997), “A direct substitution method for multicomponent solute transport in ground water”, Ground water 35 (1): 67-78.

State of Connecticut Regulation of Department of Environmental Protection concerning Remediation Standard, (1996), 22a-133k-1.

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.

Sun B., Zhao F. J., Lombi E., McGrath S. P., (2001), “Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA”, Environmental Pollution 113: 111-120.

WHO, (2004), “Copper in Drinking-water-Background document for development of *WHO Guidelines for Drinking-water Quality*”, WHO/SDE/WSH/03.04/88.

WHO, (2003), “Zinc in Drinking-water-Background document for development of *WHO Guidelines for Drinking-water Quality*”, WHO/SDE/WSH/03.04/17.

WHO, (2000), “Air Quality Guidelines-Second Edition”, WHO Regional Publications, European Series, No. 91.

WHO, (1995), “Guidelines for drinking-water quality”, 2<sup>nd</sup> edition, WHO, CEHA. Amman.

Zehetner F., Wenzel W. W., (1999), “Adsorption Isotherms of Nickel in Acid Forest Soils”, chapter 2 in “Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone”, edited by Selim H. M., Iskandar I. K., Lewis Publishers.

### **Ελληνική Βιβλιογραφία**

Ιωάννου Ι. Δ., (2001), “Μελέτη της προσρόφησης βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων στα ιζήματα του Θερμαϊκού Κόλπου”, διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Κοκκινάκη Αμαλία, (2005), “Κατανομή και Κινητικότητα του Χαλκού σε Εδάφη Θερμοκηπίων”, διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Μιγκίρος Γ. Π., (1996), “Βασικές αρχές και έννοιες στη Γεωλογία”, εκδόσεις ACCESS Pre-Press.

Νικολαΐδης Ν. Π., (2005), “Υδατική Χημεία-Θεωρία, Μοντέλα και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές”, εκδόσεις Ζήτη.

Νικολαΐδης Ν., Δημητριάδης Α., Βέργου-Βήχου Α., Βασιλειάδης Ε., Παπασιώπη Ν., Θεοδωράτος Π., Βαρελίδης Ν., Ζαμάνη Α., (1999), “Περιβαλλοντικό Σχέδιο Διαχείρισης για την Αποκατάσταση του Εδάφους στην Αστική Περιοχή του Λαυρίου”, Life Programme Contract No.: 93/GR/A14/GR/4576, Vol. 4.

Οικονομόπουλος Α. Π., (2001), “Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών”, πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, εργαστήριο Διαχείρισης Αερίων, Υγρών και Στερεών Αποβλήτων.

Τσότσος Σ., (1991), “ΕΔΑΦΟΜΗΧΑΝΙΚΗ-Θεωρία, Μέθοδοι, Εφαρμογές”, εκδόσεις Φ.Βερβερίδης & Π. Πολυχρονίδης α.ε.

Χριστούλας Δ., Χατζημπίρος Κ., Ανδρεαδάκης Α., (1995), “Μαθήματα Οικολογίας”, δ’ έκδοση, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, τομέας Υδατικών Πόρων-Υδραυλικών & Θαλασσίων Έργων.

### **Ιστοσελίδα**

<http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#mcls>, (2006).

<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>
------------------



## MINEQL+, δεδομένα εξόδου

pH	Cu(2+)	SOH- Cu(OH)2	SOH- CuOH1-	Cu(OH)2ROH	CuOHROH1-	Cu2(OH)2	Cu(OH)3-	Cu(OH)4-	CuOH+	Cu(OH)2	Cu(NO3)2	CuNO3+
1	0,000375	1,93E-25	1,62E-06	4,60E-15	3,74E-07	1,29E-16	2,31E-28	3,93E-40	5,56E-11	8,66E-19	3,23E-07	4,27E-05
1,5	0,000364	4,94E-24	1,29E-05	4,44E-14	1,14E-06	1,22E-15	7,09E-27	3,81E-38	1,71E-10	8,41E-18	3,13E-07	4,15E-05
2	0,000324	6,95E-23	5,51E-05	3,89E-13	3,17E-06	9,68E-15	2,00E-25	3,40E-36	4,81E-10	7,49E-17	2,79E-07	3,70E-05
2,5	2,57E-04	5,32E-22	0,000126	2,92E-12	7,52E-06	6,08E-14	5,00E-24	2,69E-34	1,21E-09	5,94E-16	2,21E-07	2,93E-05
3	1,79E-04	2,92E-21	0,000206	1,73E-11	1,40E-05	2,96E-13	1,10E-22	1,88E-32	2,66E-09	4,14E-15	1,55E-07	2,05E-05
3,5	0,000108	1,34E-20	0,000283	6,35E-11	1,64E-05	1,08E-12	2,11E-21	1,14E-30	5,08E-09	2,50E-14	9,34E-08	1,24E-05
4	5,60E-05	5,46E-20	0,000348	1,11E-10	9,03E-06	2,89E-12	3,45E-20	5,87E-29	8,31E-09	1,29E-13	4,83E-08	6,39E-06
4,5	2,43E-05	1,99E-19	0,00039	9,80E-11	2,52E-06	5,42E-12	4,72E-19	2,54E-27	1,14E-08	5,60E-13	2,09E-08	2,77E-06
5	1,03E-05	6,66E-19	0,000408	6,58E-11	5,35E-07	9,70E-12	6,32E-18	1,08E-25	1,52E-08	2,37E-12	8,86E-09	1,17E-06
5,5	4,74E-06	2,15E-18	0,000415	4,45E-11	1,15E-07	2,07E-11	9,23E-17	4,96E-24	2,22E-08	1,09E-11	4,09E-09	5,41E-07
6	2,27E-06	6,87E-18	0,000417	3,22E-11	2,62E-08	4,75E-11	1,40E-15	2,38E-22	3,37E-08	5,25E-11	1,96E-09	2,59E-07
6,5	1,02E-06	2,18E-17	0,000419	2,49E-11	6,40E-09	9,56E-11	1,98E-14	1,07E-20	4,78E-08	2,35E-10	8,80E-10	1,16E-07
7	3,61E-07	6,91E-17	0,00042	2,06E-11	1,67E-09	1,20E-10	2,22E-13	3,78E-19	5,35E-08	8,33E-10	3,11E-10	4,12E-08
7,5	7,81E-08	2,19E-16	0,00042	1,84E-11	4,74E-10	5,60E-11	1,52E-12	8,18E-18	3,66E-08	1,80E-09	6,74E-11	8,91E-09
8	1,11E-08	6,89E-16	0,00042	1,73E-11	1,41E-10	1,14E-11	6,85E-12	1,17E-16	1,65E-08	2,57E-09	9,61E-12	1,27E-09
8,5	1,58E-09	2,15E-15	0,00042	1,61E-11	4,14E-11	2,28E-12	3,07E-11	1,65E-15	7,39E-09	3,64E-09	1,36E-12	1,80E-10
9	2,54E-10	6,55E-15	0,00042	1,45E-11	1,18E-11	5,92E-13	1,56E-10	2,66E-14	3,76E-09	5,86E-09	2,19E-13	2,90E-11
9,5	4,59E-11	1,85E-14	0,00042	1,28E-11	3,30E-12	1,94E-13	8,94E-10	4,81E-13	2,15E-09	1,06E-08	3,97E-14	5,24E-12
10	9,07E-12	4,47E-14	0,00042	1,13E-11	9,17E-13	7,57E-14	5,58E-09	9,50E-12	1,35E-09	2,10E-08	7,83E-15	1,04E-12

pH	Ni(2+)	SOH- (OH)2Ni	SOH-OH-Ni1+	Ni(OH)2ROH	NiOHROH1+	NiOH+	Ni(OH)2	Ni(OH)3-	NiNO3+
1	2,41E-04	6,23E-19	3,14E-09	7,43E-10	1,21E-08	1,42E-13	8,83E-22	1,15E-31	2,18E-05
1,5	2,41E-04	1,64E-17	2,58E-08	7,39E-09	3,79E-08	4,50E-13	8,82E-21	3,62E-30	2,18E-05
2	2,41E-04	2,59E-16	1,23E-07	7,25E-08	1,18E-07	1,42E-12	8,82E-20	1,15E-28	2,18E-05
2,5	2,40E-04	2,49E-15	3,54E-07	6,85E-07	3,52E-07	4,48E-12	8,78E-19	3,61E-27	2,17E-05
3	2,34E-04	1,91E-14	8,12E-07	5,66E-06	9,20E-07	1,38E-11	8,58E-18	1,11E-25	2,12E-05
3,5	2,10E-04	1,30E-13	1,65E-06	3,09E-05	1,59E-06	3,92E-11	7,68E-17	3,16E-24	1,90E-05
4	1,63E-04	7,95E-13	3,06E-06	8,10E-05	1,32E-06	9,61E-11	5,96E-16	7,74E-23	1,48E-05
4,5	1,22E-04	5,00E-12	5,92E-06	1,24E-04	6,35E-07	2,27E-10	4,46E-15	1,83E-21	1,10E-05
5	9,32E-05	3,03E-11	1,12E-05	1,50E-04	2,44E-07	5,50E-10	3,41E-14	4,43E-20	8,45E-06
5,5	7,08E-05	1,61E-10	1,87E-05	1,67E-04	8,58E-08	1,32E-09	2,59E-13	1,06E-18	6,42E-06
6	5,06E-05	7,66E-10	2,80E-05	1,80E-04	2,92E-08	2,99E-09	1,85E-12	2,40E-17	4,58E-06
6,5	3,11E-05	3,33E-09	3,86E-05	1,90E-04	9,78E-09	5,81E-09	1,14E-11	4,68E-16	2,82E-06
7	1,39E-05	1,33E-08	4,88E-05	1,99E-04	3,23E-09	8,20E-09	5,09E-11	6,61E-15	1,26E-06
7,5	3,43E-06	4,82E-08	5,57E-05	2,03E-04	1,04E-09	6,41E-09	1,26E-10	5,16E-14	3,11E-07
8	5,19E-07	1,61E-07	5,92E-05	2,03E-04	3,30E-10	3,06E-09	1,90E-10	2,47E-13	4,71E-08
8,5	7,78E-08	5,33E-07	6,27E-05	2,00E-04	1,03E-10	1,45E-09	2,85E-10	1,17E-12	7,06E-09
9	1,35E-08	1,74E-06	6,74E-05	1,94E-04	3,15E-11	7,96E-10	4,94E-10	6,41E-12	1,22E-09
9,5	2,63E-09	5,31E-06	7,27E-05	1,85E-04	9,50E-12	4,92E-10	9,64E-10	3,96E-11	2,39E-10
10	5,52E-10	1,36E-05	7,72E-05	1,72E-04	2,80E-12	3,26E-10	2,02E-09	2,62E-10	5,00E-11

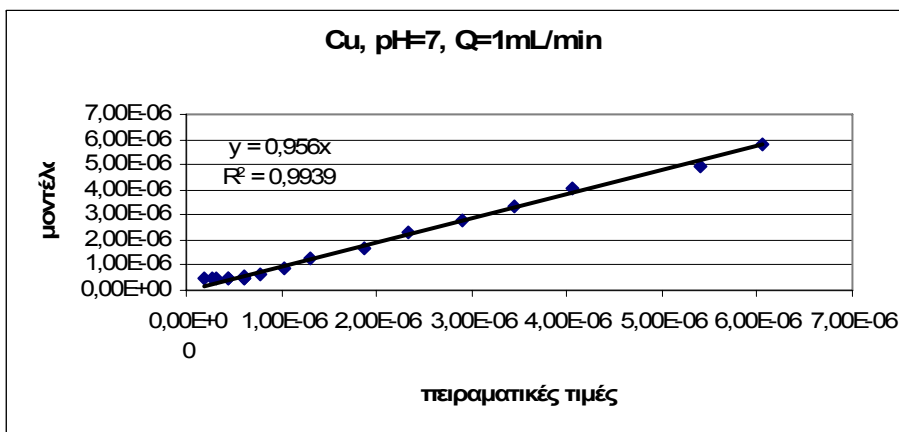
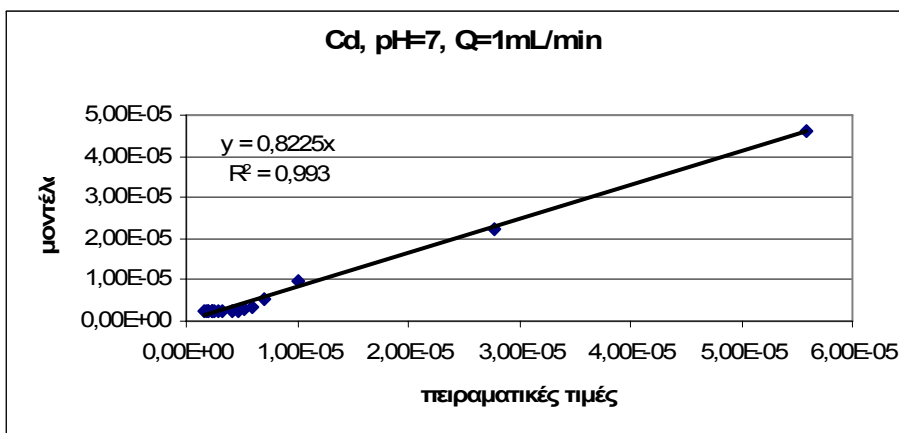
pH	Cd(2+)	SOH-Cd(OH)2	SOH-CdOH1+	Cd(OH)2ROH	CdOHROH1+	Cd(OH)3-	Cd(OH)4-	CdOH+	Cd(OH)2	Cd2OH+3	Cd(NO3)2	CdNO3+
1	2,19E-04	7,14E-20	3,60E-09	6,76E-10	1,10E-09	3,19E-34	1,13E-47	8,17E-14	4,02E-23	2,49E-16	7,51E-07	2,50E-05
1,5	2,19E-04	1,88E-18	2,95E-08	6,72E-09	3,45E-09	1,01E-32	1,13E-45	2,58E-13	4,02E-22	7,86E-16	7,51E-07	2,50E-05
2	2,19E-04	2,96E-17	1,41E-07	6,60E-08	1,07E-08	3,19E-31	1,13E-43	8,16E-13	4,02E-21	2,48E-15	7,51E-07	2,50E-05
2,5	2,18E-04	2,85E-16	4,06E-07	6,23E-07	3,20E-08	1,00E-29	1,12E-41	2,57E-12	4,00E-20	7,79E-15	7,48E-07	2,49E-05
3	2,14E-04	2,20E-15	9,33E-07	5,16E-06	8,39E-08	3,11E-28	1,10E-39	7,96E-12	3,92E-19	2,36E-14	7,33E-07	2,44E-05
3,5	1,92E-04	1,50E-14	1,90E-06	2,83E-05	1,45E-07	8,84E-27	9,90E-38	2,26E-11	3,52E-18	6,04E-14	6,59E-07	2,19E-05
4	1,49E-04	9,19E-14	3,53E-06	7,43E-05	1,21E-07	2,18E-25	7,70E-36	5,57E-11	2,74E-17	1,16E-13	5,13E-07	1,70E-05
4,5	1,12E-04	5,77E-13	6,83E-06	0,000113	5,82E-08	5,14E-24	5,75E-34	1,32E-10	2,05E-16	2,04E-13	3,83E-07	1,27E-05
5	8,51E-05	3,48E-12	1,29E-05	0,000137	2,22E-08	1,24E-22	4,39E-32	3,17E-10	1,56E-15	3,75E-13	2,92E-07	9,71E-06
5,5	6,44E-05	1,84E-11	2,14E-05	0,000152	7,79E-09	2,96E-21	3,32E-30	7,58E-10	1,18E-14	6,77E-13	2,21E-07	7,34E-06
6	4,56E-05	8,69E-11	3,18E-05	0,000162	2,63E-09	6,64E-20	2,35E-28	1,70E-09	8,37E-14	1,08E-12	1,57E-07	5,21E-06
6,5	2,78E-05	3,76E-10	4,35E-05	0,00017	8,75E-10	1,28E-18	1,43E-26	3,28E-09	5,10E-13	1,27E-12	9,56E-08	3,18E-06
7	1,23E-05	1,49E-09	5,45E-05	0,000177	2,87E-10	1,80E-17	6,35E-25	4,59E-09	2,26E-12	7,87E-13	4,24E-08	1,41E-06
7,5	3,03E-06	5,35E-09	6,20E-05	0,00018	9,23E-11	1,40E-16	1,56E-23	3,57E-09	5,56E-12	1,50E-13	1,04E-08	3,46E-07
8	4,57E-07	1,79E-08	6,56E-05	0,000179	2,91E-11	6,66E-16	2,36E-22	1,70E-09	8,39E-12	1,08E-14	1,57E-09	5,22E-08
8,5	6,84E-08	5,90E-08	6,93E-05	0,000176	9,02E-12	3,15E-15	3,52E-21	8,06E-10	1,25E-11	7,65E-16	2,35E-10	7,81E-09
9	1,18E-08	1,93E-07	7,45E-05	0,00017	2,77E-12	1,72E-14	6,10E-20	4,41E-10	2,17E-11	7,26E-17	4,07E-11	1,35E-09
9,5	2,33E-09	5,91E-07	8,09E-05	0,000163	8,40E-13	1,07E-13	1,20E-18	2,74E-10	4,27E-11	8,86E-18	8,00E-12	2,66E-10
10	4,99E-10	1,55E-06	8,78E-05	0,000156	2,53E-13	7,26E-13	2,57E-17	1,86E-10	9,15E-11	1,29E-18	1,71E-12	5,69E-11

pH	Zn(2+)	Zn(NO3)2	ZnNO3+	SOH- Zn(OH)2	SOH- ZnOH1+	Zn(OH)2ROH	ZnOHROH1+	Zn(OH)4-	Zn(OH)3-	ZnOH+	Zn(OH)2
1	6,50E-04	7,05E-07	5,89E-05	2,66E-20	3,54E-08	1,59E-09	2,05E-08	2,11E-40	2,46E-29	3,05E-12	3,77E-20
1,5	6,50E-04	7,04E-07	5,89E-05	7,00E-19	2,90E-07	1,58E-08	6,46E-08	2,11E-38	7,76E-28	9,64E-12	3,77E-19
2	6,49E-04	7,03E-07	5,87E-05	1,10E-17	1,39E-06	1,55E-07	2,00E-07	2,11E-36	2,45E-26	3,04E-11	3,76E-18
2,5	6,45E-04	6,99E-07	5,84E-05	1,06E-16	3,97E-06	1,46E-06	5,97E-07	2,10E-34	7,70E-25	9,56E-11	3,74E-17
3	6,30E-04	6,83E-07	5,70E-05	8,15E-16	9,10E-06	1,21E-05	1,56E-06	2,05E-32	2,38E-23	2,95E-10	3,65E-16
3,5	5,70E-04	6,18E-07	5,16E-05	5,59E-15	1,87E-05	6,66E-05	2,72E-06	1,85E-30	6,80E-22	8,45E-10	3,30E-15
4	4,52E-04	4,91E-07	4,10E-05	3,50E-14	3,54E-05	0,000179	2,30E-06	1,47E-28	1,71E-20	2,12E-09	2,62E-14
4,5	3,38E-04	3,66E-07	3,06E-05	2,20E-13	6,83E-05	0,000272	1,11E-06	1,10E-26	4,03E-19	5,01E-09	1,96E-13
5	2,47E-04	2,69E-07	2,24E-05	1,27E-12	1,24E-04	0,000316	4,08E-07	8,04E-25	9,34E-18	1,16E-08	1,43E-12
5,5	1,75E-04	1,90E-07	1,58E-05	6,29E-12	1,92E-04	0,000327	1,33E-07	5,68E-23	2,09E-16	2,59E-08	1,01E-11
6	1,14E-04	1,24E-07	1,03E-05	2,74E-11	2,64E-04	0,000322	4,15E-08	3,71E-21	4,31E-15	5,35E-08	6,61E-11
6,5	6,38E-05	6,93E-08	5,78E-06	1,08E-10	3,30E-04	0,00031	1,27E-08	2,07E-19	7,62E-14	9,46E-08	3,70E-10
7	2,62E-05	2,85E-08	2,37E-06	3,99E-10	3,83E-04	0,000298	3,84E-09	8,51E-18	9,89E-13	1,23E-07	1,52E-09
7,5	6,13E-06	6,66E-09	5,55E-07	1,36E-09	4,15E-04	0,000288	1,18E-09	1,99E-16	7,32E-12	9,08E-08	3,55E-09
8	9,02E-07	9,81E-10	8,18E-08	4,44E-09	4,29E-04	0,00028	3,62E-10	2,93E-15	3,41E-11	4,23E-08	5,23E-09
8,5	1,32E-07	1,43E-10	1,19E-08	1,43E-08	4,42E-04	0,000268	1,09E-10	4,28E-14	1,57E-10	1,95E-08	7,63E-09
9	2,20E-08	2,39E-11	2,00E-09	4,51E-08	4,59E-04	0,000251	3,24E-11	7,16E-13	8,31E-10	1,03E-08	1,28E-08
9,5	4,15E-09	4,51E-12	3,77E-10	1,33E-07	4,78E-04	0,000232	9,45E-12	1,35E-11	4,96E-09	6,16E-09	2,41E-08
10	8,54E-10	9,29E-13	7,75E-11	3,34E-07	4,98E-04	0,000212	2,73E-12	2,78E-10	3,23E-08	4,01E-09	4,96E-08

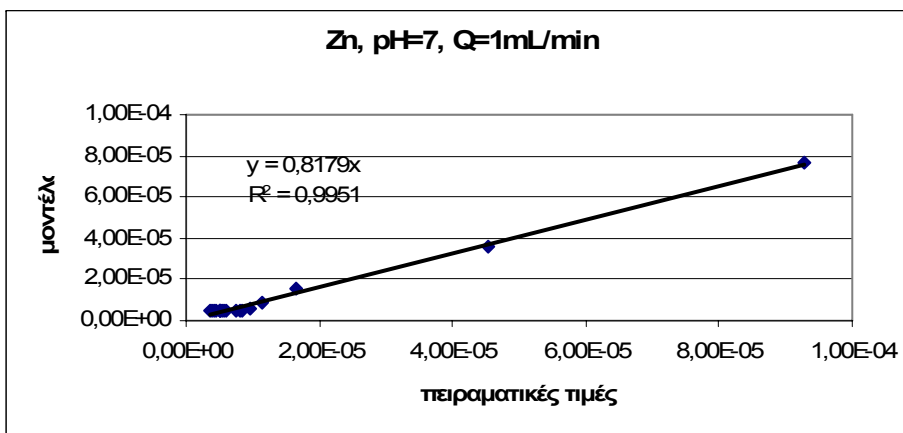
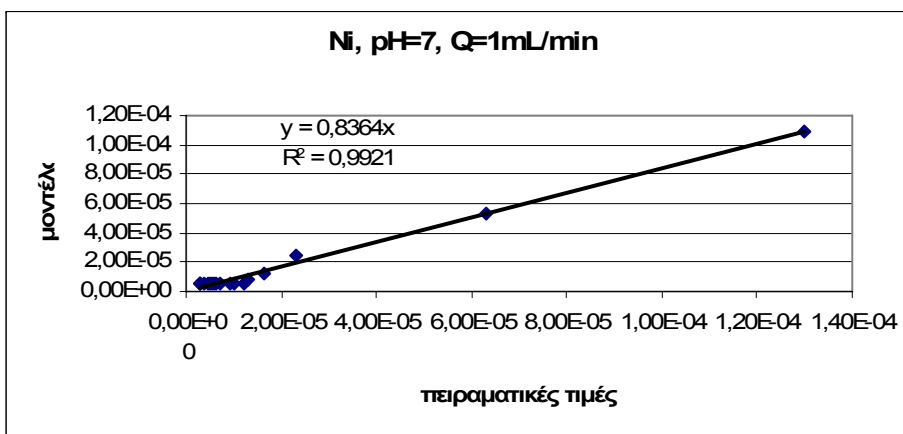
pH	Cr3+	SOH- Cr3+OH2+	Cr3+OHROH	Cr3+Org	Cr3+(OH)4-	Cr3+(OH)3	Cr3+(OH)2+	Cr3+OH+2
1	9,37E-13	6,91E-08	1,41E-15	1,14E-05	3,07E-38	9,47E-35	6,12E-30	2,62E-22
1,5	8,89E-13	5,31E-07	4,21E-15	1,10E-05	2,91E-36	2,84E-33	5,80E-29	7,86E-22
2	7,39E-13	2,03E-06	1,09E-14	9,47E-06	2,42E-34	7,47E-32	4,83E-28	2,07E-21
2,5	5,50E-13	4,10E-06	2,43E-14	7,40E-06	1,80E-32	1,76E-30	3,59E-27	4,86E-21
3	3,76E-13	6,19E-06	4,44E-14	5,31E-06	1,23E-30	3,79E-29	2,45E-26	1,05E-20
3,5	2,29E-13	8,12E-06	5,21E-14	3,38E-06	7,50E-29	7,31E-28	1,50E-25	2,03E-20
4	1,20E-13	9,68E-06	2,91E-14	1,82E-06	3,91E-27	1,21E-26	7,81E-25	3,34E-20
4,5	5,25E-14	1,07E-05	8,24E-15	8,16E-07	1,72E-25	1,68E-25	3,43E-24	4,64E-20
5	2,25E-14	1,11E-05	1,77E-15	3,53E-07	7,35E-24	2,27E-24	1,47E-23	6,29E-20
5,5	1,04E-14	1,13E-05	3,80E-16	1,64E-07	3,41E-22	3,33E-23	6,81E-23	9,23E-20
6	5,02E-15	1,14E-05	8,72E-17	7,92E-08	1,64E-20	5,07E-22	3,28E-22	1,40E-19
6,5	2,25E-15	1,15E-05	2,14E-17	3,56E-08	7,38E-19	7,20E-21	1,47E-21	1,99E-19
7	7,98E-16	1,15E-05	5,59E-18	1,26E-08	2,61E-17	8,06E-20	5,21E-21	2,23E-19
7,5	1,73E-16	1,15E-05	1,58E-18	2,73E-09	5,65E-16	5,51E-19	1,13E-20	1,53E-19
8	2,45E-17	1,15E-05	4,69E-19	3,88E-10	8,02E-15	2,48E-18	1,60E-20	6,86E-20
8,5	3,43E-18	1,15E-05	1,36E-19	5,42E-11	1,12E-13	1,10E-17	2,24E-20	3,03E-20
9	5,31E-19	1,15E-05	3,73E-20	8,40E-12	1,74E-12	5,37E-17	3,47E-20	1,49E-20
9,5	8,58E-20	1,15E-05	9,32E-21	1,36E-12	2,81E-11	2,74E-16	5,60E-20	7,59E-21
10	1,30E-20	1,15E-05	1,98E-21	2,05E-13	4,25E-10	1,31E-15	8,47E-20	3,63E-21

### Αναλυτικό μοντέλο-1, 1 $K_d$

Total Time	Av. Conc.		Av. conc,	
(days)	(M)	(M) Cd	(M) Cu	(M) Cu
0,2	5,58E-05	4,62E-05	6,06E-06	5,82E-06
1	2,78E-05	2,23E-05	5,40E-06	4,96E-06
2	1,01E-05	9,85E-06	4,07E-06	4,07E-06
3	7,00E-06	5,22E-06	3,45E-06	3,36E-06
4	5,98E-06	3,49E-06	2,90E-06	2,79E-06
5	5,28E-06	2,85E-06	2,33E-06	2,33E-06
7	4,63E-06	2,53E-06	1,87E-06	1,67E-06
9	4,21E-06	2,48E-06	1,30E-06	1,24E-06
12	3,25E-06	2,47E-06	1,03E-06	8,70E-07
16	2,94E-06	2,47E-06	7,87E-07	6,35E-07
20	2,38E-06	2,47E-06	6,08E-07	5,38E-07
23	2,38E-06	2,47E-06	6,08E-07	5,04E-07
26	2,44E-06	2,47E-06	6,08E-07	4,87E-07
33	2,28E-06	2,47E-06	4,46E-07	4,73E-07
40	2,07E-06	2,47E-06	4,46E-07	4,70E-07
47	1,80E-06	2,47E-06	3,09E-07	4,69E-07
54	1,65E-06	2,47E-06	2,73E-07	4,69E-07
61	2,06E-06	2,47E-06	1,89E-07	4,69E-07

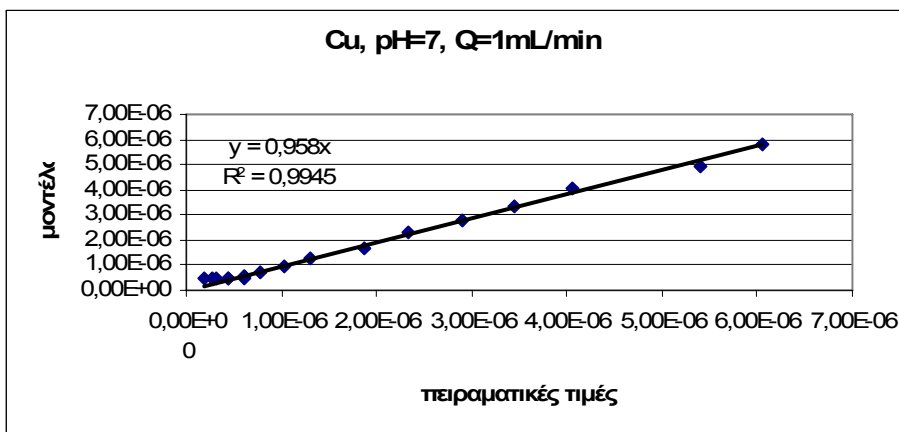
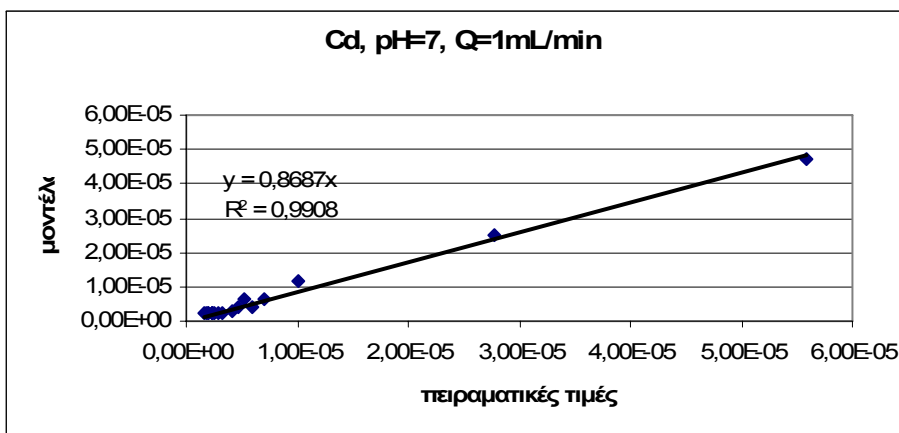


Total Time (days)	Av. Conc. (M) Ni	Model (M) Ni	Av. Conc. (M) Zn	Model (M) Zn
0,2	1,30E-04	1,09E-04	9,27E-05	7,64E-05
1	6,32E-05	5,36E-05	4,52E-05	3,62E-05
2	2,33E-05	2,39E-05	1,66E-05	1,59E-05
3	1,63E-05	1,23E-05	1,13E-05	8,60E-06
4	1,30E-05	7,82E-06	9,71E-06	5,99E-06
5	1,21E-05	6,06E-06	8,50E-06	5,06E-06
7	1,02E-05	5,11E-06	8,12E-06	4,60E-06
9	9,10E-06	4,97E-06	7,49E-06	4,54E-06
12	7,20E-06	4,94E-06	6,14E-06	4,53E-06
16	6,46E-06	4,94E-06	5,82E-06	4,53E-06
20	5,44E-06	4,94E-06	4,98E-06	4,53E-06
23	5,69E-06	4,94E-06	5,24E-06	4,53E-06
26	5,17E-06	4,94E-06	5,44E-06	4,53E-06
33	4,43E-06	4,94E-06	5,14E-06	4,53E-06
40	3,62E-06	4,94E-06	4,38E-06	4,53E-06
47	3,12E-06	4,94E-06	3,97E-06	4,53E-06
54	2,79E-06	4,94E-06	3,73E-06	4,53E-06
61	2,85E-06	4,94E-06	4,35E-06	4,53E-06



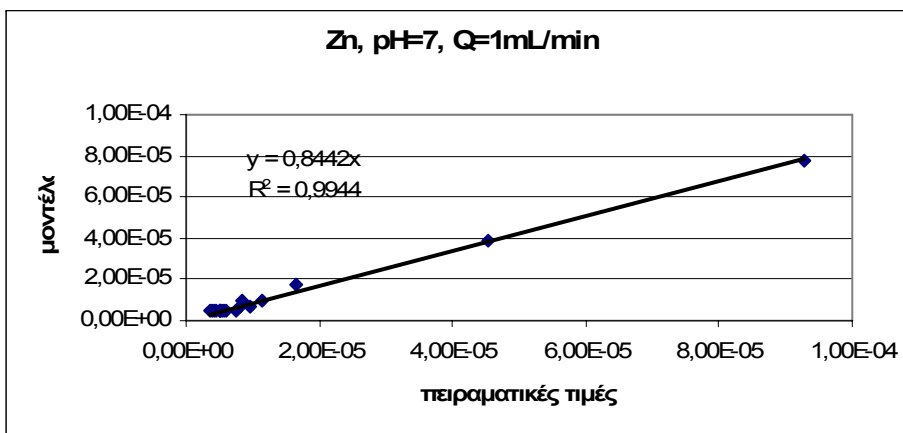
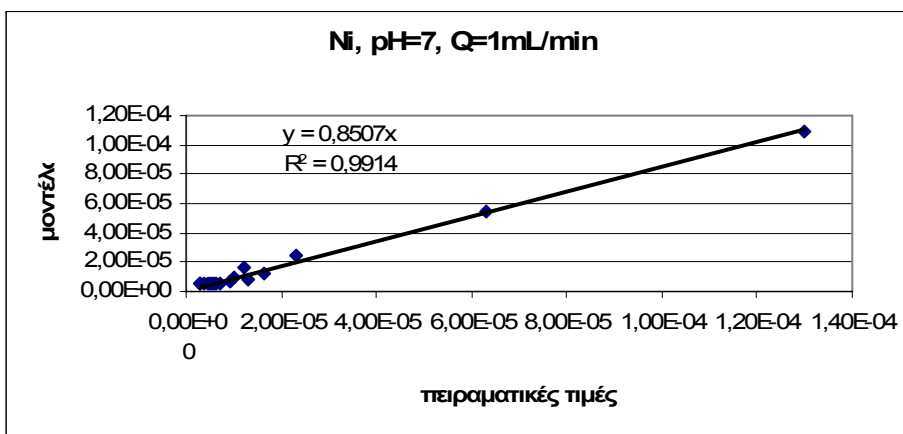
### Αναλυτικό μοντέλο-1, 2 $K_d$

Total Time (days)	Av. Conc. (M) Cd	Model (M) Cd	Av. Conc. (M) Cu	Model (M) Cu
0,2	5,58E-05	4,73E-05	6,06E-06	5,82E-06
1	2,78E-05	2,49E-05	5,40E-06	4,96E-06
2	1,01E-05	1,19E-05	4,07E-06	4,07E-06
3	7,00E-06	6,45E-06	3,45E-06	3,36E-06
4	5,98E-06	4,15E-06	2,90E-06	2,79E-06
5	5,28E-06	6,37E-06	2,33E-06	2,33E-06
7	4,63E-06	3,84E-06	1,87E-06	1,67E-06
9	4,21E-06	2,95E-06	1,30E-06	1,24E-06
12	3,25E-06	2,57E-06	1,03E-06	9,90E-07
16	2,94E-06	2,48E-06	7,87E-07	7,05E-07
20	2,38E-06	2,47E-06	6,08E-07	5,76E-07
23	2,38E-06	2,47E-06	6,08E-07	5,28E-07
26	2,44E-06	2,47E-06	6,08E-07	5,01E-07
33	2,28E-06	2,47E-06	4,46E-07	4,77E-07
40	2,07E-06	2,47E-06	4,46E-07	4,71E-07
47	1,80E-06	2,47E-06	3,09E-07	4,69E-07
54	1,65E-06	2,47E-06	2,73E-07	4,69E-07
61	2,06E-06	2,47E-06	1,89E-07	4,69E-07



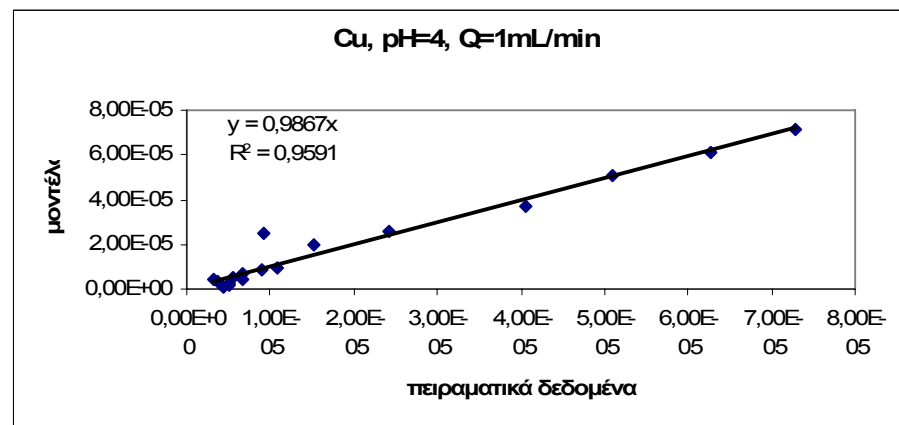
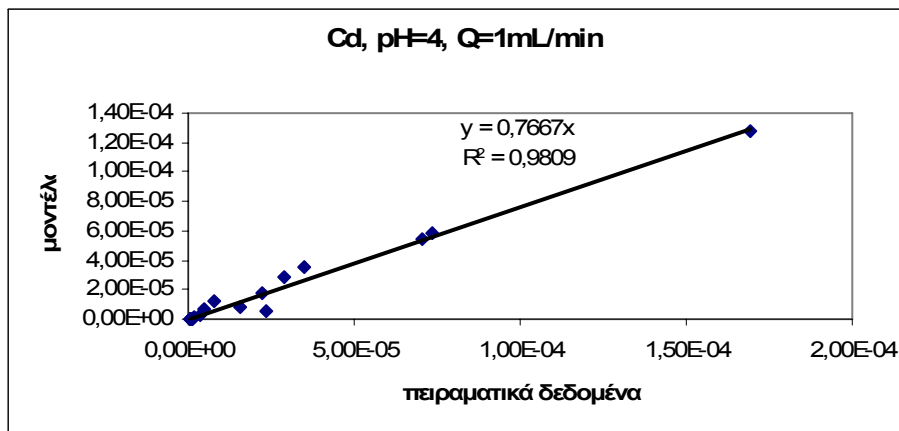


Total Time (days)	Av. Conc. (M) Ni	Model (M) Ni	Av. Conc. (M) Zn	Model (M) Zn
0,2	1,30E-04	1,09E-04	9,27E-05	7,74E-05
1	6,32E-05	5,46E-05	4,52E-05	3,85E-05
2	2,33E-05	2,46E-05	1,66E-05	1,76E-05
3	1,63E-05	1,28E-05	1,13E-05	9,57E-06
4	1,30E-05	8,04E-06	9,71E-06	6,47E-06
5	1,21E-05	1,63E-05	8,50E-06	1,01E-05
7	1,02E-05	9,30E-06	8,12E-06	6,36E-06
9	9,10E-06	6,61E-06	7,49E-06	5,13E-06
12	7,20E-06	5,33E-06	6,14E-06	4,65E-06
16	6,46E-06	4,99E-06	5,82E-06	4,54E-06
20	5,44E-06	4,94E-06	4,98E-06	4,53E-06
23	5,69E-06	4,93E-06	5,24E-06	4,53E-06
26	5,17E-06	4,93E-06	5,44E-06	4,53E-06
33	4,43E-06	4,93E-06	5,14E-06	4,53E-06
40	3,62E-06	4,93E-06	4,38E-06	4,53E-06
47	3,12E-06	4,93E-06	3,97E-06	4,53E-06
54	2,79E-06	4,93E-06	3,73E-06	4,53E-06
61	2,85E-06	4,93E-06	4,35E-06	4,53E-06

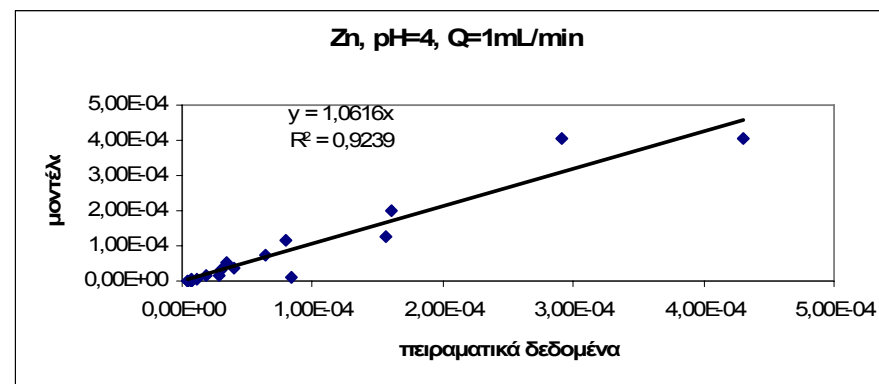
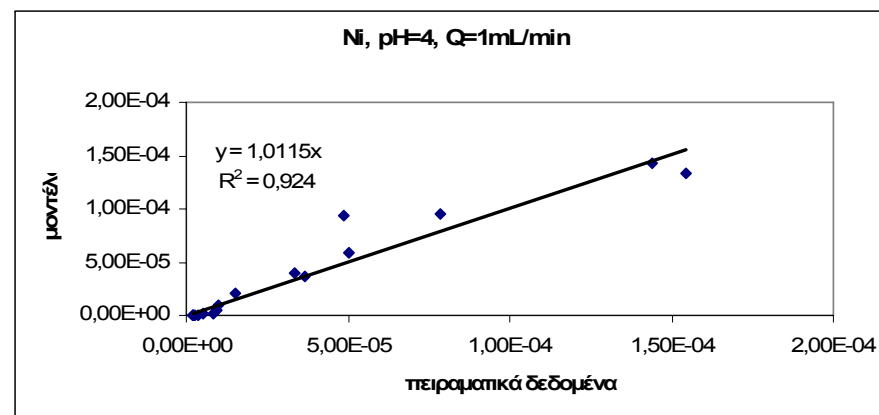


## Αναλυτικό μοντέλο-2

time (days)	Av. Conc. (M)Cd	Model (M) Cd	Av. Conc., (M) Cu	Model (M) Cu
0	7,34E-05	5,91E-05	8,91E-06	8,29E-06
1	3,47E-05	3,57E-05	6,69E-06	7,01E-06
2	2,21E-05	1,74E-05	5,54E-06	5,51E-06
3	1,58E-05	8,50E-06	3,18E-06	4,34E-06
4	2,32E-05	5,50E-06	3,59E-06	3,41E-06
5	4,81E-05	1,51E-04	5,00E-06	2,68E-06
7	1,69E-04	1,27E-04	9,24E-06	2,52E-05
11	7,05E-05	5,42E-05	3,21E-05	6,79E-05
14	2,91E-05	2,83E-05	7,29E-05	7,12E-05
18	8,05E-06	1,19E-05	6,28E-05	6,13E-05
21	4,95E-06	6,20E-06	5,09E-05	5,06E-05
25	3,35E-06	2,60E-06	4,05E-05	3,70E-05
29	1,81E-06	1,10E-06	2,41E-05	2,59E-05
32	1,06E-06	6,00E-07	1,52E-05	1,95E-05
39	9,76E-07	1,00E-07	1,08E-05	9,57E-06
46	5,34E-07	0,00E+00	6,59E-06	4,53E-06
53	4,95E-07	0,00E+00	5,12E-06	2,09E-06
60	4,42E-07	0,00E+00	4,45E-06	9,50E-07

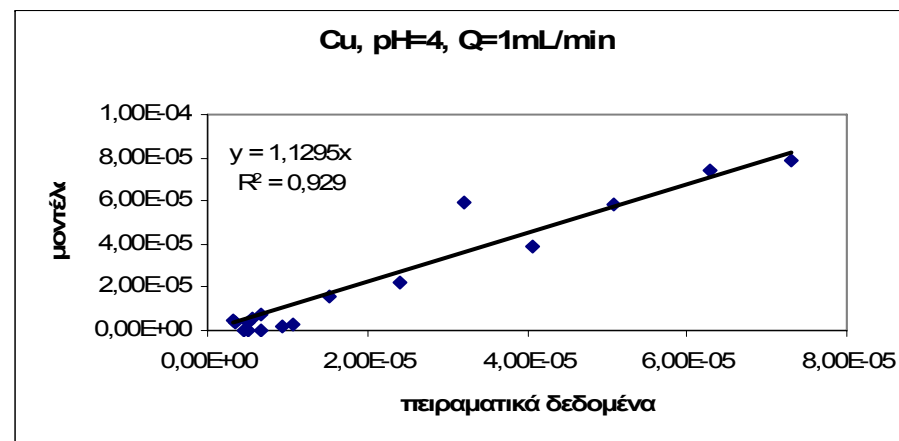
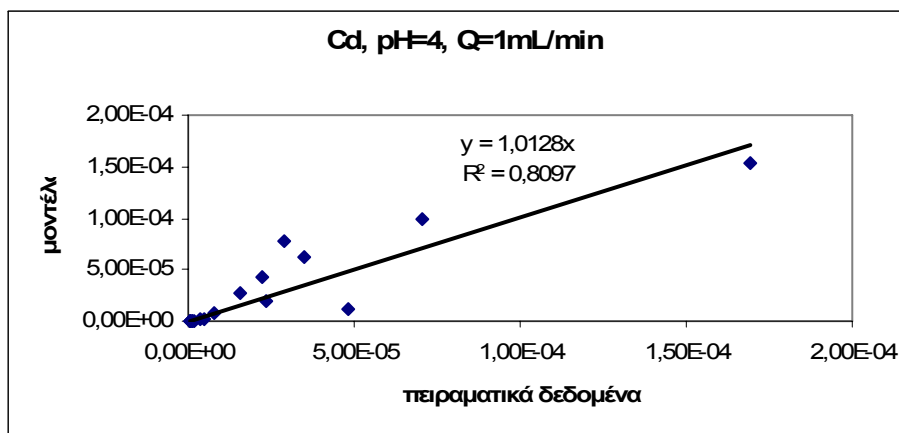


Total Time (days)	Av. Conc. (M) Ni	Model (M) Ni	Av. Conc. (M) Zn	Model (M) Zn
0	1,54E-04	1,33E-04	1,56E-04	1,26E-04
1	7,84E-05	9,53E-05	6,46E-05	7,59E-05
2	5,02E-05	5,90E-05	4,03E-05	3,70E-05
3	3,66E-05	3,65E-05	2,87E-05	1,80E-05
4	1,38E-04	2,51E-05	8,38E-05	1,20E-05
5	1,44E-04	1,43E-04	2,91E-04	4,03E-04
7	4,86E-05	9,30E-05	4,30E-04	4,06E-04
11	3,33E-05	3,96E-05	1,61E-04	2,00E-04
14	1,50E-05	2,12E-05	7,94E-05	1,14E-04
18	1,02E-05	9,30E-06	3,39E-05	5,40E-05
21	9,34E-06	5,10E-06	2,98E-05	3,08E-05
25	8,22E-06	2,20E-06	1,86E-05	1,45E-05
29	5,05E-06	1,00E-06	1,09E-05	6,90E-06
32	2,75E-06	5,00E-07	6,69E-06	3,90E-06
39	3,80E-06	1,00E-07	6,84E-06	1,10E-06
46	2,16E-06	0,00E+00	4,63E-06	3,00E-07
53	2,13E-06	0,00E+00	6,57E-06	1,00E-07
60	2,18E-06	0,00E+00	3,83E-06	0,00E+00



Αναλυτικό μοντέλο-2,  $K_d=f(\Delta pH)$

time (days)	Av. Conc. (M)Cd	Model (M) Cd	Av. Conc., (M) Cu	Model (M) Cu
1	3,47E-05	6,26E-05	6,69E-06	7,29E-06
2	2,21E-05	4,20E-05	5,54E-06	5,97E-06
3	1,58E-05	2,81E-05	3,18E-06	4,89E-06
4	2,32E-05	1,89E-05	3,59E-06	4,00E-06
5	4,81E-05	1,26E-05	5,00E-06	3,28E-06
7	1,69E-04	1,54E-04	9,24E-06	2,20E-06
11	7,05E-05	9,86E-05	3,21E-05	5,91E-05
14	2,91E-05	7,69E-05	7,29E-05	7,86E-05
18	8,05E-06	8,50E-06	6,28E-05	7,42E-05
21	4,95E-06	2,90E-06	5,09E-05	5,84E-05
25	3,35E-06	1,10E-06	4,05E-05	3,89E-05
29	1,81E-06	7,00E-07	2,41E-05	2,22E-05
32	1,06E-06	2,00E-07	1,52E-05	1,61E-05
39	9,76E-07	1,00E-07	1,08E-05	3,02E-06
46	5,34E-07	0,00E+00	6,59E-06	4,66E-08
53	4,95E-07	0,00E+00	5,12E-06	5,71E-09
60	4,42E-07	0,00E+00	4,45E-06	8,4E-10



Total Time (days)	Av. Conc. (M) Ni	Model (M) Ni	Av. Conc. (M) Zn	Model (M) Zn
1	7,84E-05	1,52E-04	6,46E-05	1,37E-04
2	5,02E-05	9,68E-05	4,03E-05	8,31E-05
3	3,66E-05	6,17E-05	2,87E-05	5,04E-05
4	1,38E-04	3,93E-05	8,38E-05	3,06E-05
5	1,44E-04	1,88E-04	2,91E-04	1,86E-05
7	4,86E-05	9,65E-05	4,30E-04	4,51E-04
11	3,33E-05	4,04E-05	1,61E-04	8,51E-05
14	1,50E-05	1,93E-05	7,94E-05	7,33E-05
18	1,02E-05	1,03E-05	3,39E-05	5,49E-05
21	9,34E-06	6,00E-06	2,98E-05	4,55E-05
25	8,22E-06	2,80E-06	1,86E-05	3,54E-05
29	5,05E-06	1,20E-06	1,09E-05	2,74E-05
32	2,75E-06	7,00E-07	6,69E-06	2,27E-05
39	3,80E-06	1,00E-07	6,84E-06	1,26E-05
46	2,16E-06	0,00E+00	4,63E-06	3,50E-06
53	2,13E-06	0,00E+00	6,57E-06	1,60E-06
60	2,18E-06	0,00E+00	3,83E-06	8,00E-07

