



Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών
Τμήμα: Αξιοποίηση Φυσικών Πόρων Και Γεωργικής Μηχανικής
Τομέας Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας
Ειδίκευση : Εδαφολογία-Διαχείριση Εδαφικών Πόρων

Μεταπτυχιακή Μελέτη

«Ισόθερμες προσρόφησης του Cu(II), Zn(II), Ni(II) και Cd(II) από
καολινίτη καθώς και από δύο εδάφη της τάξεως των Alfisols.»



Επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Χ. Καλλιάνου

Αντώνιος Νικ. Μιχόπουλος, Γεωπόνος

Αθήνα 2010



Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών
Τμήμα: Αξιοποίηση Φυσικών Πόρων Και Γεωργικής Μηχανικής
Τομέας Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας
Ειδίκευση : Εδαφολογία-Διαχείριση Εδαφικών Πόρων

Μεταπτυχιακή Μελέτη

**«Ισόθερμες προσρόφησης του Cu(II), Zn(II), Ni(II) και Cd(II) από
καολινίτη καθώς και από δύο εδάφη της τάξεως των Alfisols.»**

Μέλη τριμελούς επιτροπής

Καθηγήτρια κα. Χ. Καλλιάνου

Καθηγητής κος. Ν. Μουστάκας

Καθηγητής κος. Κ. Κοσμάς

Επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Χ. Καλλιάνου

Αντώνιος Νικ. Μιχόπουλος, Γεωπόνος

Αθήνα 2010

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό θέλω να εκφράσω την βαθύτατη ευγνωμοσύνη μου και να ευχαριστήσω θερμά και από καρδιάς την Καθηγήτρια κ. Χαρίκλεια Καλλιάνου για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα αλλά και για τη συνεχή καθοδήγηση και αμέριστη συμπαράστασή της σε όλα τα στάδια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου μελέτης. Η επιστημονική και ηθική υποστήριξη της έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου μελέτης.

Πολλές ευχαριστίες, επίσης οφείλω στα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, την Καθηγήτρια κ. Χ. Καλλιάνου τον Καθηγητή κ. Ν. Μουστάκα και τον Καθηγητή κ. Κ. Κοσμά, για τις πολύτιμες συμβουλές, την διόρθωση, την βαθμολόγηση της μελέτης και για τις γνώσεις που μου προσέφεραν κατά την διάρκεια των σπουδών μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου την κ. Δάφνη Ιωάννου, μέλος ΕΕΔΙΠ, για την αμέριστη βοήθειά της, τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις της τόσο κατά την οργάνωση και εκτέλεση του πειραματικού μέρους, όσο και στην αξιολόγηση των συμπερασμάτων.

Αυτονόητο θεωρώ να ευχαριστήσω το Επιστημονικό και Διοικητικό προσωπικό του Εργαστηρίου Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας για τη συνεργασία κατά την διάρκεια της παρούσας μεταπτυχιακής μελέτης. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον παρασκευαστή του εργαστηρίου Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας, κ. Σ. Δάλλα.

Τέλος, θερμά ευχαριστώ την οικογένειά μου για την ανεκτίμητη βοήθεια και πλήρη συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑσελ.12	
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗσελ.12	
1.2. ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝσελ.14	
1.3. ΑΠΟΣΑΘΡΩΣΗ ΜΗΤΡΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝσελ.14	
1.4. ΧΡΗΣΗ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝσελ.14	
1.5. ΧΡΗΣΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝσελ.15	
1.6. ΧΡΗΣΗ ΙΛΥΟΣ ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΗ ΑΠΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟ ΟΙΚΙΑΚΑ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑσελ.15	
1.7. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΑΠΟΘΕΣΕΙΣ-ΚΑΥΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ..σελ.15	
1.8. ΑΠΟΘΕΣΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝσελ.16	
1.9. ΧΡΗΣΗ ΠΥΡΟΜΑΧΙΚΩΝσελ.16	
1.10. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣσελ.16	
1.11. ΜΟΡΦΕΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑσελ.17	
1.12. ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΣΤΕΡΕΗ ΦΑΣΗ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣσελ.17	
1.12.1 Η ΤΙΜΗ ΤΟΥ ΡΗ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣσελ.18	

1.12.2	Η ΤΙΜΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΘΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ.....σελ.18
1.12.3	ΤΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΑΙ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ....σελ.19
1.12.4	Η ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ.....σελ.19
1.13.	ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....σελ.20
1.14.	ΠΡΟΣΛΗΨΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΦΥΤΑ.....σελ.20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΤΟ ΚΑΔΜΙΟ (CD)..... σελ.21	
2.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....σελ.21
2.2.	ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ.....σελ.22
2.3.	ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΜΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ.....σελ.22
2.4.	ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΜΕ ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ.....σελ.22
2.5.	ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΛΥ ΤΟΥ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ.....σελ.22
2.6.	ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ.....σελ.23
2.7.	ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΚΑΔΜΙΟΥ.....σελ.24
2.8.	ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....σελ.25
2.9.	ΧΡΗΣΕΙΣ.....σελ.25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Ο ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (Zn).....σελ.26	

3.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	σελ.26
3.2.	ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ Zn.....	σελ.27
3.3.	ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ.....	σελ.27
3.4.	ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΛΥ ΤΟΥ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ.....	σελ.27
3.5.	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ.....	σελ.28
3.6.	ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	σελ.28
3.7.	ΙΣΟΤΟΠΑ.....	σελ.30
3.8.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	σελ.31
3.9.	ΚΡΑΜΑΤΑ.....	σελ.31
3.10.	ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΝΕΠΑΡΚΕΙΑ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ.....	σελ.31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : Ο ΧΑΛΚΟΣ (Cu).....		σελ.33
4.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	σελ.33
4.2.	ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ.....	σελ.33
4.3.	ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ.....	σελ.34
4.4.	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ.....	σελ.34
4.5.	ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	σελ.34

4.6.	ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....σελ.36
4.7.	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ.....σελ.36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΤΟ ΝΙΚΕΛΙΟ(Ni).....σελ.37	
5.1.	ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ.....σελ.37
5.2.	ΝΙΚΕΛΙΟ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ ΚΑΙ ΣΤΑ ΜΗΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....σελ.38
5.3.	ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ.....σελ.38
5.4.	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ.....σελ.38
5.5.	ΙΛΥΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ.....σελ.39
5.6.	ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....σελ.39
5.7.	ΚΡΑΜΑΤΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ.....σελ.40
5.8.	ΕΝΩΣΕΙΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ.....σελ.40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣσελ.42	
6.1.	ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ.....σελ.46
6.2.	ΕΝΕΡΓΕΣ ΟΜΑΔΕΣ.....σελ.47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ALFISOLSσελ.48	
7.1.	ΟΙ ΥΠΟΤΑΞΕΙΣ ΤΩΝ ALFISOLS.....σελ.49

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 : ΠΡΟΤΥΠΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ- ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	σελ.50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΕΜΠΕΙΡΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ.....	σελ.51
9.1. Η ΕΞΙΣΩΣΗ FREUNDLLCH.....	σελ.51
9.2. Η ΕΞΙΣΩΣΗ LANGMUIR.....	σελ.52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ.....	σελ.53
10.1. ΕΙΔΗ ΔΕΣΜΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	σελ.56
10.2. ΦΥΣΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ.....	σελ.56
10.3. ΔΕΣΜΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	σελ.56
10.4.ΥΔΡΟΦΟΒΟΙ ΔΕΣΜΟΙ.....	σελ.56
10.5. ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ.....	σελ.57
10.6. ΗΜΠΟΛΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ.....	σελ.57
10.7. ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ.....	σελ.57
10.8. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΦΟΡΤΙΟ ΚΑΙ Η ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΗ ΣΤΟΙΒΑΔΑ...σελ.58	
10.9. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΚΑΙ ΟΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΜΕ ΙΟΝΤΑ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ.....σελ.59	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 : ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ.....σελ.62	
11.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΞΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ.....σελ.62	

Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	σελ.64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12 : ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	σελ.64
12.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	σελ.64
12.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	σελ.64
12.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΤΙΜΗΣ ΤΟΥ ΡΗ	σελ.64
12.2.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ	σελ.65
Δ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	σελ.66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13 : ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	σελ.66
13.1. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ Cd⁺²	σελ.66
13.2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ Cu⁺²	σελ.67
13.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ Ni²⁺	σελ.69
13.4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ Zn²⁺	σελ.70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14 : ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	σελ.72
14.1. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ Zn²⁺	σελ.72
14.2. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ Ni²⁺	σελ.79

14.3. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ Cu^{2+} σελ.84

14.4. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ Cd^{2+} σελ.89

Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....σελ.97

ΣΤ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....σελ.98

A. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η παρουσία των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον έχει ανησυχητικό χαρακτήρα, λόγω της έντονης τοξικότητάς τους. Πολλές βιομηχανίες και εργοστάσια αποδίδουν υγρά απόβλητα στο περιβάλλον, τα οποία εμπεριέχουν βαρέα μέταλλα. Άλλες πηγές που είναι υπεύθυνες για την παραγωγή και απόδοση βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον είναι η φυσική αποσάθρωση, η εκπομπή αέριων ρύπων, ατμοσφαιρικές αποθέσεις και οι ανθρώπινες δραστηριότητες. Υπάρχουν πολλές διαδικασίες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από το περιβάλλον όπως η αντίστροφη ώσμωση, η ηλεκτροδιάλυση, η καθίζηση, οι οποίες όμως λόγω του υψηλού κόστους τους και την παραγωγή δευτερευόντων ρυπαντών, καθίστανται μειονεκτικές. Η προσρόφηση θεωρείται ότι είναι μία αποτελεσματική και φτηνή μέθοδος στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, με δυνατότητες απομάκρυνσης, ανάκτησης και ανακύκλωσης των βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα (Krisma and Susmita, 2005).

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας, μας ήταν να μελετηθεί η ικανότητα του καολινίτη καθώς και δύο εδαφών Alfisols, να προσροφούν κατιόντα βαρέων μετάλλων (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} και Cd^{2+}) από υδατικά διαλύματα, κάτω από διάφορες πειραματικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό, διεξήχθησαν πειράματα προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση στην προσρόφηση της τιμής του pH του διαλύματος, καθώς και η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, τόσο στον καολινίτη όσο και στα χώματα. Στα πειραματικά δεδομένα εξετάστηκε η εφαρμογή των ισόθερμων του Freundlich και του Langmuir.

A. ABSTRACT

IMPORT OF STUDY

The presence of heavy metals in the environment has worrying character, because their intense toxicity. A lot of industries and factories attribute humid waste in the environment, which includes heavy metals. Other sources that are persons in charge for the production and attribution of heavy metals in the environment are the natural humification, the emission of gases of pollutants, atmospheric depositions and the human activities. Exist a lot of processes of removal of heavy metals from the environment as the reverse osmosis, the dissolution of electrons, the subsidence, that however because their high cost and the production of secondary polluters, are rendered unfavourable. The adsorption is considered that it is a effective and cheap method in the removal of heavy metals, with possibilities of removal, recuperation and recycling of heavy metals from humid waste (Krisma and Susmita, 2005).

The aim of present work, us was studied the faculty of kaolinite as well as two soil Alfisols, they absorb in their interior cations of heavy metals (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) from watery solutions, under various experimental conditions. For this reason, were carried out experiments so that are determined the effect in the adsorption of price of pH solution, as well as the initial stocking of metal in the solution, so much in kaolinite what in the earth. In the experimental data was examined the application of isothermic Freundlich and Langmuir.

B. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος βαρέα μέταλλα περιλαμβάνει μια μεγάλη ομάδα μεταλλικών και μεταλλοειδών κατιόντων που παρουσιάζουν βιολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται από ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 ή 6 g cm⁻³ (Phipps, 1981). Ένας όρος, ο οποίος χρησιμοποιείται για τα βαρέα μέταλλα και αναφέρεται στις επιβλαβείς ιδιότητες των μετάλλων αυτών, είναι ο 'εν δυνάμει τοξικά στοιχεία' (potentially toxic elements, PTE), (Μήτσιος, 2004).

Τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή, που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τη μελέτη των επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου, ως και στη ρύπανση των αγροτικών προϊόντων και στην οικοτοξικολογία, είναι το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb), το σελήνιο (Se), το νικέλιο (Ni), το χρώμιο (Cr), το αρσενικό (As), ο υδράργυρος (Hg), το ουράνιο (U), το κοβάλτιο (Co), το μολυβδαίνιο (Mo), κλπ.

Τα βαρέα μέταλλα και τα μεταλλοειδή όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος είναι λίαν τοξικά, τόσο για το περιβάλλον όσο και για τους ζωντανούς οργανισμούς. Οι παράγοντες που ελέγχουν τις συνολικές και βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών στα εδάφη, παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε σχέση με την ανθρώπινη τοξικολογία και τη γεωργική παραγωγικότητα. Παρά το γεγονός ότι το έδαφος είναι μια δεξαμενή πολλών και ποικίλων ρυπαντών, εντούτοις λειτουργεί και ως προστατευτικό φίλτρο των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων από πιθανή εισροή ρυπαντών (Alloway, 1995).

Τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή στο έδαφος προέρχονται από διάφορες πηγές, οι κυριότερες των οποίων είναι:

1. Η γεωχημεία του φλοιού της γης,
2. η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων,
3. η χρήση λιπασμάτων, παρασιτοκτόνων, μυκητοκτόνων, εντομοκτόνων,
4. η ιλύς προερχόμενη από το βιολογικό καθαρισμό των πόλεων
5. οι ατμοσφαιρικές αποθέσεις,
6. η τέλεια και ατελής καύση φυσικών (ορυκτών) και συνθετικών καυσίμων,
7. η λειτουργία χημικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επιμετάλλωσης και χρωμάτων,
8. η μη ελεγχόμενη απόθεση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων ως και απορριμμάτων των πόλεων,
9. η χρήση πυρομαχικών σε περιόδους πολέμου, αλλά και σε περιπτώσεις στρατιωτικών ασκήσεων και
10. η ενεργοποίηση ηφαιστειακών δραστηριοτήτων, τα πυρηνικά ατυχήματα

1.2. ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Στην λιθόσφαιρα έχει βρεθεί ότι υπάρχουν σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων (Πίνακας 6.1)

Μέταλλο	Λιθόσφαιρα (ppm)
Cd	0.2
Co	40
Cr	200
Cu	70
Fe	50000
Hg	0.5
Mn	1000
Mo	2.3
Ni	100
Pb	16
Sn	40
Zn	80

Πίνακας 1.1 Διάφορες συγκεντρώσεις μετάλλων στην λιθόσφαιρα (Goldschmidt, 1958)

1.3. ΑΠΟΣΑΘΡΩΣΗ ΜΗΤΡΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Η γεωλογική αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων αποτελεί την κύρια πηγή για τις φυσικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων. Για παράδειγμα σημαντικές ποσότητες φυσικού καδμίου βρίσκονται σε συνδυασμό με τα ορυκτά του ψευδαργύρου και σε ποσοστό που ποικίλει σημαντικά. Το κάδμιο σε ποσοστό 0,1-0,5% βρίσκεται στο σφαλερίτη (ZnS: κυβικό σύστημα), ενώ ο γρηκονίτης (CdS:εξαγωνικό σύστημα) συνήθως βρίσκεται ως επιφανειακό στρώμα στα ορυκτά του ψευδαργύρου (κυρίως στο σφαλερίτη).

1.4. ΧΡΗΣΗ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ

Η χρήση λιπασμάτων συμβάλλει στην αύξηση της ποσότητας των βαρέων μετάλλων στα εδάφη που καλλιεργούνται (Rothbaum et al., 1986; Voulgaropoulos et al., 1991).

Τα λιπάσματα περιέχουν θρεπτικά στοιχεία και χρησιμοποιούνται για δύο κυρίως λόγους:

α) Αντιμετώπιση τροφοπενιών στα φυτά

Όταν τα φυτά καλλιεργούνται σε εδάφη πτωχά σε μικροθρεπτικά παρουσιάζονται σ' αυτά τροφοπενίες οι οποίες μειώνουν την παραγωγή ποσοτικά και ποιοτικά. Τα μικροθρεπτικά προστίθενται στο έδαφος με τη μορφή λιπασμάτων είτε χρησιμοποιούνται σε διαφυλλικούς ψεκασμούς.

β) Προσθήκη μακροθρεπτικών στο έδαφος

Μεγάλες ποσότητες λιπασμάτων προστίθενται στα εδάφη όπου καλλιεργούνται φυτά σε τακτά χρονικά διαστήματα προκειμένου να αποφευχθούν ελλείψεις στα στοιχεία N, P και K.

Τα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται περιέχουν σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων (Swaine, 1962; Gorlach και Garnbus, 1991 ; Kalbasi et al., 1995) η συνεχής χρήση τους επιβαρύνει σημαντικά το περιβάλλον.

1.5. ΧΡΗΣΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Περίπου 10% των σκευασμάτων τα οποία χρησιμοποιούνται ως εντομοκτόνα και ως μυκητοκτόνα βασίζονται σε ενώσεις οι οποίες περιέχουν Cu, Hg, Mn, Pb ή Zn (Μήτσιος, 2004).

1.6. ΧΡΗΣΗ ΙΛΥΟΣ ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΗ ΑΠΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟ ΟΙΚΙΑΚΑ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ.

Η ιλύς που προέρχεται από βιολογικό καθαρισμό και από τα οικιακά απορρίμματα, αποτελεί μια χρήσιμη και φθηνή πηγή αζώτου και φωσφόρου. Παράλληλα αποτελεί σπουδαίο βελτιωτικό των φυσικών ιδιοτήτων του εδάφους (Shuman, 1998). Η χρήση της ιλύος για αρκετά χρόνια στη γεωργία είχε ως αποτέλεσμα τη ρύπανση των καλλιεργούμενων εδαφών με βαρέα μέταλλα (Soon, 1981; Iqbal και Qadir, 1990). Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι υψηλότερες όταν η ιλύς προέρχεται από βιομηχανικά απόβλητα.

1.7. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΑΠΟΘΕΣΕΙΣ-ΚΑΥΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Τα στερεά σωματίδια προερχόμενα από πυρκαγιές ή από άλλες πηγές, αποτίθενται σε ξηρά και σε θάλασσα. Σε όλες τις μορφές καυσίμων περιέχονται βαρέα μέταλλα. Οι εκπομπές καυσαερίων αποτελούν μια διαρκή ρύπανση, η οποία άρχισε από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης και συνεχίζεται μέχρι σήμερα.

Αν και το ποσοστό της ρύπανσης ελαττώνεται σημαντικά όσο αυξάνεται η απόσταση από την πηγή που την προκαλεί, έχει αναφερθεί ρύπανση από βαρέα μέταλλα ακόμη και σε απόσταση 11 χιλιομέτρων από βιομηχανία επιμετάλλωσης (Little και Martin, 1972; Benfenati et al., 1992).

Μια ακόμα πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης η οποία συμβάλλει σημαντικά στη ρύπανση των εδαφών, είναι η εκπομπή ενώσεων του μολύβδου κατά την καύση βενζίνης που περιέχει τετρααιθυλιούχο μόλυβδο (Lagerwerft, 1971 ; Iqbal και Qadir, 1990; Sithole et al., 1993). Εκτός από το μόλυβδο τα εδάφη επιβαρύνονται και με ποσότητες ψευδαργύρου και καδμίου, επειδή τα στοιχεία αυτά βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες, τόσο σε λάστιχα όσο και σε μπαταρίες αυτοκινήτων .

1.8. ΑΠΟΘΕΣΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η μη ελεγχόμενη απόθεση αστικών, δημοτικών και βιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να οδηγήσει σε ρύπανση του εδάφους από βαρέα μέταλλα με διάφορους τρόπους. Τα μέταλλα τα οποία είναι δυνατό να εκπλυθούν από τις περιοχές στις οποίες αποτίθενται τα απορρίμματα και να οδηγηθούν στα υπόγεια και στα επιφανειακά ύδατα είναι τα εξής: Cd, Cu, Pb, Sn και Zn.

Τα μέταλλα αυτά βρίσκονται κυρίως με τη μορφή συμπλόκων με χλώριο, γιατί οι συγκεντρώσεις των χλωριόντων στους χώρους απόθεσης απορριμμάτων είναι ιδιαίτερα υψηλές. Τα σύμπλοκα των μετάλλων με το χλώριο είναι περισσότερο ευκίνητα και έχουν μικρότερες πιθανότητες να προσροφηθούν από το έδαφος σε σχέση με τα ελεύθερα μεταλλικά κατιόντα.

1.9. ΧΡΗΣΗ ΠΥΡΟΜΑΧΙΚΩΝ

Σε εδάφη στα οποία έχουν πραγματοποιηθεί μάχες ή ακόμα και στρατιωτικές ασκήσεις έχουν παρατηρηθεί αυξημένες συγκεντρώσεις μεταλλικών στοιχείων και κυρίως μολύβδου, χαλκού και ψευδαργύρου τα οποία βρίσκονται με τη μορφή προσμίξεων στα πυρομαχικά ή και στα καύσιμα των στρατιωτικών οχημάτων.

Οι οργανικές αυτές ενώσεις είναι εύκολο να αποικοδομηθούν σε μικρό σχετικά διάστημα αλλά ωστόσο η παρουσία των μετάλλων που απομένουν προκαλεί σημαντική ρύπανση στις περιοχές αυτές, γιατί τα μέταλλα δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα.

1.10. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΦΟΣ

Ο Μήτσιος, 2004, αναφέρει ότι τα βαρέα μέταλλα στο έδαφος βρίσκονται:

- Με τη διαλυτή μορφή στο εδαφικό διάλυμα καθώς και στο νερό στράγγισης.
- Συγκρατούνται από τη στερεή φάση του εδάφους με διάφορες μορφές και ιοντικές καταστάσεις.
- Καταβυθίζονται με τη μορφή αδιάλυτων ενώσεων
- Προσλαμβάνονται από τα φυτά που καλλιεργούνται στο έδαφος ή από τα φυτά που αναπτύσσονται σ' αυτό .
- Παραμένουν στην αέρια φάση του εδάφους κατά τη μετατροπή τους με τη μορφή πτητικών ενώσεων (η περίπτωση αυτή αναφέρεται σε μεγαλύτερο βαθμό στον υδράργυρο, αλλά και στα μεταλλοειδή τα οποία μπορεί να υπάρχουν στο έδαφος).

1.11. ΜΟΡΦΕΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΦΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Οι μορφές των μεταλλικών μικροθρεπτικών και βαρέων μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα δεν έχουν μελετηθεί εκτεταμένα, αλλά ωστόσο διατυπώθηκαν γενικές αρχές οι οποίες διέπουν την συμπεριφορά τους σε υδατικά διαλύματα. Το χρώμιο μπορεί να βρίσκεται στο έδαφος με τη μορφή του ιόντος CrO_4^{2-} , αλλά δε μπορεί να παραμείνει σε τόσο υψηλή οξειδωτική κατάσταση για μεγάλο χρονικό διάστημα και ανάγεται σε κατιόν Cr^{3+} . Το χρώμιο σε αλκαλικά εδάφη, βρίσκεται με τη μορφή ιόντων CrOH_2^+ και CrO_4^{2-} , ενώ στα όξινα εδάφη ως CrO_4^{2-} και $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στα υδατικά διαλύματα κυρίως ως ένυδρα ιόντα $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^{n+}$. Στο εδαφικό διάλυμα όμως, υδρολύονται, οπότε παρουσιάζονται ως ένυδρα υδρόξυ-σύμπλοκα $[\text{M}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{(n-1)+}$.

Σε αρκετές περιπτώσεις τα ένυδρα υδρόξυ-σύμπλοκα μπορούν να διμεριστούν ή και να πολυμεριστούν. Οι πολυμερείς ενώσεις που σχηματίζονται με τον τρόπο αυτό, όταν το μέταλλο είναι ο σίδηρος ή το χρώμιο, μπορούν να θεωρηθούν ως ενδιάμεσο στάδιο γιατί γρήγορα καθιζάνουν με τη μορφή μεταλλικών οξειδίων.

Σύμπλοκα βαρέων μετάλλων μπορούν επίσης να σχηματιστούν και με τους πολυδύναμους οργανικούς περιφερειακούς υποκατάστατες (Ligands) (Hendricson και Corey, 1981). Τα σύμπλοκα αυτά χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά υψηλή σταθερότητα.

1.12. ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΣΤΕΡΕΗ ΦΑΣΗ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

Η ικανότητα ή όχι ιονισμού ενός μετάλλου, ο αριθμός οξειδωσης με τον οποίο παρουσιάζεται, η δυνατότητα ή όχι σχηματισμού συμπλόκων με οργανικές ενώσεις, καθώς και η κινητικότητα του εξαρτάται κυρίως από τη φύση του ιόντος, αλλά και από τις κατωτέρω ιδιότητες του εδάφους, (Μήτσιος, 2004):

- από την τιμή του pH του εδάφους
- από το δυναμικό οξειδοαναγωγής
- από το ποσοστό και το είδος της οργανικής ουσίας του εδάφους
- από την Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων του εδάφους (ΙΑΚ)
- από την ποσότητα των ανθρακικών αλάτων του εδάφους
- από την περιεκτικότητα και το είδος των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου του εδάφους
- από τα ορυκτά της αργίλου

1.12.1 Η ΤΙΜΗ ΤΟΥ ΡΗ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

Η τιμή του pH του εδάφους επηρεάζει σημαντικά τη χημική συμπεριφορά των μετάλλων. Η τιμή του pH στο έδαφος είναι δυνατό να εξαρτάται από τις μεταβολές που παρατηρούνται στο δυναμικό οξειδοαναγωγής, κυρίως σε εδάφη τα οποία περιοδικά κατακλύζονται από νερό. Συνήθως, όταν στα εδάφη επικρατούν αναγωγικές συνθήκες παρατηρείται αύξηση της τιμής του pH του εδάφους, ενώ αντίστροφα σε οξειδωτικές συνθήκες σημειώνεται ελάττωση στην τιμή του pH του εδάφους. Η ικανότητα που διαθέτει το έδαφος να αντιδρά στις μεταβολές των τιμών του pH καλείται ρυθμιστική ικανότητα.

Η τιμή του pH των εδαφών στις περισσότερες περιπτώσεις κυμαίνεται από 4 μέχρι 8,5 (Bache, 1979; Wild, 1988). Τα μεταλλικά κατιόντα γενικά είναι περισσότερο ευκίνητα σε όξινες συνθήκες. Η αύξηση της τιμής του pH του εδάφους που μπορεί να πραγματοποιηθεί κυρίως με ασβέστωση των εδαφών, οδηγεί σε ελάττωση της βιοδιαθεσιμότητάς τους (Boekhold et al., 1993; Kuo και Baker, 1980; O'Connor et al., 1984).

1.12.2 Η ΤΙΜΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

Στα εδάφη παρατηρούνται συχνά εναλλαγές από οξειδωτική σε

αναγωγική κατάσταση και αντίστροφα. Οι μεταβολές αυτές επηρεάζουν τα στοιχεία Ag, As, Cr, Cu, Hg και Pb (Sposito, 1980).

1.12.3 ΤΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΑΙ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

Ο Hodgson (1963), διαπίστωσε την ισχυρή σχέση που αναπτύσσεται μεταξύ των ιόντων των βαρέων μετάλλων και των οργανικών μορίων ή ιόντων του εδάφους. Στο εδαφικό διάλυμα σχηματίζονται ενώσεις μεταξύ των κατιόντων των μετάλλων και των ενεργών ομάδων της οργανικής ουσίας όπως: καρβοξυλική, φαινολική, (Stevenson και Ardakani, 1972; Bunzl, 1974a; Bunzl, 1974b; Schmidt et al., 1976; He και Singh, 1993; Randle, 1995; Yujun et al., 2002).

1.12.4 Η ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΕΛΑΦΟΥΣ

Σημαντική είναι η επίδραση της Ικανότητας Ανταλλαγής Κατιόντων, της ποσότητας των ανθρακικών αλάτων, των οξειδίων και υδροξειδίων του Fe, Mn και Al καθώς και του ποσοστού της αργίλου του εδάφους στη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων. Όταν τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται σε συγκεντρώσεις πολύ μικρές, λαμβάνουν χώρα φαινόμενα προσρόφησης απορρόφησης, καθώς και χημειορόφησης από τα στερεά υλικά του εδάφους.

Σε ορισμένα μέταλλα παρατηρείται και το φαινόμενο της ανταλλαγής τους με ιόντα που βρίσκονται στη στερεή φάση του εδάφους. Η συγκράτηση των μετάλλων από την στερεή φάση του εδάφους εξαρτάται από την πυκνότητα του αρνητικού φορτίου που βρίσκονται στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων.

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου του κολοειδούς του εδάφους τόσο μεγαλύτερη είναι και η ικανότητα του εδάφους αυτού να δεσμεύει μεταλλικά κατιόντα (Purves και McKenzie, 1969; Singh και Sekhon, (1977); Navrot et al., (1978); Jarvis και Jones, (1980); Abd-Elfattah και Wada, (1981).

1.13. ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Σε αρκετές επιστημονικές εργασίες δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στο γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα διατηρούνται σταθερές από μια ορισμένη τιμή και πάνω. Αυτό οφείλεται στο ότι τα μέταλλα καταβυθίζονται όταν η συγκέντρωσή τους αυξηθεί περισσότερο από μια ορισμένη τιμή. Για παράδειγμα η τιμή του καδμίου στο έδαφος διατηρείται σταθερή

γιατί καταβυθίζεται με τη μορφή του CdCO_3 (Santillan-Medrano και Jurinak, 1975; Cavallaro και McBride, 1978).

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων Cu^{2+} και Zn^{2+} είναι επίσης χαμηλές εξαιτίας του γεγονότος ότι καταβυθίζονται με την μορφή ανθρακικών αλάτων τους, αλλά και υδροξειδίων τους (Lindsay, 1972).

1.14. ΠΡΟΣΛΗΨΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΦΥΤΑ

Η μεταβολική πορεία και ο ρόλος ενός βαρέως μετάλλου στο φυτό καθορίζεται από πολλούς παράγοντες (Mench et al., 1994), οι οποίοι αναφέρονται κατωτέρω:

- Πρόσληψη ή μη πρόσληψη και μετακίνηση των μεταλλικών μικροθρεπτικών και των βαρέων μετάλλων στο φυτό.
- Ενζυματικές διαδικασίες που πραγματοποιούνται στο φυτό. Συγκεντρώσεις και μορφές των μετάλλων στο φυτό. Έλλειψη και τοξικότητα.
- Ανταγωνιστικά ιονικά φαινόμενα και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικροθρεπτικών.
- Η πρόσληψη των μεταλλικών μικροθρεπτικών και των βαρέων μετάλλων από τα φυτά γίνεται από τις ρίζες τους αλλά και από τη φυλλική τους επιφάνεια.

Οι παράγοντες που καθορίζουν την πρόσληψη αυτών από τα φυτά είναι οι κατωτέρω:

- Η ποσότητα του βαρέως μετάλλου που περιέχεται στο εδαφικό διάλυμα (μεγαλύτερη τάση για πρόσληψη παρατηρείται στις περιπτώσεις εκείνες στις οποίες οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι χαμηλές).
- Η μορφή και το είδος (speciation) του μετάλλου μέσα στο εδαφικό διάλυμα.
- Η παρουσία ιόντων υδρογόνου ή άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα.
- Οι συνθήκες αερισμού και θερμοκρασίας που επικρατούν στο έδαφος, καθώς και η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδάφους.
- Το είδος του φυτού και η ικανότητά του να προσλαμβάνει ή όχι μεταλλικά στοιχεία
- Το στάδιο ανάπτυξης του φυτού

- Η κινητικότητα του μεταλλικού ιόντος στο εδαφικό διάλυμα προς την επιφάνεια της ρίζας του φυτού
- Η μεταφορά του μετάλλου από την επιφάνεια στο εσωτερικό της ρίζας .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΤΟ ΚΑΔΜΙΟ (CD)



2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το κάδμιο ανήκει στην ΙΙΒ ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Δεν αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς και είναι ισχυρά τοξικό σε φυτά και ζώα. Η εισαγωγή του καδμίου στο ανθρώπινο σώμα γίνεται κυρίως με την τροφή. Σημαντικές ωστόσο είναι και οι ποσότητες του καδμίου που εισάγονται με την εισπνοή των ατμών CdO από τις βιομηχανίες.

Το κάδμιο βιομηχανικά χρησιμοποιείται: α) ως προστατευτικό κάλυμμα στο ατσάλι, β) σε πολλά κράματα, γ) σε πολλές χρωστικές ουσίες (για πλαστικά, για βερνίκια και για σμάλτο), δ) ως σταθεροποιητής στα πλαστικά, ε) σε μπαταρίες Ni-Cd, στ) σε φωτοβολταϊκά κύτταρα, η) για τον έλεγχο (στους μοχλούς ελέγχου) στους πυρηνικούς αντιδραστήρες.

2.2. ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ

Η μέση περιεκτικότητα σε Cd του φλοιού της γης υπολογίζεται ότι είναι περίπου $0,1 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ (Heknrichs et al., 1980; Bowen, 1979). Το κάδμιο σχετίζεται στενά με το ψευδάργυρο, διότι: α) τα δύο στοιχεία έχουν ανάλογη ιονική δομή, β) έχουν την ίδια τιμή ηλεκτραρνητικότητας και γ) και τα δύο στοιχεία έχουν την τάση να δεσμεύονται από το ανθρακικό ασβέστιο. Το κάδμιο έχει μεγαλύτερη τάση για σύνδεση με το θείο σε σχέση με τον ψευδάργυρο. Ο μέσος όρος του λόγου Cd:Zn για

όλα τα πετρώματα είναι περίπου 500:1, αλλά κυμαίνεται από 27:1 μέχρι 7000:1 (Epstein, 1974). Οι κύριες πηγές καδμίου στο έδαφος είναι τα ορυκτά ZnS (σφαλερίτης και βουρτσίτης), αλλά και άλλα δευτερεύοντα ορυκτά. Τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καδμίου, ενώ οι φωσφορίτες (sedimentary Ca phosphates) και marine black shales (σχιστόλιθοι) εμφανίζονται να περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες καδμίου.

2.3. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΜΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

Η συγκέντρωση του καδμίου στον αέρα κυμαίνεται από 1 μέχρι 50 ng Cd m⁻³ ανάλογα από την απόσταση από την πηγή της εκπομπής. Οι βασικότερες πηγές ατμοσφαιρικής εκπομπής καδμίου είναι οι, βιομηχανίες παραγωγής μη σιδηρούχων μεταλλευμάτων, η καύση ορυκτών καυσίμων και οι εκπομπές από τις βιομηχανίες παραγωγής σιδήρου και σιδηρομεταλλευμάτων (Tiller , 1989).

2.4. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΜΕ ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ

Τα φωσφορικά λιπάσματα θεωρούνται ότι είναι η μεγαλύτερη πηγή καδμίου στα καλλιεργούμενα εδάφη. Ιδιαίτερα υψηλές είναι οι συγκεντρώσεις του καδμίου που βρίσκονται στους φωσφορίτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες λιπασμάτων.

2.5. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΛΥ ΤΟΥ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

Η ιλύς παρουσιάζει μεγάλες διαφοροποιήσεις ως προς τη συγκέντρωση του καδμίου ανάλογα με την πηγή από την οποία προέρχονται. Σχεδόν ολόκληρη η ποσότητα του καδμίου που περιέχεται στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού, βρίσκεται στο στερεό υπόλειμμα, που παραμένει μετά τη δευτεροβάθμια κατεργασία (Αντωνιάδης και Alloway, 1998).

Τις τελευταίες δεκαετίες η συγκέντρωση του καδμίου στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού έχει ελαττωθεί σημαντικά εξαιτίας των διαδικασιών ελαχιστοποίησης των αποβλήτων που έχουν επιβληθεί στις βιομηχανίες.

2.6. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΑ ΕΛΑΦΗ

Κατά τη αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων το κάδμιο διαλύεται και μεταβαίνει στο εδαφικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων Cd^{2+} (Holm et al., 1996). Στα εδάφη το Cd μπορεί να βρίσκεται με τη μορφή αρκετών ανόργανων συμπλόκων ιόντων CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl^{-1}_3 , CdCl^{-2}_4 , $\text{Cd}(\text{OH})^{-}_3$, $\text{Cd}(\text{OH})^{-2}_4$, αλλά και οργανικών συμπλόκων (Kabata -Pendias et al., 1992). Ο αριθμός οξειδωσης με τον οποίο το κάδμιο βρίσκεται στο φυσικό περιβάλλον είναι το 2^+ και οι σημαντικότεροι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την κίνηση των ιόντων καδμίου είναι το pH του εδάφους και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Με τη χρήση ειδικών μοντέλων έχει αποδειχθεί ότι σε όξινα εδάφη, στο εδαφικό διάλυμα κυριαρχούν οι εξής μορφές του καδμίου: Cd^{2+} , CdSO_4 και CdCl_4^+ . ενώ σε αλκαλικά εδάφη Cd^{2+} , CdCl^+ , CdSO_4 και CdHCO_3^+ (Sposito και Page, 1984).

Η συγκέντρωση του καδμίου στο έδαφος εξαρτάται από α) τη δέσμευση του καδμίου από τη στερεή φάση του εδάφους. Και β) την καταβύθιση του καδμίου.

Οι ερευνητές Tiller et al. (1979) και Soon (1981), υποστήριξαν ότι η προσρόφηση του καδμίου από τη στερεή φάση του εδάφους ελέγχει σε μεγαλύτερο βαθμό τη συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα από την καταβύθιση. Όταν όμως η τιμή του pH υπερβεί μία οριακή τιμή τότε η διαδικασία εκείνη η οποία επικρατεί είναι η καταβύθιση. Έχει βρεθεί ότι σε $\text{pH} > 7,5$ το κάδμιο δεν είναι ευκίνητο και καταβυθίζεται ως CdCO_3 ή και ως $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$.

Η δυναμική ισορροπία που αποκαθίσταται ανάμεσα στην ποσότητα του υδατοδιαλυτού καδμίου και στην ποσότητα του καδμίου που έχει προσροφηθεί από τη στερεή φάση του εδάφους, εξαρτάται από τους εξής παράγοντες (Pickering, 1980; Gemtse και Van Driel, 1984):

- Από το pH του εδάφους.
- από τις χημικές ιδιότητες των ιοντικών μορφών του καδμίου.
- από τη σταθερότητα των συμπλόκων του καδμίου.
- από την ιονική ισχύ του εδαφικού διαλύματος.
- από την παρουσία ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά.

Με την αύξηση της τιμής του pH του εδάφους η συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα ελαττώνεται επειδή

- Αυξάνεται η υδρόλυση.
- Αυξάνεται η τάση για προσρόφηση του καδμίου από τη στερεή φάση του εδάφους.

- Αυξάνεται το αρνητικό φορτίο του εδάφους που εξαρτάται από την τιμή του pH του εδάφους.

Το υδατοδιαλυτό κάδμιο που βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα είναι δυνατό να σχηματίσει σύμπλοκα ιόντα και ενώσεις με πλήθος οργανικών υποκαταστατών ,ενώ σχηματίζει οργανομεταλλικά σύμπλοκα με τα χουμικά και φουλβικά οξέα, τα σύμπλοκα όμως αυτά είναι λιγότερο σταθερά σε σχέση με τα σύμπλοκα που σχηματίζουν ο χαλκός και ο μόλυβδος (Tjell et al., 1983; Livens, 1991).

Σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του καδμίου από τη στερεή φάση του εδάφους παίζει η παρουσία στο εδαφικό διάλυμα άλλων ιόντων , όπως του ασβεστίου, κοβαλτίου, χρωμίου, χαλκού, νικελίου και μολύβδου. Τα ιόντα αυτά αναστέλλουν την προσρόφηση του καδμίου.

Οι ερευνητές Cowan et al. (1991), παρατήρησαν ότι υπάρχει έντονη ανταγωνιστική δράση ανάμεσα στα στοιχεία Cd και Ca για την προσρόφηση τους στα οξειδία του σιδήρου. Ο Christensen (1987), υποστηρίζει ότι ο Zn έχει μεγαλύτερη ανασταλτική δράση στην προσρόφηση του καδμίου. Μείωση της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται επίσης, όταν στο εδαφικό διάλυμα είναι αυξημένη η ποσότητα των χλωριόντων. Τα σύμπλοκα του καδμίου με τα ιόντα του χλωρίου είναι ιδιαίτερα σταθερά και με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η κινητικότητα του καδμίου, δηλαδή ελαττώνεται η προσρόφηση του από την στερεή φάση (Smolders και McLaughlin, 1996). Επομένως μείωση της προσρόφησης του καδμίου παρατηρείται στα αλατούχα εδάφη, καθώς και στα εδάφη τα οποία αρδεύονται με αλμυρό νερό.

2.7. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΚΑΔΜΙΟΥ

Έχει αποδειχθεί ότι η προσρόφηση του καδμίου από τα κολλοειδή του εδάφους ικανοποιεί τις εξισώσεις προσρόφησης του Langmuir ή του Freundlich. Η προσρόφηση του καδμίου πραγματοποιείται ταχύτατα και αποκαθίσταται σε ποσοστό 90%, μέσα στα πρώτα δέκα λεπτά. Πλήθος ερευνητών έχει ασχοληθεί με τη μελέτη των ισοθέρμων προσρόφησης και εκρόφησης του καδμίου (McLaren et al., 1998; Selim et al., 1992). Η προσρόφηση και η εκρόφηση του καδμίου, όπως και του ψευδαργύρου ελέγχονται από την τιμή του pH, σε αντίθεση με την προσρόφηση του μολύβδου και του χαλκού. Οι ποσοότητες του καδμίου, ψευδαργύρου και χαλκού που προσροφώνται από τη στερεή φάση του εδάφους είναι ανταλλάξιμες σε ποσοστό 10 μέχρι 50% της ολικής ποσότητας αυτών .

2.8. ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το κάδμιο είναι μέταλλο αργυρόλευκο, η επιφάνεια του οποίου με κατάλληλη κατεργασία είναι δυνατό να αποκτήσει πολύ μεγάλη στιλπνότητα. Είναι μαλακό σχεδόν όσο και ο κασσίτερος και όταν υποβάλλεται σε κάμψη, παράγει έναν χαρακτηριστικό τριγμό. Το κάδμιο τήκεται και ζέει σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες. Οι ατμοί του έχουν βαθύ κίτρινο χρώμα και αποτελούνται από άτομα καδμίου (είναι δηλαδή μονοατομικοί). Το μέταλλο, ενώ είναι σταθερό στον ξηρό αέρα, παρουσία υγρασίας η επιφάνεια του καλύπτεται από ένα στρώμα οξειδίου. Όταν θερμαίνεται αρχίζει να καίγεται πριν την ερυθροπύρωση. Διαλυτοποιείται εύκολα στα ανόργανα οξέα. Η σκόνη ή οι ατμοί του μετάλλου δρούν τοξικά όταν εισάγονται στον ανθρώπινο οργανισμό.

Η ηλεκτρονική δομή του καδμίου, ανάλογη με αυτή των άλλων στοιχείων της ομάδας του περιοδικού συστήματος στην οποία ανήκει (ψευδάργυρος και υδράργυρος), έχει ως αποτέλεσμα να παρουσιάζει το μέταλλο αυτό ανάλογη φυσική και χημική συμπεριφορά με τα δύο παραπάνω στοιχεία (π.χ. σταθερότητα στον ξηρό αέρα, χαμηλά σημεία τήξης και ζέσης, κλπ.). Όπως ο ψευδάργυρος και το κάδμιο σχηματίζει δισθενή μεταλλοκατιόντα, τα οποία σε υδατικά τους διαλύματα παρουσιάζουν ισχυρή τάση εφυδάτωσης. Το κάδμιο είναι μέταλλο λιγότερο ηλεκτροθετικό από τον ψευδάργυρο και έτσι αντικαθίσταται από αυτόν στα υδατικά διαλύματα των αλάτων του.

2.9. ΧΡΗΣΕΙΣ

Το κάδμιο βρίσκει εφαρμογή για την πραγματοποίηση επιμεταλλώσεων (ηλεκτρολυτικών και μη), που είναι γνωστές ως επικαδμιώσεις. Κατά την επικαδμιώση του χάλυβα δημιουργείται στην επιφάνεια του ένα λεπτό στρώμα καδμίου, το οποίο τον προστατεύει από τη διάβρωση την οποία προκαλεί η δράση του ατμοσφαιρικού αέρα και της υγρασίας. Χρησιμοποιείται επίσης για την κατασκευή των αρνητικών πλακών των συσσωρευτών νικελίου-καδμίου. Υπό μεταλλική μορφή, το κάδμιο δεν επιτρέπεται να χρησιμοποιείται για την κατασκευή ή την επένδυση υλικών συσκευασίας τροφίμων, επειδή οι ατμοί του, καθώς και ορισμένα άλατά του είναι δηλητηριώδη.

Το κάδμιο, όταν συνδυάζεται με τον μόλυβδο, τον κασσίτερο και σε ορισμένες περιπτώσεις με τον ψευδάργυρο και το αντιμόνιο, σχηματίζει κράματα με

χαμηλά σημεία τήξης τα οποία χρησιμοποιούνται για την πραγματοποίηση συγκολλήσεων μεγάλου αριθμού μετάλλων ή κραμάτων.

Το κάδμιο χρησιμοποιείται ως αντιοξειδωτικό υλικό κατά τη διαδικασία της χύτευσης ορισμένων μετάλλων (αλουμινίου, νικελίου, χαλκού, αργύρου). Κατά την προσθήκη καδμίου στον χαλκό, σε αναλογία 1%, διατηρείται σε υψηλά επίπεδα η ηλεκτρική αγωγιμότητα του τελευταίου και βελτιώνονται οι μηχανικές του ιδιότητες, χαρακτηριστικά ιδιαίτερα επιθυμητά όταν ο χαλκός προορίζεται για την κατασκευή συρμάτων καλωδίων κ.α. ηλεκτροτεχνικών υλικών. Λόγω της υψηλής ενεργού διατομής του, σε ότι αφορά την απορρόφηση των θερμικών νετρονίων, το κάδμιο βρίσκει σημαντική εφαρμογή στην πυρηνική τεχνολογία. Έτσι, χρησιμοποιείται για την κατασκευή ράβδων ελέγχου πυρηνικών αντιδραστήρων, καθώς και στις συσκευές μετρήσεων για την προστασία από τα νετρόνια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Ο ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (Zn)



3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο θρεπτικό στοιχείο σε μικρές ποσότητες στον άνθρωπο, στα ζώα και στα φυτά. Ο Mertz (1981), υποστήριξε ότι η μέση συνιστώμενη ποσότητα για τους ενήλικες είναι $15 \text{ mg Zn ημέρα}^{-1}$.

Ο ψευδάργυρος ενεργεί ως καταλύτης, αλλά και ως δομικό συστατικό σε μεγάλο αριθμό ενζύμων τα οποία συμμετέχουν στο μεταβολισμό των ζωντανών οργανισμών. Το χαρακτηριστικό της έλλειψης του Zn στους ανθρώπους και τα ζώα είναι η ανορεξία, η αναστολή της ανάπτυξης, η εμφάνιση δερματικών εξανθημάτων και σε αρκετές περιπτώσεις η κατάθλιψη.

3.2. ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ Zn

Ο Lindsay (1972), υποστήριξε ότι η μέση ολική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στη λιθόσφαιρα υπολογίζεται σε 80 mg Zn kg^{-1} πετρώματος. Οι κύριες πηγές ψευδαργύρου είναι τα θειούχα ορυκτά (ZnS) όπως ο σφαλερίτης και ο βουρσίτης, ο σμιθσονίτης (ZnCO_3), ο βίλλεμίτης (Zn_2SiO_4), ο τσινγοσίτης (ZnSO_4), ο φρανκλινίτης (ZnFe_2O_4) και ο οπείτης [$(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$]. Ο Lindsay (1991), υποστήριξε ότι η μέση ολική συγκέντρωση του Zn κυμαίνεται από 40 mg Zn kg^{-1} πετρώματος στα όξινα πετρώματα (γρανίτες), μέχρι $100 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ πετρώματος στα βασαλτικά πετρώματα.

Οι ερευνητές Kabata et al. (1992), υπολόγισαν ότι στα ιζηματογενή πετρώματα η συγκέντρωση του Zn κυμαίνεται από $80\text{-}120 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ πετρώματος, ενώ στα ασβεστολιθικά πετρώματα και τους δολομίτες η συγκέντρωσή, του είναι πιο μικρή και κυμαίνεται από $10\text{-}30 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ πετρώματος.

3.3. ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Συχνά τα λιπάσματα τόσο τα ανόργανα, όσο και τα οργανικά περιέχουν ψευδάργυρο σε προσμίξεις. Οι ερευνητές Kandersson (1977) και ο Adriano (1986), υπολόγισαν ότι η συγκέντρωση του Zn που περιέχεται στα φωσφορικά λιπάσματα κυμαίνεται από 50 μέχρι 1450 mg kg^{-1} λιπάσματος, στον ασβέστη από 10 μέχρι 450 mg kg^{-1} ασβέστη, ενώ στην κόπρω των ζώων από 15 μέχρι 250 mg kg^{-1} κόπρω.

3.4. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΛΥ ΤΟΥ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

Η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού συχνά χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της γονιμότητας των εδαφών, εξαιτίας των σημαντικών ποσοτήτων αζώτου, φωσφόρου και οργανικής ουσίας που περιέχει. Η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού συχνά περιέχει Zn που κυμαίνεται σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων, συνήθως υψηλότερες από τις τιμές των συγκεντρώσεων Zn που υπάρχουν στο έδαφος (Webber et al., 1984).

Οι ερευνητές Verloo και Tack (1988), υπολόγισαν ότι η κόπρω, τα ανόργανα λιπάσματα, οι κομπόστες και η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού συμβάλλουν στη ρύπανση των αγροτικών περιοχών ως εξής:

- κόπρω 70% ,
- ατμοσφαιρική απόθεση 25% ,
- ανόργανα λιπάσματα $4,5\%$,

- κομπόστες 0,3%,
- ιλύς βιολογικού καθαρισμού 0,2%.

3.5. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

Οι κυριότερες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης από Zn είναι η καύση του κάρβουνου και των υπόλοιπων ορυκτών καυσίμων, καθώς και η επιμετάλλωση (smelting of non-ferrous metals).

Οι παγκόσμιες απαιτήσεις σε καύσιμα καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό ρύπανσης του εδάφους από ψευδάργυρο. Σύμφωνα με τους Kabata και Pendias (1984), η ατμοσφαιρική απόθεση σε ψευδάργυρο υπολογίστηκε σε 11×10^6 t το 1984. Υπάρχουν επίσης και οι φυσικές πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης, όπως οι εκπομπές των αερίων από τα ηφαίστεια, καθώς και η σκόνη, με τα αιωρούμενα σωματίδια τα οποία σκορπίζονται στον αέρα.

3.6. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Στο έδαφος ο Zn εμφανίζεται με τις εξής μορφές:

- Υδατοδιαλυτές μορφές Zn. Οι μορφές αυτές αποτελούν το σύνολο των ενώσεων του Zn που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα.
- Ανταλλάξιμες μορφές Zn. Οι ανταλλάξιμες μορφές του Zn συγκρατούνται στη στερεή φάση του εδάφους.
- Συμπλοκοποιημένες μορφές Zn. Οι μορφές αυτές του Zn δημιουργούν σύμπλοκες ενώσεις με οργανικούς υποκαταστάτες. Στην ίδια κατηγορία περιλαμβάνονται οι ενώσεις του μετάλλου που είναι προσροφημένες στην οργανική ουσία.
- Μορφές Zn που είναι προσροφημένες-δεσμευμένες από τα ορυκτά της αργίλου και από τα αδιάλυτα μεταλλικά οξείδια.
- Μορφές του Zn σε μητρικά πετρώματα

Οι μορφές του Zn που είναι βιοδιαθέσιμες, δηλαδή είναι δυνατό να προσληφθούν από τα φυτά είναι οι υδατοδιαλυτές. Οι ανωτέρω μορφές του Zn καθώς και η συγκέντρωση αυτών εξαρτάται από τις σταθερές όπως:

- Η καταβύθιση και διάλυση
- Η συμπλοκοποίηση και απελευθέρωση του μετάλλου κατά την αντίστροφη διαδικασία.

- Η προσρόφηση και εκρόφηση.
- Από τη συγκέντρωση των ιόντων Zn^{2+} καθώς και την παρουσία άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα.
- Από το είδος και τον αριθμό των επιφανειών προσρόφησης της στερεής φάσης του εδάφους.
- Από τη συγκέντρωση των υποκαταστατών που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα και οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να σχηματίζουν οργανικές ενώσεις του Zn.
- Από την τιμή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδάφους.

Αν μεταβληθούν μία ή περισσότερες παράμετροι της συνολικής ισορροπίας, τότε θα σημειωθεί μετακίνηση προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά των επιμέρους ισορροπιών μέχρις ότου στο σύστημα αποκατασταθεί μια νέα κατάσταση χημικής ισορροπίας.

Οι παράγοντες που είναι δυνατό να μετατοπίσουν τη χημική ισορροπία είναι οι κατωτέρω:

- Το φυτό και οι ρυθμοί πρόσληψης του ψευδαργύρου από αυτό. Απώλειες του ψευδαργύρου κατά την έκπλυση των εδαφών .
- Προσθήκη του Zn στο έδαφος είτε από αυξημένη γεωργική δραστηριότητα, είτε από αέριες αποθέσεις.
- Μεταβολή του % ποσοστού της υγρασίας του εδάφους . Μεταβολή της τιμής του pH του εδάφους.
- Ανοργανοποίηση της οργανικής ουσίας που περιέχεται στο έδαφος. .Μεταβολή της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής που περιέχεται στο έδαφος.

Στο έδαφος ο Zn εμφανίζεται πιο συχνά με τη μορφή του δισθενούς ιόντος Zn^{2+} .Οι παράγοντες που καθορίζουν την κίνηση του ψευδαργύρου στο έδαφος είναι οι ίδιοι όπως και στην περίπτωση του χαλκού, αλλά ο ψευδάργυρος εμφανίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην υδατοδιαλυτή του μορφή σε σχέση με το χαλκό (Hinz και Selim, 1994).

Η προσρόφηση του Zn από το έδαφος γίνεται με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Ο ένας μηχανισμός αναφέρεται σε όξινο περιβάλλον που εξαρτάται από τις επιφάνειες ιονανταλλαγής και ο άλλος σε αλκαλικό περιβάλλον ο οποίος θεωρείται χημειορόφηση. Η χημειορόφηση εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία στο εδαφικό διάλυμα οργανικών υποκαταστατών. Σε υψηλότερες τιμές pH

και με αύξηση της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων, η διαλυτότητα του Zn οφείλεται στο σχηματισμό οργανοψευδαργυρικών ενώσεων .

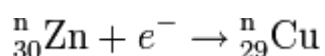
Η οργανική ουσία του εδάφους, δεσμεύει το ψευδάργυρο που βρίσκεται στο έδαφος δημιουργώντας σταθερούς δεσμούς με τη βοήθεια των ομάδων -OH, -COOH, -SH, -C=O και -CHO που περιέχει.

Τα χουμικά οξέα είναι διαλυτά μόνο σε αλκαλικό περιβάλλον, τα φουλβικά οξέα όμως είναι διαλυτά τόσο σε όξινο, όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον. Τα φουλβικά οξέα σχηματίζουν πιο συχνά σύμπλοκα με τα ιόντα του δισθενούς ψευδαργύρου, σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH. Συμπερασματικά διαπιστώνεται ότι η συμπεριφορά του ψευδαργύρου καθορίζεται από την τιμή του pH και από την ποσότητα της οργανικής ουσίας του εδάφους.

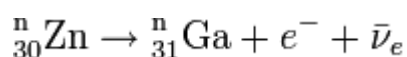
3.7. ΙΣΟΤΟΠΑ

Πέντε ισότοπα ψευδάργυρου εμφανίζονται στη φύση. Το ^{64}Zn είναι το αφθονότερο (με ποσοστό ύπαρξης στη φύση 48.63%). Αυτό το ισότοπο έχει τόσο μακροχρόνια ημιζωή (4.3×10^{16} χρόνια) , που η αστάθειά του μπορεί να αγνοηθεί. Ομοίως, το ^{70}Zn (0.6%), με ημιζωή 1.3×10^{16} χρόνια, δεν θεωρείται συνήθως ένα ραδιενεργό ισότοπο. Τα άλλα ισότοπα που βρίσκονται στη φύση είναι ^{66}Zn (28%), ^{67}Zn (4%) και ^{68}Zn (19%).

Ο πιο κοινός τρόπος διάσπασης ενός ισότοπου του ψευδάργυρου με μαζικό αριθμό χαμηλότερο από 64 είναι η σύλληψη ηλεκτρονίων. Το προϊόν της διάσπασης ως αποτέλεσμα της σύλληψης ηλεκτρονίων είναι ένα ισότοπο του χαλκού.



Ο πιο κοινός τρόπος διάσπασης ενός ισότοπου του ψευδάργυρου με μαζικό αριθμό υψηλότερο από 64 είναι η διάσπαση βήτα (β-), η οποία παράγει ένα ισότοπο γαλλίου με ένα ηλεκτρόνιο και ένα αντινεutrino ηλεκτρονίου.



3.8. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η παραγωγή για τα σουλφιδικά μεταλλεύματα ψευδάργυρου παράγει μεγάλα ποσά διοξειδίου του θείου (SO_2) και κάδμιο σε αέρια μορφή. Η σκουριά των

χυτηρίων και άλλα υπολείμματα της διαδικασίας περιέχουν επίσης σημαντικές ποσότητες βαριών μετάλλων. Περίπου 1.1 μεγατόνοι (1 μεγατόνος = 1.000.000 τόνοι) μεταλλικού ψευδάργυρου και 130 κιλοτόνοι (1 κιλοτόνος = 1.000 τόνοι) μολύβδου εξήχθησαν και τήχθηκαν στις βελγικές πόλεις La Calamine και Plombières μεταξύ 1806 και 1882. Τα απόβλητα προηγούμενων διαδικασιών μεταλλείας αφήνουν στο περιβάλλον σημαντικά ποσά ψευδάργυρου και καδμίου, και, κατά συνέπεια, ο πυθμένας του ποταμού Geul περιέχει σημαντικές ποσότητες βαριών μετάλλων. Περίπου δύο χιλιάδες χρόνια πριν, εκπομπές ψευδάργυρου από τη μεταλλεία και το λιώσιμο των μεταλλευμάτων για το διαχωρισμό τους παρείχαν συνολικά 10 κιλοτόνους ετησίως. Αφού αυξήθηκε 10 φορές από το 1850, οι εκπομπές ψευδάργυρου αυξήθηκαν σε 3.4 μεγατόνους το χρόνο στη δεκαετία του '80 και μειώθηκαν σε 2.7 μεγατόνους στη δεκαετία του '90, αν και μια μελέτη του 2005 της αρκτικής τροπόσφαιρας διαπίστωσε ότι οι συγκεντρώσεις εκεί δεν απεικόνιζαν τη μείωση. Οι ανθρωπογενείς και φυσικές εκπομπές εμφανίζονται σε μια αναλογία 20 προς 1 αντίστοιχα.

3.9. ΚΡΑΜΑΤΑ

Ένα κράμα που χρησιμοποιείται ευρέως και περιέχει ψευδάργυρο είναι ο ορείχαλκος, στον οποίο ο χαλκός αναμιγνύεται με ένα ποσοστό μεταξύ 3% και 45% ψευδαργύρου, ανάλογα με τον τύπο του ορείχαλκου. Ο ορείχαλκος είναι γενικά πιο όλκιμος και ισχυρότερος από το χαλκό και έχει ανώτερη αντίσταση στη διάβρωση. Αυτές οι ιδιότητες τον καθιστούν χρήσιμο στον εξοπλισμό επικοινωνίας, το υλικό μέρος του υπολογιστή (hardware), τα μουσικά όργανα, και τις βαλβίδες νερού.

3.10. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΝΕΠΑΡΚΕΙΑ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

Παρ' όλο που ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η υπερβολική απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί, επίσης, να καταστείλει την απορρόφηση χαλκού και σιδήρου. Από την άλλη, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου σε διάλυμα είναι υψηλής τοξικότητας για τα φυτά, τα ασπόνδυλα, και ακόμα και για τα σπονδυλωτά ψάρια. Το Μοντέλο Δραστηριότητας Ελεύθερου Ιόντος (Free Ion Activity Model, FIAM), που είναι πολύ καθιερωμένο στη βιβλιογραφία, δείχνει ότι απλές μικρομοριακές ποσότητες των ελεύθερων ιόντων θανατώνουν μερικούς οργανισμούς. Ένα πρόσφατο παράδειγμα 6 μικρομορίων τα οποία σκοτώνουν 93% όλων των

daphnia στο νερό βρίσκεται στο Muysen et al., (Aquat Toxicol. 2006).

Το να καταπιεί κάποιος ένα αμερικανικό νόμισμα του ενός cent (98% ψευδάργυρος) μπορεί επίσης να προκαλέσει βλάβη στη γράμμωση του στομαχιού λόγω της υψηλής διαλυτότητας του ψευδαργύρου στο όξινο γαστρικό υγρό (Bothwell and Mair, PEDIATRICS 2003).

Η ανεπάρκεια ψευδαργύρου προκύπτει από την ανεπαρκή πρόσληψη ψευδαργύρου ή την ανεπαρκή απορρόφηση από το σώμα. Ενδείξεις ανεπάρκειας ψευδαργύρου περιλαμβάνουν απώλεια μαλλιών, δερματικές κακώσεις, διάρροια, αδυνάτισμα των ιστών του σώματος, και, τελικά, θάνατο. Η όραση, η γεύση, η όσφρηση και η μνήμη συνδέονται επίσης με τον ψευδάργυρο και μια ανεπάρκεια σε ψευδάργυρο μπορεί να προκαλέσει δυσλειτουργίες σε αυτές τις αισθήσεις και στα σχετικά όργανα. Συγγενείς ανωμαλίες οι οποίες προκαλούν ανεπάρκεια ψευδαργύρου μπορούν να οδηγήσουν σε μια αρρώστια η οποία καλείται *Acrodermatitis enteropathica*.

Η λήψη επαρκούς ποσότητας ψευδαργύρου κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης και από μικρά παιδιά αποτελεί πραγματικό πρόβλημα, ειδικά μεταξύ αυτών που δεν έχουν τη δυνατότητα για μια σωστή ποικίλη διαίτα. Η εγκεφαλική ανάπτυξη εμποδίζεται από ανεπάρκεια ψευδαργύρου μέσα στην μήτρα και κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης. Τα έφηβα αγόρια χρειάζονται 11 mg ψευδαργύρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : Ο ΧΑΛΚΟΣ (CU)



4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το χημικό στοιχείο Χαλκός είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63,546 . Έχει θερμοκρασία τήξης 1084,6 °C και θερμοκρασία βρασμού 2567 °C. Το σύμβολό του είναι Cu. Έχει κοκκινωπό χρώμα και είναι όλκιμος και ελατός. Ο χαλκός είναι ένα από τα πιο σημαντικά και απαραίτητα στοιχεία, τόσο για τα φυτά όσο και για τα ζώα. Σε μεταλλική κατάσταση, ο χαλκός έχει χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη και χρώμα κόκκινο. Η βασική χρήση του είναι για την παραγωγή καλωδίων και κραμάτων του, κυρίως με σίδηρο (μπρούντζος). Στη φύση ο χαλκός σχηματίζει κυρίως σουλφίδια, από τα οποία ελευθερώνεται σε όξινο περιβάλλον , θειικές ενώσεις και ανθρακικά άλατα. Σε αναγωγικές συνθήκες βρίσκεται κυρίως με τη μεταλλική του μορφή.

4.2. ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ

Η περιεκτικότητα σε χαλκό των βασαλτικών πετρωμάτων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα γρανιτικά πετρώματα, ενώ στα ανθρακικά πετρώματα είναι ακόμη χαμηλότερη (Krauskopf, 1972). Τα βασαλτικά πετρώματα έχουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χαλκό, ενώ οι γρανοδιორίτες και οι γρανίτες τη χαμηλότερη.

Η παρουσία του χαλκού σε ηφαιστειογενή πετρώματα σχετίζεται άμεσα με τη διαδικασία της διαφοροποίησης κατά τη διάρκεια της κρυσταλλοποίησης. Ισχυροί δεσμοί αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων του δισθενούς χαλκού και των ιόντων θείου. Στα πυριτικά ορυκτά καθώς και στα ορυκτά με υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο και σίδηρο, ο χαλκός μπορεί να αντικαταστήσει τα στοιχεία μαγνήσιο, σίδηρο, ψευδάργυρο και νικέλιο με τη διαδικασία της ισόμορφης αντικατάστασης

4.3. ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Η χρησιμοποίηση του χαλκού για την αύξηση της παραγωγής αναφέρθηκε αρχικά από τους Grossenbacher (1916) και από τον Floyd (1917), οι οποίοι παρουσίασαν τα ευεργετικά αποτελέσματα από τη χρησιμοποίηση του πενταένυδρου θειϊκού χαλκού στη γεωργία.

Τα χημικά λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στη γεωργία σπάνια έχουν περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 100 mg Cu kg⁻¹ λιπάσματος και γι αυτό η συνεισφορά τους στη ρύπανση του εδάφους από χαλκό θεωρείται σχετικά μικρή. Αντίθετα η χρήση μυκητοκτόνων, συμβάλει σημαντικά στη ρύπανση του εδάφους με χαλκό (Μήτσιος, 2004).

4.4. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

Ο χαλκός συχνά συσσωρεύεται σε επιφανειακούς ορίζοντες. Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα πολλών παραγόντων που οφείλεται κυρίως στη βιοσυσσώρευση του και σε έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι ατμοσφαιρικές εισροές του χαλκού τόσο με τη βροχή, όσο και με τη ξηρή απόθεση ποικίλλουν σημαντικά από περιοχή σε περιοχή και εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε χαλκό που έχουν οι εκπομπές καυσαερίων των διαφόρων εργοστασίων καθώς και από την ποσότητα μετάλλου που υπάρχει στη σκόνη που παρασύρεται από τον αέρα και αποτίθεται στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους. Στις περισσότερες περιπτώσεις η συγκέντρωση του χαλκού στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους μειώνεται καθώς αυξάνεται η απόσταση από την πηγή που προκαλεί τη ρύπανση καθορίζεται δε από την κατεύθυνση του ανέμου .

4.5. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟ ΕΛΑΦΟΣ

Ο χαλκός βρίσκεται στο έδαφος με τις παρακάτω μορφές:

- Υδατοδιαλυτά ιόντα του μετάλλου, καθώς και ανόργανα και οργανικά
- Σύμπλοκά του στο εδαφικό διάλυμα.
- Ανταλλάξιμος χαλκός.
- Σταθερά οργανικά σύμπλοκα με την οργανική ουσία.
- Προσροφημένος χαλκός στα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου.
- Προσροφημένος χαλκός στα κolloειδή σωματίδια της αργίλου ή των χουμικών οξέων

- Χαλκός που είναι δεσμευμένος στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών του εδάφους.

Ο διαχωρισμός της ποσότητας του χαλκού που συγκρατείται από την οργανική ουσία, από τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου και μαγγανίου, καθώς και από τα πυριτικά ορυκτά αποδείχτηκε ότι δεν είναι εύκολο να γίνει (Cavallaro και McBride, 1978; McGrath και Cegarra, 1992). Στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους, η ολική συγκέντρωση του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα συνήθως κυμαίνεται από 0.01 μέχρι 0.6 μM . Η μικρή αυτή τιμή της συγκέντρωσης του χαλκού οφείλεται στη μεγάλη τάση που παρουσιάζει να προσροφάται από τα οργανικά και ανόργανα κolloειδή. Όταν τα επίπεδα συγκέντρωσης του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνονται από 1.5 μέχρι 4.5 mg Cu L^{-1} τότε παρατηρούνται τοξικά συμπτώματα στις ρίζες των φυτών και καταστρέφουν αυτές. Αν και ο χαλκός είναι ένα από τα λιγότερο ευκίνητα βαρέα μέταλλα, παρόλα αυτά βρίσκεται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στο εδαφικό διάλυμα σε κάθε τύπο εδάφους.

Οι μηχανισμοί προσρόφησης του χαλκού έχουν μελετηθεί από πλήθος επιστημόνων και μεγάλος αριθμός επιστημονικών άρθρων έχει ανακοινωθεί που πραγματεύονται τόσο τη χημική, όσο και τη φυσική συμπεριφορά του χαλκού στα διάφορα είδη εδαφών (McBride, 1981; James και Barrow, 1981; Kitagishi και Yamane, 1981).

Τα ορυκτά του εδάφους έχουν τη δυνατότητα να προσροφούν ιόντα χαλκού από υδατικά διαλύματα, ανάλογα με το ηλεκτρικό φορτίο που διαθέτουν. Διαπιστώνεται ότι η διαλυτότητα τόσο των κατιονικών όσο και των ανιονικών μορφών του χαλκού ελαττώνεται σε τιμές pH από 7 μέχρι 8. Έχει παρατηρηθεί ότι τα προϊόντα υδρόλυσης του χαλκού, δηλαδή τα ιόντα CuOH^+ και $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2-}$ παρουσιάζονται σε pH μικρότερο της τιμής 7 ($\text{PH} < 7$), ενώ σε τιμή pH μεγαλύτερη του 8 ($\text{PH} > 8$), υπερτερούν τα ανιονικά υδροξυ-σύμπλοκα του χαλκού: $\text{Cu}(\text{OH})_3^{-1}$ και $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$. Το είδος αυτό της προσρόφησης που ελέγχεται από την τιμή του pH του εδάφους εμφανίζεται κυρίως σε περιπτώσεις όπου τα ορυκτά του εδάφους παρουσιάζουν μεταβλητό φορτίο (James και Barrow, 1981). Οι ερευνητές Bodek et al., (1988), υποστηρίζουν ότι δύο είναι οι μορφές με τις οποίες ο χαλκός απορροφάται από τα εδάφη, Cu^{2+} και CuOH^+ . Η μορφή ωστόσο που επικρατεί είναι η CuOH^+ .

Ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ του χαλκού και της οργανικής ουσίας του εδάφους είναι η σπουδαιότερη διεργασία που συμβαίνει στο έδαφος. Μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων έχει την ικανότητα να δημιουργούν τόσο ευδιάλυτα,

όσο και αδιάλυτα σύμπλοκα, κυρίως με τα ιόντα του δισθενούς χαλκού. Επομένως, η διαλυτότητα του χαλκού στο έδαφος καθορίζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία του εδάφους (Randle και Harymann, 1995).

Η βιοδιαθεσιμότητα του χαλκού εξαρτάται επίσης από το μοριακό βάρος των συμπλόκων του με την οργανική ουσία. Οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους ελευθερώνονται κατά την αποσύνθεση φυτικών και ζωικών ιστών και συχνά βρίσκονται σε υψηλά ποσοστά στην ιλύ των βιολογικών καθαρισμών που προστίθεται ως βελτιωτικό στα εδάφη.

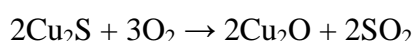
4.6. ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

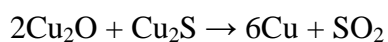
Είναι μέταλλο με χαρακτηριστικό χρώμα (ερυθρό του χαλκού) και χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Είναι επίσης μαλακός (σκληρότητα 2.5-3 στην Κλίμακα Mohs δύστηκτος (σ.τήξεως 1084,6° C, σημείο βρασμού 2562° C), ιδιαίτερα ελατός και όλκιμος, πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Λόγω της ιδιότητάς του όταν είναι τηγμένος να απορροφά ατμοσφαιρικό αέρα, τον οποίο αποβάλλει ψυχόμενος, δεν μπορούν να κατασκευασθούν χυτά αντικείμενα από χαλκό. Δεν εμφανίζει σχιστότητα, ενώ έχει ανώμαλη θραύση. Είναι τελείως αδιαφανής, ακόμη και σε λεπτά ελάσματα. Δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες. Σε επαφή με άλλα μέταλλα εμφανίζει διαφορά δυναμικού (φαινόμενο Galvani).

Ο χαλκός εμφανίζει δύο αριθμούς οξείδωσης (+1 και +2). Δεν είναι ιδιαίτερα δραστικό μέταλλο γι' αυτό και δεν αντιδρά εύκολα με άλλα στοιχεία και δεν χρησιμοποιείται ευρέως ως αναγωγικό. Στον ατμοσφαιρικό αέρα καλύπτεται αρχικά από οξειδίό του, το οποίο, με το διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε ανθρακικό χαλκό, προσδίνοντάς του πρασινωπό χρώμα. Αντιδρά με οξυγόνο, θείο και αλογόνα προς τις αντίστοιχες ενώσεις. Δεν προσβάλλεται από αραιά οξέα ούτε από πυκνό θειικό οξύ, προσβάλλεται από το νιτρικό οξύ (HNO₃).

4.7. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

Συνήθως παρασκευάζεται με ψύξη μεταλλεύματος θειούχου χαλκού, οπότε παράγεται οξειδίό του χαλκού, το οποίο αντιδρά με τον θειούχο και δίνει καθαρό χαλκό:





Ο παραγόμενος χαλκός δεν έχει μεγάλο βαθμό καθαρότητας. Γι' αυτό υφίσταται ηλεκτρόλυση, οπότε η καθαρότητα φθάνει το 99,9%, ενώ στο ηλεκτρόδιο επικάθονται σίδηρος και άργυρος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΤΟ ΝΙΚΕΛΙΟ (ΝΙ)



5.1 ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ

Στο φλοιό της γης η μέση συγκέντρωση του Νι ανέρχεται σε 75 mg Ni kg^{-1} πετρώματος. Το νικέλιο είναι το 24ο αφθονότερο στοιχείο, είναι δύο φορές αφθονότερο από τον Cu.

Σημαντικές πηγές Νι είναι τα νικελιο-πυριτικά άλατα, ιδιαίτερα το ένυδρο πυριτικό άλας μαγνησίου. Άλλη μια ομάδα ορυκτών που περιέχουν νικέλιο είναι οι λατερίτες που διαμορφώνονται μετά από παρατεταμένη αποσάθρωση του του υπερβασικού περιδοτίτη. Η αποσάθρωση του αρχικού πετρώματος αφήνει ένα πυκνό υπόλλειμα Νι και το πυρίτιο, από τα οποία διαμορφώνονται τα ορυκτά των πυριτικών αλάτων. Τα περισσότερα από τα σημαντικά πετρώματα είναι σουλφίδια του Νι και εξάγονται στα βαθιά ορυχεία. Τα οξείδια του Νι είναι λατερικά και εξάγονται με υπαίθριες τεχνικές.

Πετρώματα όπως ο περιδοτίτης, ο δουνίτης και ο πυρόξενος περιέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό του Νι και ακολουθούν τα βασικά πετρώματα (γάββρος και βασάλτης) και κατόπιν τα ενδιάμεσα πετρώματα.

5.2. ΝΙΚΕΛΙΟ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ ΚΑΙ ΣΤΑ ΜΗΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Η μέση συγκέντρωση Ni παγκοσμίως στα εδάφη είναι περίπου 20 mg Ni Kg⁻¹ ξηρού εδάφους. Η τιμή αυτή είναι δυνατόν να μεταβληθεί σημαντικά με τον τύπο του εδάφους. Η περιεκτικότητα του Ni στο έδαφος εξαρτάται πολύ από την φύση του μητρικού υλικού. Εδάφη που περιέχουν σερπεντίνη είναι δυνατόν να περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις Ni και αυτό να έχει ως αποτέλεσμα την μη ικανοποιητική ανάπτυξη των φυτών (Brookes, 1987).

Έχει διαπιστωθεί ότι τα βαριά πηλώδη, αμμώδη και τυρφώδη εδάφη περιέχουν μικρή ποσότητα από τα μεσαία ποσοστά αυτού του μετάλλου, ενώ τα πλούσια σε άργιλλο εδάφη να μεγαλύτερη ποσότητα από τις μεσαίες συγκεντρώσεις.

Τέλος, σε μερικά εδάφη το Ni μπορεί να συσσωρευτεί στον B ορίζοντα ως μικτά οξείδια, ενώ σε άλλα το Ni μπορεί να σταθεροποιηθεί στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους με την μορφή οργανομεταλλικών συμπλόκων.

5.3. ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Τα φωσφορικά λιπάσματα συνήθως περιέχουν 30 mg Ni kg⁻¹ λιπάσματος αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις τα λιπάσματα αυτά μπορούν να περιέχουν 1000 mg Ni kg⁻¹ λιπάσματος ή και περισσότερο (Boyle και Robinson, 1988). Τούτο σημαίνει ότι η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων δεν φαίνεται να εγκυμονεί κινδύνους για τον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας. Τα ζωικά απεκρίματα περιέχουν λιγότερο Ni, ενώ στα φυτοφάρμακα δεν χρησιμοποιείται καθόλου (Caper et al., 1978). Μεγαλύτερη συγκέντρωση Ni από ότι στο έδαφος βρίσκεται σε ορισμένα φωσφορικά άλατα, ασβεστόλιθους και λιπάσματα επιβεβαιώνοντας την ακινδυνότητα στην ρύπανση τω εδαφών.

5.4. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

Η μεγαλύτερη ανθρωπογενής πηγή του Ni είναι η καύση των καυσίμων και των υπολειμμάτων πετρελαίων (Schmidt και Andren, 1980). Οι συγκεντρώσεις νικελίου από την καύση του πετρελαίου κυμαίνεται από 500 μέχρι 10000 mg L⁻¹ (Frey και Corn, 1967). Το πετρέλαιο περιέχει περισσότερο Ni από άνθρακα.

Οι μεγάλες φυσικές πηγές του Ni στην ατμόσφαιρα είναι: η ηφαιστειακή δραστηριότητα, οι δασικές πυρκαγιές, η μετεωρική σκόνη και τα μόρια θάλασσας. Οι

φυσικές πηγές είναι σημαντικές για το νικέλιο, αλλά περισσότερο από το 80% των εκπομπών του Ni είναι ανθρωπογενούς προέλευσης.

5.5. ΙΛΥΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

Τα μέταλλα από τις φυσικές, οικιακές και βιομηχανικές πηγές συγκεντρώνονται στο οργανικό υπόλειμμα στις εργασίες επεξεργασίας λυμάτων. Σε πειράματα που χρησιμοποιήθηκε ενεργοποιημένη ίλύς, περίπου 92-100% του Ni απομακρύνθηκε, κυρίως με καθίζηση (Μήτσιος, 2004). Τουλάχιστον 70 % της συνολικής εισροής Ni προέρχονταν από τις βιομηχανίες επιμεταλλώσεων με ηλεκτρόλυση.

Το νικέλιο βρίσκεται σε πολλά οικιακά προϊόντα καθαρισμού, π.χ. σαπούνι, κονιοποιημένα απορρυπαντικά, και κονιοποιημένη χλωρίνη.

Η σε βάθος ρύπανση των εδαφών με Ni, εξαρτάται από το βάθος ενσωμάτωσης της ίλύος του βιολογικού καθαρισμού ή από την παρουσία ρωγμών ή καναλιών στο έδαφος κατά την διάρκεια της εφαρμογής της υγρής ίλύος (McGrath, 1987; Davis et al., 1988, Baxter et al., 1983).

5.6. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Η χημεία του Ni στο έδαφος είναι απλή και βασίζεται στο δισθενές μεταλλικό ιόν (Ni^{2+}). Η διαλυτότητα των υδροξειδίων του Ni, μαζί με άλλα σιδηρόφιλα στοιχεία, σε διαφορετικές τιμές του pH δίνει κάποια ένδειξη της σχετικής κινητικότητας αυτών των σχηματισμών στα εδάφη. Σε χαμηλότερες τιμές του pH το Ni είναι περισσότερο διαλυτό.

Βάσει των προτύπων της θερμοδυναμικής σταθερότητας, το Ni με τη μορφή (NiFe_2O_4) είναι η πιθανότερη στερεά φάση που μπορεί να κατακρημνιστεί στα εδάφη (Sadiq και Enfield, 1984). Όταν το εδαφικό περιβάλλον είναι όξινο και αναγωγικό, τα σουλφίδια του Ni είναι πιθανό να επηρεάσουν τη συγκέντρωση του Ni στο εδαφικό διάλυμα. Τα υδροξύ-σύμπλοκα $\text{Ni}(\text{OH})^+$ και τα ιόντα Ni^{2+} είναι οι πλέον πιθανές σημαντικές μορφές στο εδαφικό διάλυμα σε τιμές pH >8, ενώ στα όξινα εδάφη το Ni^{2+} , το NiSO_4^0 και το NiHPO_4 είναι σημαντικά αν και οι σχετικές αναλογίες θα εξαρτώνται από τα επίπεδα των SO_4^{2-} και PO_4^{3-} ιόντων.

5.7. ΚΡΑΜΑΤΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Τα κράματα του Νικελίου είναι πολυάριθμα, αν και δεν κατασκευάζονται σε μεγάλες ποσότητες, λόγω των ειδικών τους χρήσεων. Καθένα από αυτά βρίσκει ευρεία εφαρμογή λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που εμφανίζει. Πολλά απ' αυτά περιέχουν μικρές ποσότητες πυριτίου, μαγγανίου, άνθρακος και θείου. Το όνομα των περισσοτέρων προέρχεται από τα στοιχεία που τα συγκροτούν. Σημαντικότερα κράματα του Νικελίου είναι:

- **Χρωμονικέλιο** (Ni+Cr)
- **Ινκονέλ** (Ni+Fe+Cr). Ανθεκτικό στη θερμότητα και διάβρωση, χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις γαλακτοκομίας.
- **Περμαλλόν** (Ni+Fe)
- **Nichrome** (Ni+Fe+Cr) διάφορο του "ινκονέλ". Χρησιμοποιείται στα σύρματα αντιστάσεων.
- **Χαστελλόν** (Ni+Fe+Mo). Ανθεκτικό στα οξέα.
- **Χιμπερνίκ** (Ni+Fe), διάφορο του "περμαλλόν".
- **Κονσταντάν** (Ni+Cu). Εμφανίζει σταθερή αντίσταση στο ηλεκτρικό ρεύμα σε όλες τις θερμοκρασίες.
- **Ινβάρ** (Ni+Fe), διάφορο των "περμαλλόν" και "χιμπερνίκ". Έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής και χρησιμοποιείται στα πρότυπα μέτρων και σταθμών ως και στους διμεταλλικούς θερμοστάτες.
- **Έλινβαρ** . Χρησιμοποιείται στη κατασκευή ελατηρίων ρολογιών και οργάνων ακριβείας.
- **Θερμοανθεκτικό Ni** (Ni+Fe+Cr), διάφορο των "Ινκονέλ" και "Nichrome".
- **Alnico** (Al+Ni+Co) κράμα για κατασκευή οπλισμού ηλεκτρομαγνητών
- **Χαλκονικέλιο** (Ni+Cu), διάφορο του "Κονσταντάν" και τέλος το
- **Νικέλιο κερμάτων** ή "νικέλινα κέρματα" (Ni+Cu).

Άλλα κράματα του νικελίου είναι ο νικελιούχος ορείχαλκος και ο αλπακάς ή νεάργυρος. Επίσης, κράμα νικελίου και αργύρου χρησιμοποιείται για επιμετάλλωση, η οποία δίνει επικαλύμματα ανώτερα του αργύρου. Το κράμα "μονέλ" λαμβάνεται

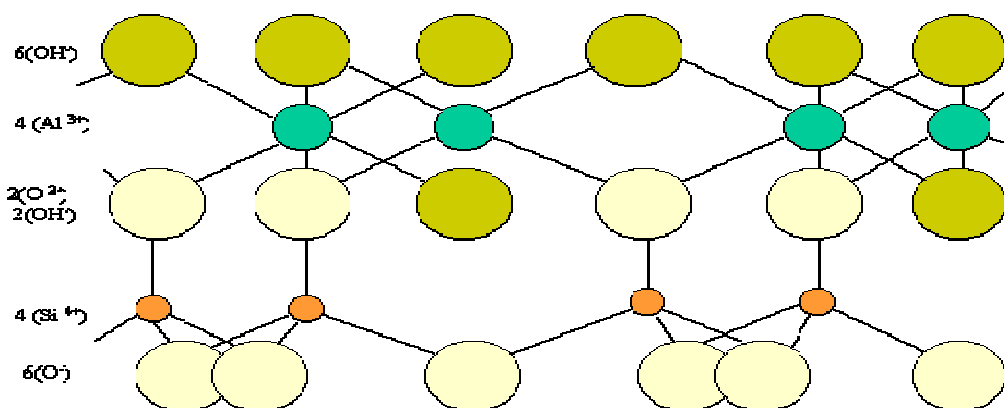
5.8. ΕΝΩΣΕΙΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Στις ενώσεις του το νικέλιο παρουσιάζεται κυρίως ως δισθενές και πολύ σπάνια ως τετρασθενές. Όλα τα απλά άλατα του Ni καθώς και τα υδατικά διαλύματα

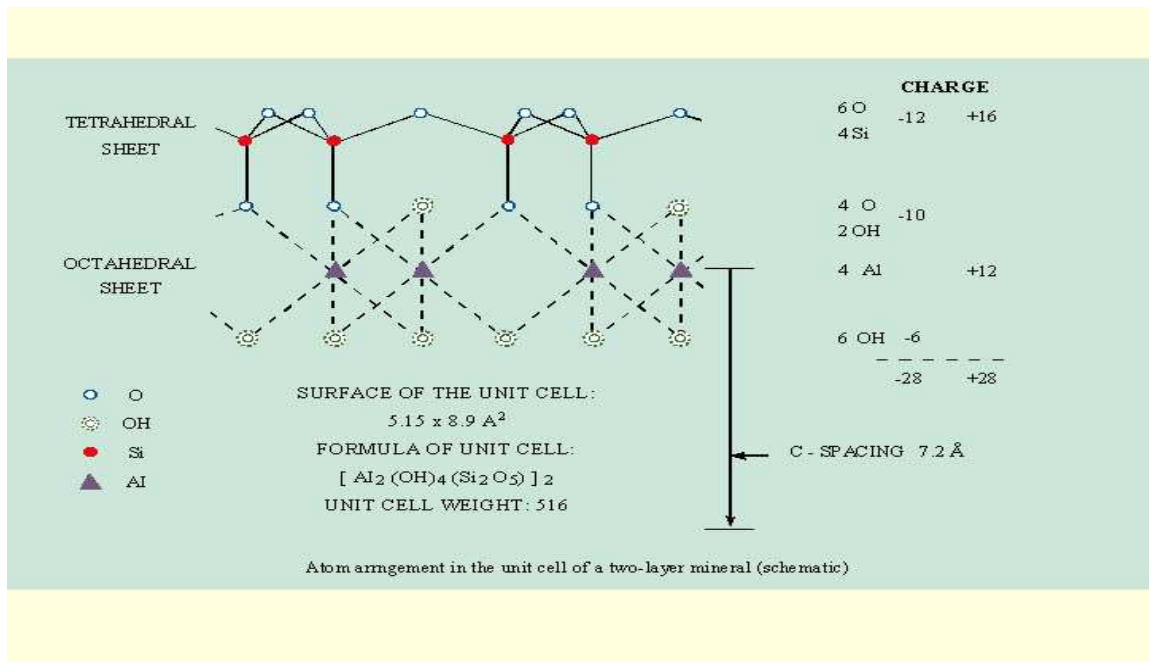
αυτών είναι ανοικτοπράσινα. Τα άνυδρα άλατα συνήθως έχουν άλλο χρώμα. Επίσης, όλα τα άλατα του στοιχείου αυτού σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις. Σπουδαιότερες αυτών είναι:

- το Οξειδίο του νικελίου,
- το Υδροξείδιο του νικελίου,
- τα Ανώτερα νικελιοξειδία,
- το Θειούχο νικέλιο,
- το Νικελιοκαρβονύλιο,
- το Χλωριούχο νικέλιο,
- το Νιτρικό νικέλιο
- το Θεϊκό νικέλιο και
- τα Αμωνιακά άλατα νικελίου.

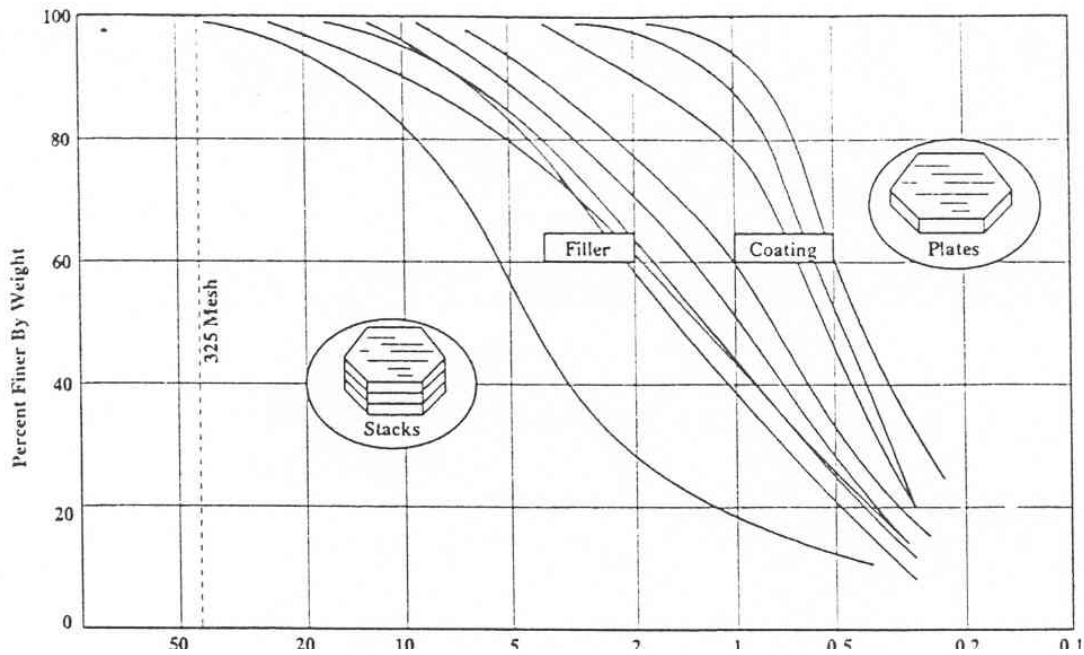
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ



Αργιλικό ορυκτό από την ομάδα των ένυδρων αργιλοπυριτικών. Η χημική του σύσταση είναι $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ και περιέχει 39,5% Al_2O_3 , 46,5% SiO_2 και 14% H_2O . Όταν ο καολινίτης περιέχει Fe ή Mn, τότε παίρνει μια ελαφρά κίτρινη ή φαιά απόχρωση. Εκτός από το ορυκτό καολινίτη, στους καολίνες είναι δυνατόν να συνυπάρχουν και άλλα ορυκτά, όπως χαλαζίας, μαρμαρυγίας, άστριοι (κύρια ορθόκλαστο), όπως επίσης και λίγος ιλλίτης και μοντμοριλλονίτης. Ο καολινίτης σχηματίζει γερές μάζες, στις οποίες με μεγάλη μεγέθυνση με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι δυνατό να διακρίνουμε μικρούς εξαγωνικούς κρυστάλλους. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα. Η κρυσταλλική δομή του ορυκτού βασίζεται σε συνεχή φύλλα τετραέδρων SiO_4 , τα οποία έχουν τρία κοινά οξυγόνα και συνδέονται ανά ζεύγη με τις ελεύθερες κορυφές του κρυσταλλικού πλέγματος με αργίλιο και υδροξείδιο. Τα φύλλα αυτά συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς που καθορίζουν και τον τέλειο σχισμό του καολινίτη καθώς και τη δυνατότητα της διάφορης τοποθέτησης του ενός φύλλου πάνω στο άλλο. Αυτό, στη συνέχεια, οδηγεί σε μια κάποια αλλαγή στη συμμετρία της όλης κρυσταλλικής δομής. Ο καολινίτης έχει σκληρότητα 1 στην κλίμακα Mohs και πυκνότητα 2.540-2.600 Kg/m^3 . Είναι λιπαρός στην αφή. Κατά τη θέρμανση στους 500-600 °C χάνει νερό και στους 1.000-1.200 °C αποσυντίθεται εκλύοντας θερμότητα και σχηματίζοντας, καταρχήν σιλλιμανίτη και κατόπιν μουλλίτη. Η μετατροπή αυτή αποτελεί τη βάση της παραγωγής κεραμικών. Συστατικό πολλών αργίλων, ο καολινίτης σχηματίζεται κατά την αποσάθρωση και υδροθερμική μετατροπή των αστριούχων πετρωμάτων.



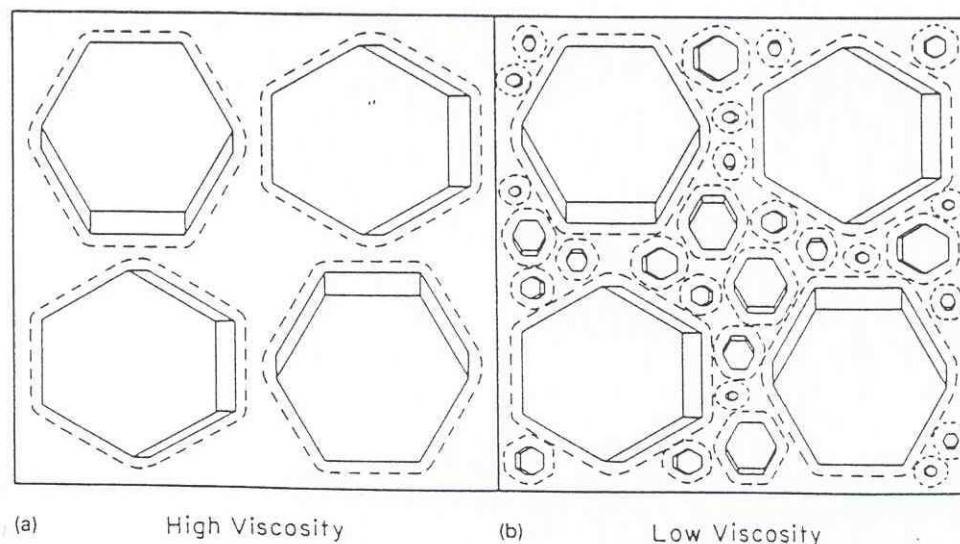
Σχήμα 6.1. Κρυσταλλικό πλέγμα του καολινίτη.



Σχήμα 6.2. Χρήσεις καολινών σε σχέση με την κοκκομετρική τους διασπορά

Ιδιαίτερη σημασία για τις διάφορες χρήσεις του καολινίτη έχει η κοκκομετρική του διαβάθμιση, η οποία αποδίδεται με αντίστοιχες κοκκομετρικές καμπύλες. Η μορφή και η θέση των καμπυλών αυτών, δίνει χρήσιμες πληροφορίες για τις δυνατές χρήσεις του καολινίτη, όπως και για την ποιότητά του και κατά συνέπεια και για την

τιμή του τελικού προϊόντος (σχ. 6.1). Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.1, ο περισσότερο χοντρόκοκκος καολίνης χρησιμοποιείται ως πληρωτικό (filler), ενώ απαιτείται καολίνης με λεπτότερη κοκκομετρία, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως υλικό επικάλυψης (coating).



Σχήμα 6.3. Σχέση μεταξύ κοκκομετρικής διασποράς του καολινη και ιξώδους.

Η κοκκομετρική διασπορά της πρώτης ύλης, έχει άμεση σχέση με το ιξώδες των αιωρημάτων του καολίνη. Στο σχήμα 6.3, δίνεται παραστατική παρουσίαση της διασποράς της πρώτης ύλης (α. μεγαλύτερη διασπορά, β. μικρότερη διασπορά), σε σχέση με το ιξώδες και φαίνεται ότι, όσο μεγαλύτερη είναι η διασπορά του υλικού, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ιξώδες του. Σύμφωνα με τις διεθνείς προδιαγραφές ο καολίνης που χρησιμοποιείται για λεπτά κεραμικά (fine ceramics), πρέπει να περιέχει $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) < 1.6\%$ και να είναι λεπτόκοκκος. (Το κλάσμα με διάμετρο κόκκων $d > 63\ \mu\text{m}$, θα πρέπει να είναι $< 2\%$).

Ο καολίνης που χρησιμοποιείται για την κατασκευή κεραμικών που ψήνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, θα πρέπει να περιέχει όσο το δυνατόν μικρότερο ποσοστό εύτηκτων συστατικών ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) και όσο το δυνατόν υψηλότερο ποσοστό Al_2O_3 .

Η παρουσία στην πρώτη ύλη των οξειδίων Fe_2O_3 , FeO και TiO_2 θεωρείται επιβλαβής, ιδιαίτερα όταν αυτή πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή ειδών πορσελάνης, γιατί προκαλούν, τοπικά, έγχρωμες κηλίδες στο κεραμικό.

Από άποψη τεχνολογικών ιδιοτήτων οι καολίνες διακρίνονται σε “πλαστικούς” και σε “ισχνούς”.

Οι καλής ποιότητας πλαστικοί καολίνες είναι κατάλληλοι για την παρασκευή πορσελάνης. Μεγάλα κοιτάσματα αυτού του τύπου απαντούν στην περιοχή Kauling της Κίνας, στο Karlsbad της Τσεχοσλοβακίας, στην Κορνουάλλη της Αγγλίας κ.λ.π. Οι ισχυροί καολίνες περιέχουν μικρές ποσότητες λεπτογαιωδών συστατικών και χρησιμοποιούνται στην κεραμική και για την παρασκευή πυρίμαχων πλίνθων. Όταν οι ισχυροί καολίνες είναι φτωχοί σε Fe, χρησιμοποιούνται στη χαρτοβιομηχανία. Στον πίνακα. 6.1, δίνεται η σύσταση και οι ιδιότητες ορισμένων καολινών, ανάλογα με τη χρήση τους.

	πληρωτικό (filler)	υλικό επικάλυψης (coating)	κεραμικά (ceramics)
ορυκτολ. σύσταση	%	%	%
καολινίτης	90-95	93-99	-
μαρμαρυγίας	5-10	7-10	-
άλλες προσμίξεις	ίχνη	ίχνη	-
χημική σύσταση			
SiO ₂	46-48	45-47	48-49
Al ₂ O ₃	37-38	37-38	36.1-37
Fe ₂ O ₃	0.5-1.0	0.5-1.0	0.6-1.0
TiO ₂	0.004-1.5	0.5-1.3	0.02-0.10
A.Π.	2.3-13.7	13.9-14.3	11.2-12.5
κοκκομ. σύσταση			
υλικό < 2 μm	60-80	89-92	40-70
υλικό <10 μm	85-97	100	80-96
υλικό <53 μm	3-15	-	100
φυσικές ιδιότητες			
brightness	82-85	90-92	75-90
Viscosity (CPS)	-	74	
modulus of rupture 110 °C (Kgr/cm ²)	-		10-31

Πίνακας. 6.1. Η σύσταση και οι ιδιότητες ορισμένων καολινών

και αποτελούν σημαντικό τομέα του ορυκτού πλούτου της χώρας. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα απαντούν:

1) Μήλος. Ο καολίνης εμφανίζεται σε πολλές περιοχές, δίχως να είναι σε όλες εκμεταλλεύσιμος, δεδομένου ότι, ούτε η ποιότητά του είναι πάντοτε καλή, ούτε τα αποθέματα του αξιόλογα. Τόσο η ποιότητα όσο και τα αποθέματα εξαρτώνται, συνήθως, από τοπικούς παράγοντες και κύρια από το αρχικό πέτρωμα από το οποίο προέκυψαν τα κοιτάσματα, όπως και από την έκταση της εξαλλοίωσης. Τα κοιτάσματα “Κάλαμου” και “Παλιόχωρας” απαντούν μέσα σε ανδেসίτες και ανέρχονται σε μερικές χιλιάδες τόνους, καλής ποιότητας καολίνη [SiO_2 : 45,0%, Al_2O_3 : 39,7%, TiO_2 : 0,55 %, Fe_2O_3 : 0,05%]. Τα κοιτάσματα του όρμου “Έμποριό” απαντούν σε ανδেসιτικές και λιπαριτικές λάβες και ανέρχονται σε εκατοντάδες χιλιάδες τόνους. Κοιτάσματα καολίνη απαντούν και στο όρος “Χάλακα” και στις θέσεις “Κόνταρος” και “Τρία Πηγάδια” της βόρειας Μήλου.

2) Μυτιλήνη. Στο βόρειο τμήμα της Μυτιλήνης, κοντά στο χωριό “Πέτρα” συναντώνται κοιτάσματα καολίνη, μέσα σε δακτιτικά πετρώματα και τόφρους, των οποίων τα αποθέματα ανέρχονται σε μερικούς χιλιάδες tn. Τα κοιτάσματα έχουν ακανόνιστη μορφή και δημιουργήθηκαν από μετεκρηξιγενή υδροθερμική δραστηριότητα. Στο χωριό “Μεσότοπος”, μέσα στο ίδιο περιβάλλον και με τις ίδιες συνθήκες γένεσης συναντάται μικρό κοίτασμα καολίνη. Τα κοιτάσματα καολίνη τόσο στην “Πέτρα” όσο και στο “Μεσότοπο” μπορούν να θεωρηθούν υψηλής ποιότητας, δεδομένου ότι έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε καολινίτη (>65%), σε Al_2O_3 (>30%), και μικρή σε Fe_2O_3 .

6.2. ΕΝΕΡΓΕΣ ΟΜΑΔΕΣ

Ο καολινίτης έχει 5 τύπους ενεργών ομάδων.

- 1) Διτριγωνικές πυριτικές κοιλότητες στο μέτωπο των τετραεδρικών στρώσεων (basal face)
- 2) Ομάδες Αργιλίου στο μέτωπο των οκταεδρικών στρώσεων
- 3) Ομάδες Πυριτίου στις άκρες των στρώσεων
- 4) Ομάδες Αργιλίου στις άκρες των στρώσεων
- 5) Ομάδες Lewis-οξέων στις άκρες (Sposito, 1984; Sparks, 1995)

Τα οξυγόνα των ομάδων αργιλίου είναι συνδεδεμένα με δύο ΑΙ και έτσι θεωρούνται ανενεργά. Ο βαθμός ισόμορφης αντικατάστασης στον καολινίτη είναι πάρα πολύ μικρός 0.01 ιόν ανά μονάδα κυψελίδας (Ion per unit cell).

Το μικρό μόνιμο φορτίο καθιστά τις διτριγωνικές κοιλότητες κατά μήκος της τετραεδρικής πλευράς των στρώσεων ανενεργές. Οι βασικές ενεργές θέσεις είναι των ομάδων πυριτίου και αργιλίου καθώς και των Lewis-οξέων θέσεων που βρίσκονται στις άκρες των στρώσεων. Και οι τρεις ενεργές ομάδες είναι πρωτονιοδότες και μόνο οι ομάδες αργιλίου παρουσιάζουν αμφοτερική δράση, γεγονός που συμφωνεί με την παρατήρηση του Friapat (1964), ο οποίος διαπιστώνει ότι οι θέσεις δότες πρωτονίων είναι περισσότερες από τις θέσεις δέκτες πρωτονίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ALFISOLS

Είναι εδάφη σε προχωρημένο στάδιο εδαφογένεσης, στα οποία έχουν συντελεσθεί οι εδαφογενετικές διεργασίες. Χαρακτηριστικό τους είναι η παρουσία αργιλικού ορίζοντα. Ειδικότερα, σύμφωνα με το Soil Taxonomy, Alfisols είναι τα εδάφη τα οποία έχουν ωχρό επίπεδο, αργιλικό ορίζοντα και μέτριο έως υψηλό εμπλουτισμό σε βάσεις. Τα alfisols μπορεί να έχουν ορίζοντα fragipan, duripan, νατρικό, πετροκαλσικό, πλινθίτη ή άλλα χαρακτηριστικά, τα οποία χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ομάδων μέσα στην τάξη. Πολύ λίγα alfisols έχουν ουμβρικό επίπεδο. Τα alfisols είναι η τάξη των εδαφών που απαντούν σε περιοχές με ημίξηρα έως υγρά κλίματα, έχουν ανοιχτόχρωμες επιφάνειες και υπεδάφη μετρίως πλούσια σε βασικά κατιόντα τα οποία έχουν σχηματισθεί, τουλάχιστον εν μέρει, από την κίνηση της αργίλου από τους υπερκείμενους στους κατώτερους ορίζοντες.

Όπου το καθεστώς θερμοκρασίας του εδάφους είναι Mesic ή ψυχρότερο, τα alfisols τείνουν να σχηματίσουν μια ζώνη μεταξύ των Mollisols αφενός και των Spodosols και Inceptisols αφετέρου. Όπου το καθεστώς θερμοκρασίας του εδάφους είναι Thermic ή θερμότερο, τα alfisols τείνουν να σχηματίσουν μια ζώνη μεταξύ των aridisols αφενός και των inceptisols, ultisols και oxisols αφετέρου.

Σε περιοχές με καθεστώς θερμοκρασίας εδάφους mesic και frigid, τα alfisols σχηματίζονται κυρίως σε αποθέσεις του πλειστόκαινου. Σε θερμότερες περιοχές μπορεί να είναι σε επιφάνειες του πλειστόκαινου και σε παλαιότερες. Το καθεστώς υγρασίας εδάφους στα alfisols κατά κανόνα είναι: aquic, ustic, xeric ή udic.

Στον ελληνικό χώρο τα alfisols είναι κατά κανόνα όξινα εδάφη και βρίσκονται σε σχετικά παλιούς αλλουβιακούς αναβαθμούς, καθώς και σε πλαγιές των λόφων και

των βουνών, σε ένα υψόμετρο που κυμαίνεται από 20 μέτρα από την επιφάνεια της θάλασσας μέχρι και τα 1500 μέτρα. Τα περισσότερα alfisols στην Ελλάδα έχουν αναπτυχθεί κάτω από δασική βλάστηση δρυός σε σχετικά ξηρά έως ύφυγρα καθεστώτα εδαφικής υγρασίας. Σε πηλώδη και ιλυώδη alfisols υγρότερων περιοχών, οι ορίζοντες fragipan δεν είναι ασυνήθιστοι (Δυτική Ελλάδα). Σε ξηρότερα κλίματα, η μη ολοκληρωμένη έκπλυση αλάτων και ανθρακικών μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα συγκεντρώσεις δευτερογενών ανθρακικών, γύψου ή εμπλουτισμό με ανταλλάξιμο Na. Επειδή η διαδικασία σχηματισμού των alfisols απαιτεί χρόνο και ενέργεια, τα περισσότερα έχουν σχηματισθεί σε πλειστοκαινικές ή τριτογενείς αποθέσεις. Πολλά από τα εδάφη αυτά έχουν υποστεί έντονη διάβρωση, με αποτέλεσμα σε πολλές περιπτώσεις να εμφανίζονται στην επιφάνεια οι αργιλικοί ορίζοντες.

7.1.ΟΙ ΥΠΟΤΑΞΕΙΣ ΤΩΝ ALFISOLS

- Aqualfs
- Cryalfs
- Ustalfs
- Xeralfs
- Udalfs

Στον πίνακα που ακολουθεί περιγράφονται τα χαρακτηριστικά των δύο υπό μελέτη εδαφών μας και με βάση αυτά έγινε η ταξινόμηση τους σύμφωνα με το Soil Taxonomy.

Χαρ/κά Εδαφών	Εδαφική Τάξη	
	Typic Rhodoxaralf	Aquic Palexeralf
Άμμος(%)	37,8%	37,5%
Ψιλλός(%)	33,8%	39%
Άργιλος(%)	28,4%	23,5%
pH 1:1	5,25	5,05
ΙΑΚ(meq/100g εδάφους)	14,02	17,50
Οργανική ουσία	1,4	1,15
Οξείδια σιδήρου	0,515% διθειον. 0,01% οξαλικό	0,253% διθειον. 0,064% οξαλικό
Κυρίαρχα ορυκτά	Χαλαζίας, μοσχοβίτης, βεσθυερίνης	Χαλαζίας, μοσχοβίτης, κλινόχλωρος, μικροκλινής

Με την ταξινόμηση που έγινε καταλήξαμε ότι το κόκκινο έδαφος που έχουμε στο πειραμά μας, ανήκει καταρχήν στην τάξη των Alfisols, η υπόταξη αυτού είναι xeralf ενώ η μεγάλη ομάδα αυτού είναι Rhodoxeralf. Τα Rhodoxeralf είναι τα xeralfs, τα οποία έχουν σε όλους τους υποορίζοντες στα ανώτερα 100 εκατοστά του αργιλικού ή του ορίζοντα kandic ή σε όλο τον αργιλικό ή kandic ορίζοντα εφόσον το πάχος τους είναι <100 εκατοστά σε ποσοστό $\geq 50\%$ χρώμα με τα εξής χαρακτηριστικά:

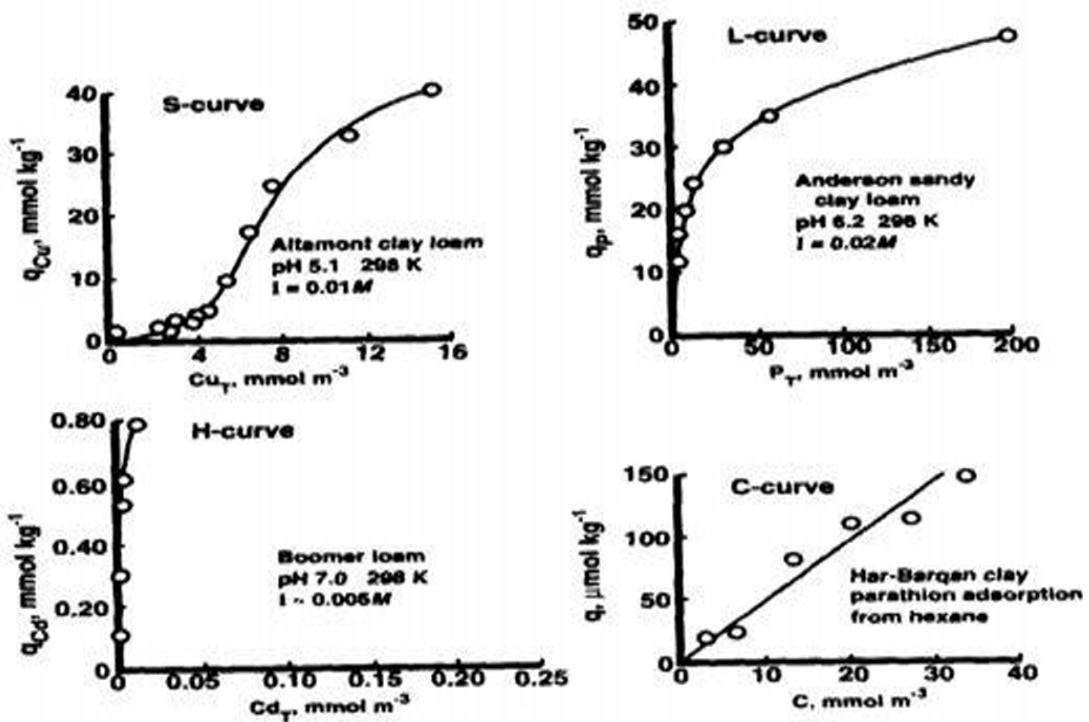
- Χροιά χρώματος 2.5YR ή πιο ερυθρή και
- Ένταση χρώματος (υγρό) 3 ή λιγότερο και
- Η ένταση χρώματος ξηρού δείγματος δεν θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη πάνω από μια μονάδα σε σχέση με την ένταση υγρού δείγματος.

Το κίτρινο χρώμα που έχουμε στο πείραμά μας ανήκει στην τάξη των Alfisols, η υπόταξη αυτού είναι xeralf, η μεγάλη ομάδα του είναι Palexeralf και η υποομάδα του Aquic Palexeralfs. Τα Aquic Palexeralfs είναι τα Palexeralfs, τα οποία έχουν σε έναν ή περισσότερους ορίζοντες μέχρι τα 75 εκατοστά από την επιφάνεια του ορυκτού εδάφους, οξειδοαναγωγικές απώλειες με καθαρότητα χρώματος ≤ 2 και έχουν επίσης aquic συνθήκες για κάποια χρονική περίοδο τα περισσότερα χρόνια (ή τεχνητή στράγγιση).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 : ΠΡΟΤΥΠΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ- ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Ο συνήθης τρόπος έκφρασης των πειραματικών δεδομένων της προσρόφησης είναι οι ισόθερμες καμπύλες, που παριστάνουν γραφικά την προσροφούμενη ποσότητα ενός ιόντος, προς την αρχική ποσότητα του ιόντος στο διάλυμα σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και pH. Η προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί με τέσσερις γενικούς τύπους καμπύλων (S, L, H, C)



Εικόνα 8.1. Οι τέσσερες γενικές κατηγορίες ισόθερων καμπυλών προσρόφησης (Sparks, 1995)

Όπως φαίνεται από το σχήμα (8.1) στην ισόθερμη τύπου-S, η κλίση εμφανίζει δυο βήματα αύξησης, ένα μικρό αρχικά το οποίο αυξάνει αργότερα με την αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος, αλλά βαθμιαία μειώνεται και καθίσταται μηδενική, καθώς οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης καλύπτονται. Τέτοιου τύπου καμπύλες υποδεικνύουν χαμηλή συγγένεια προσρόφησης μεταξύ της επιφάνειας και του ιόντος σε χαμηλές συγκεντρώσεις, η οποία αυξάνει καθώς αυξάνει η συγκέντρωση.

Η ισόθερμη τύπου —L (Langmuir), χαρακτηρίζεται από την μείωση της κλίσης καθώς η συγκέντρωση αυξάνει, διότι οι κενές διαθέσιμες θέσεις καλύπτονται. Η προσρόφηση αυτού του τύπου υποδηλώνει υψηλή προσροφητική συγγένεια σε χαμηλές συγκεντρώσεις η οποία μειώνεται καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του ιόντος στο διάλυμα.

Η ισόθερμη τύπου —H αναφέρεται σε υψηλή χημική συγγένεια μεταξύ προσροφούμενου και προσροφούντος σώματος και σχηματίζονται συμπλόκα εσωτερικής επιφάνειας.

Ο τύπος -C είναι δηλωτικός της έλλειψης ειδικού δεσμού μεταξύ προσροφούμενου και προσροφούντος σώματος και αναφέρεται στην κατανομή των μορίων του προσροφούμενου σώματος στην δι-επιφάνεια στερεού-υγρού.

Τέτοιες ισόθερμες αποτελούν περιγραφές μακροσκοπικών δεδομένων και δεν υπεισέρχονται στον μηχανισμό της αντίδρασης. Για παράδειγμα, πολλοί ερευνητές

περιγράφοντας τα δεδομένα της προσρόφησης με την ισόθερμη τύπου —L, πρότειναν ότι η κλίση στις χαμηλές συγκεντρώσεις θα μπορούσε να αντιπροσωπεύει την προσρόφηση και η κλίση που παρατηρείται στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις θα μπορούσε να αντιπροσωπεύει την κατακρήμνιση. Βέβαια, η εκτίμηση αυτή είναι εσφαλμένη, αφού προσρόφηση και κατακρήμνιση μπορούν να λάβουν χώρα ταυτόχρονα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΕΜΠΕΙΡΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

9.1. Η ΕΞΙΣΩΣΗ FREUNDLICH

Η εξίσωση Freundlich είναι ίσως η πιο απλή εξίσωση που υπολογίζει την ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας και έχει την μορφή: $S = K \cdot C^b$ (9.1)

S = η προσροφούμενη ποσότητα (μg/g) C = η συγκέντρωση του προσροφούμενου ιόντος ($K \cdot 10^3$ ο συντελεστής κατανομής (cm³/g) b = παράμετρος χωρίς διαστάσεις που τυπικά έχει τιμή $b < 1$. Για την οριακή τιμή $b=1$ η εξίσωση καθίσταται ευθεία με κλίση K . Ένα από τα μεγάλα μειονεκτήματα της εξίσωσης είναι ότι δεν προβλέπει μέγιστη προσρόφηση, ενώ συχνά χρησιμοποιείται η λογαριθμική ευθεία: $\log S = \log K + b \log C$ (9.2)

Αυτή η ευθεία παρουσιάζει απόσταση $\log K$ και κλίση b .

Πολλές φορές χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι K and b , προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για τον μηχανισμό της προσρόφησης, και οι διάφορες κλίσεις των Freundlich ισόθερμων ερμηνεύθηκαν ως ενδείξεις για την ύπαρξη διαφορετικών θέσεων προσρόφησης. Ωστόσο ο Selim (1992) ισχυρίζεται ότι η εξίσωση δεν δίνει καμία πληροφορία για την ακριβή διαδικασία προσρόφησης, καθώς είναι ικανή να δίδει καλές προσεγγίσεις, ανεξάρτητα από τον ακριβή μηχανισμό προσρόφησης. Συχνά πολύπλοκοι μηχανισμοί συγκράτησης, μπορούν τουλάχιστον μερικώς να περιγραφούν αρκετά καλά από την εξίσωση του Freundlich.

9.2. Η ΕΞΙΣΩΣΗ LANGMUIR

Για την περιγραφή της προσρόφησης χρησιμοποιείται ευρύτατα εδώ και πολύ καιρό η εξίσωση του Langmuir. Το βασικό της πλεονέκτημα σε σχέση με την

εξίσωση του Freundlich είναι ότι προϋποθέτει παράμετρο μέγιστης προσρόφησης, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως μέτρο των διαθεσίμων για προσρόφηση θέσεων. Επιπλέον θεωρεί την επιφάνεια προσρόφησης επίπεδη, με θέσεις που παρουσιάζουν την ίδια ενέργεια προσρόφησης και που μπορούν να συγκρατούν ένα μόριο ιόντος, επιτρέποντας στρωματική κάλυψη της επιφάνειας η οποία αντιστοιχεί και στη μέγιστη προσρόφηση. Η εξίσωση έχει την μορφή: $S/S_{\text{max}} = \omega C^{\alpha}$ (9.3).

Όπου ω : σταθερά που σχετίζεται με την ισχύ της προσρόφησης ($\text{cm}^3/\mu\text{mol}^{\alpha}$), S_{max} : μέγιστη προσρόφηση ($\mu\text{g/g}$), C : — συγκέντρωση προσροφούμενου ιόντος ($\mu\text{g}/\text{ml}$), S : ποσότητα προσροφηθέντος ιόντος ($\mu\text{g/g}$)

Ο Sposito (1984) ονομάζει την καμπύλη Langmuir ως — L — καμπύλη, ενώ διάφοροι συγγραφείς παρουσιάζουν την καμπύλη ως συρραφή πολλών ευθύγραμμων τμημάτων, υπονοώντας διαφορετικές θέσεις προσρόφησης. Άλλοι ερευνητές θεωρούν ότι η απόκλιση από την —L— καμπύλη (curve), υπονοεί επιφανειακή κατακρήμνιση. Ωστόσο οι Veith and Sposito (1977) περιγράφουν εξίσου καλά προσρόφηση και κατακρήμνιση.

Ο Holford και οι συνεργάτες του (1974), για να περιγράψουν την προσρόφηση σε μια επιφάνεια όπου εμφανίζονται δυο ειδών θέσεις με διαφορετική ικανότητα δέσμευσης, τροποποίησαν την εξίσωση του Langmuir δίνοντάς της την μορφή: $S/S_{\text{max}} = \frac{FC\omega}{1+C\omega} + \frac{(1-F)C\alpha}{1+C\alpha}$ (9.4). Όπου F : το κλάσμα των 1 τύπου θέσεων ω και $\alpha = 2$ = συντελεστές συνδεόμενοι με τις θέσεις 1 και 2.

Η παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιήθηκε να περιγράψει την προσρόφηση σε εδάφη με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες και ορυκτολογική σύσταση. Η συμφωνία της εξίσωσης με τα πειραματικά δεδομένα ωστόσο, δεν αποδεικνύει την ύπαρξη πολλαπλών θέσεων με διαφορετική συγγένεια. Ο Schmidt και ο Sticher, (1986) διαπιστώνοντας την αδυναμία της εξίσωσης να περιγράψει σιγμοειδείς καμπύλες εισάγει τον σιγμοειδή συντελεστή σ για να ερμηνεύσει ικανοποιητικά την προσρόφηση σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Έτσι η σιγμοειδής εξίσωση Langmuir έχει την μορφή:

$$S/S_{\text{max}} = \frac{FC\omega}{1+C\omega} + \frac{(1-F)C\alpha}{1+C\alpha} + \frac{\sigma C}{1+\sigma C} \quad (9.5)$$

σ_1, σ_2 = σιγμοειδής συντελεστές (pg/cin^3)

Ωστόσο και οι δύο προαναφερθείσες εξισώσεις Freundlich and Langmuir χρησιμοποιούν συντελεστές των οποίων η εξάρτηση από το pH και την ιοντική ισχύ είναι άγνωστη. Το γεγονός ότι συχνά επιτυγχάνονται καλές προσεγγίσεις οφείλεται στο ότι οι ευθείες μορφές τους (λογαριθμικές) δεν επηρεάζονται από την

συγκέντρωση του υπό προσρόφηση ιόντος (Motta and Miranda, 1989). Πέραν αυτού τα αποτελέσματά τους δεν είναι μοναδικά. Δεδομένη προϋπόθεση του προτύπου (set of model assumptions) μπορεί να βρίσκεται σε αντίθεση με τα δεδομένα του εδάφους, έστω και αν η εξίσωση που προέρχεται από τις υποθέσεις παρουσιάζει καλή προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης για το συγκεκριμένο έδαφος (Godberg and Sposito, 1984b).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ

Η προσρόφηση των κατιόντων από τα εδαφικά συστατικά, εξαρτάται από το pH και μεταβάλλεται με αυτό σε συνάρτηση και με το φορτίο της επιφάνειας στις περιπτώσεις των ορυκτών που έχουν μη μόνιμο φορτίο. Το μεγαλύτερο μέρος των μελετών από ερευνητές αφορά κυρίως οξειδία και αργιλικά ορυκτά, ενώ λίγες μελέτες έχουν διεξαχθεί σε εδάφη κυρίως λόγω της πολυπλοκότητας των συστημάτων.

Στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων η προσρόφηση αυξάνει σε ένα μικρό εύρος τιμών pH από 0% έως 100%, περιοχή που αναφέρεται στην βιβλιογραφία και ως κορυφή προσρόφησης (adsorption edge). Η θέση της κορυφής προσρόφησης εξαρτάται από την τιμή υδρόλυσης pK_i του μετάλλου, (Sparks, 1995) και συνήθως παρατηρείται σε τιμές μάλιστα μικρότερες από αυτήν (Forbes et. al., 1976).

Τα μέταλλα προσροφώνται στις επιφάνειες των οξειδίων δυνάμει χημικών και ηλεκτροστατικών δυνάμεων, όπως προαναφέρθηκε (James and Healy, 1972), *ωστόσο* τα στοιχεία μεταπτώσεως και τα βαρέα μέταλλα μπορούν να προσροφώνται ισχυρά ανεξάρτητα από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις (Huang and Stumm, 1973; Sparks, 1995). Αποδεικνύεται ότι κυρίαρχο ρόλο παίζει η χημεία του υπό προσρόφηση ιόντος σε σχέση με τις επιφανειακές υδροξυλομάδες. Αυτά τα μεταλλικά ιόντα συμπεριφέρονται ως ασθενή οξέα κατά Lewis, και τείνουν να αντιδρούν με τα επιφανειακά υδροξύλια που συμπεριφέρονται ως ασθενείς βάσεις, (Hayes and Leckie, 1987).

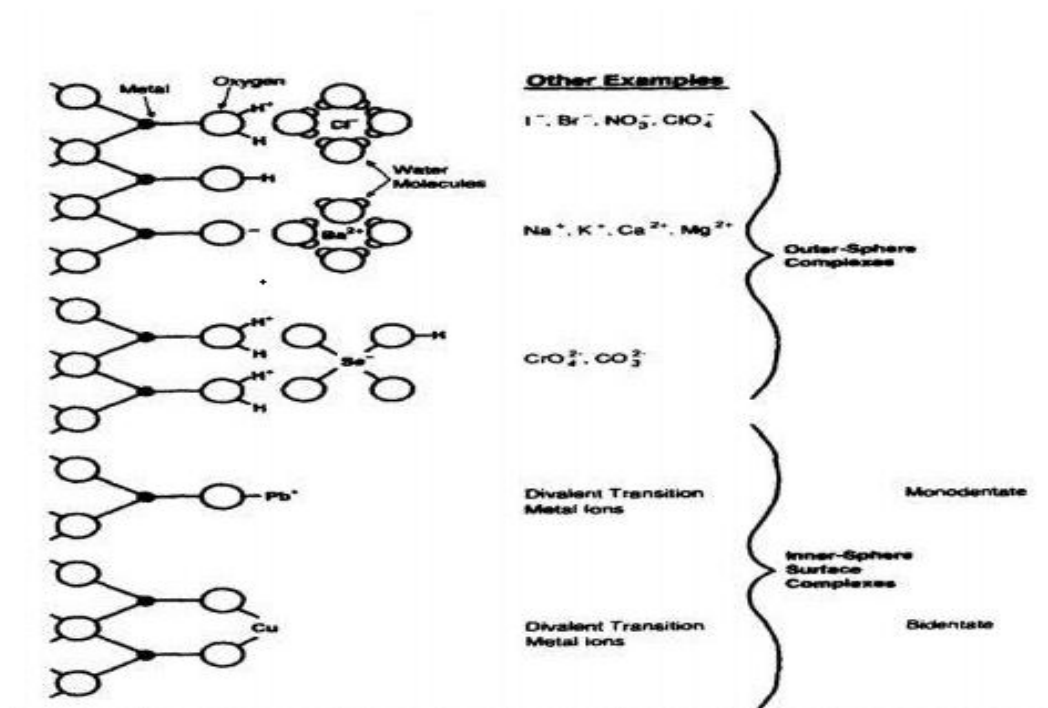
Η προσρόφηση των παραπάνω ιόντων θεωρείται γενικά ότι είναι ανεξάρτητη από την ιοντική ισχύ του μέσου, (Hayes and Leckie, 1986), παρά το γεγονός ότι ο Hirsch και οι συνεργάτες του (1989), έδειξαν ότι για ορισμένα αργιλικά ορυκτά μπορεί η προσρόφηση να εξαρτάται από την ιοντική ισχύ.

Οι περισσότεροι συγγραφείς ισχυρίζονται ότι τα βαρέα μέταλλα κατά την

προσρόφηση σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής επιφάνειας, σε αντίθεση με τις αλκαλικές γαίες (Ca^{+2} , Mg^{+2} κτλ), όπου ο κυρίαρχος μηχανισμός προσρόφησης είναι ο ηλεκτροστατικός, και η σειρά επιλεκτικότητας της προσρόφησης των ιόντων εξαρτάται από την ακτίνα ενυδατώσεως ($\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$). Το Cs^+ που παρουσιάζει την μικρότερη ακτίνα ενυδάτωσης, προσεγγίζει την επιφάνεια πιο εύκολα και μπορεί να συγκρατείται ισχυρότερα. Η προσρόφηση εξαρτάται επίσης και από τη σχέση μεταξύ συγκέντρωσης μετάλλου/συγκέντρωση επιφανειακών $-\text{OH}$, και η κορυφή προσρόφησης μπορεί να μετατοπιστεί σε σχέση με το pH, σαν αποτέλεσμα του κορεσμού της επιφάνειας με μέταλλο (Kinniburgh, 1983) το οποίο αποδίδεται στην ετερογένεια των επιφανειακών $-\text{OH}$.

Παρά το γεγονός όπως προαναφέρθηκε ότι διάφορες ομάδες μπορούν να συμμετέχουν στην προσρόφηση, συνήθως τα θεωρητικά πρότυπα προσομοίωσης (Μοντέλα) δέχονται ένα τύπο ενεργών ομάδων (αμφοτερικά $-\text{OH}$) ή δύο τύπους (Dzombak and Morel, 1990) που τους διακρίνουν σε ασθενείς και ισχυρές θέσεις προσρόφησης.

Ο μηχανισμός που καθορίζει τον ρυθμό προσρόφησης δεν έχει πλήρως διευκρινιστεί, ωστόσο οι περισσότεροι συγγραφείς (Davis et al., 1987; Fuller and Davis, 1987; Dzombak and Morel, 1990), θεωρούν ότι η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε δύο βήματα. Το πρώτο είναι γρήγορο βήμα, συνήθως θεωρείται ότι καθορίζεται από το φαινόμενο της διάχυσης και ολοκληρώνεται σε λίγα λεπτά (to reach equilibrium), όταν η μαζική μεταφορά ιόντων από το διάλυμα προς την επιφάνεια δεν περιορίζεται.



Εικόνα 10.1. Σχηματική πρόταση της διαμόρφωσης επιφανειακών συμπλοκών μεταξύ των νδροξυλοομάδων και ανοργάνων ιόντων στην επιφάνεια ενός οξειδίου (Hayes and Leckie, 1987).

Το *δεύτερο* είναι αργό βήμα, και αποδίδεται σε διάφορες διαδικασίες όπως, επιφανειακή κατακρή μνιση (surface precipitation), διάχυση στους μικρό πόρους, διαμόρφωση συσσωματωμάτων μέσω θρόμβωσης, ή δομική ανακατάταξη της επιφάνειας. Οι διαδικασίες αυτές μπορεί να διαρκέσουν εβδομάδες ή και μήνες μέχρι να επέλθει ισορροπία. Οι Dzombak and Morel (1990), μελετώντας την τιτλοδότηση οξέως-βάσεως σε υδροξείδια σιδήρου, θεωρεί ότι το δεύτερο βήμα είναι αποτέλεσμα ανταλλαγής με την εσωτερική δομή του οξειδίου και συνιστά γρήγορους ρυθμούς τιτλοδότησης για να αποφευχθεί το δεύτερο βήμα. Εάν η τιτλοδότηση του οξειδίου δεν γίνει γρήγορα παρατηρείται μία διαρκής μετακίνηση του pH που οδηγεί σε σημαντική υστέρηση μεταξύ της καμπύλης του οξέως και της βάσεως. Ωστόσο υστέρηση παρατηρείται ακόμα και με γρήγορες τιτλοδοτήσεις (Hohl and Stumm, 1976).

Η σημαντικότητα του δευτέρου βήματος αυξάνει καθώς αυξάνει η ιοντική ισχύς του μέσου και η αναλογία της συγκέντρωσης ιόντος/ συγκέντρωση επιφανειακών - OH. Ο Barrow (1985) ισχυρίζεται ότι ισχυρότερα προσροφώνται τα κατιόντα με pK_a μεταξύ 3 — 11. Επιπλέον, όταν ενυδατωμένα κατιόντα προσροφώνται στην επιφάνεια του οξειδίου παρατηρείται πτώση του pH η οποία αποδίδεται σε απελευθέρωση πρωτονίων. Συνήθως απελευθερώνονται 1 — 2 mole πρωτονίων για κάθε 1 mole μεταλλικού ιόντος που προσροφάται (Forbes et.al., 1976).

10.1.ΕΙΔΗ ΔΕΣΜΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Οι δυνάμεις, οι υπεύθυνες για τις διεργασίες προσρόφησης είναι: φυσικές δυνάμεις, δεσμοί υδρογόνου, υδρόφοβοι δεσμοί, ηλεκτροστατικοί δεσμοί, ομοιοπολικοί δεσμοί, ιονανταλλαγή.

10.2.ΦΥΣΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

Οι πιο σημαντικές δυνάμεις είναι οι δυνάμεις Van der Waals, οι οποίες είναι αποτέλεσμα της μικρής διάρκειας αλληλεπίδρασης διπόλου - διπόλου (μόνιμων ή παροδικών). Ο ρόλος τους είναι σημαντικός μόνο σε μικρές αποστάσεις μια και οι δυνάμεις αυτές ελαττώνονται με την αύξηση της απόστασης.

10.3.ΔΕΣΜΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Στην επιφάνεια των ορυκτών είναι δυνατόν να αναπτυχθούν δεσμοί υδρογόνου. Όπως αναφέρθηκε στο πλέγμα πολλών ορυκτών υπάρχουν υδροξυλικές ομάδες που μπορούν να αναπτύξουν με ενώσεις από το εδαφικό διάλυμα δεσμούς υδρογόνου. Η προσρόφηση του νερού οφείλεται εν μέρη στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου.

10.4.ΥΔΡΟΦΟΒΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

Οι υδρόφοβοι δεσμοί είναι υπεύθυνοι για την προσρόφηση μη πολικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές συναγωνίζονται τα μόρια του νερού προκειμένου να καταλάβουν τις θέσεις προσρόφησης που κατέχουν τα μόρια H_2O , ενώ κατά τη διαδικασία της προσρόφησης, μόρια νερού ανταλλάσσονται με τις ενώσεις αυτές. Τέτοιες ενώσεις, για παράδειγμα είναι οι πολυσακχαρίτες.

10.5.ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

Ένα άλλο είδος δυνάμεων που εμπλέκονται στην προσρόφηση είναι οι ηλεκτροστατικές, οι οποίες είναι αποτέλεσμα της δράσης του ηλεκτρικού φορτίου της επιφάνειας των κolloειδών. Οι δυνάμεις αυτές είναι υπεύθυνες για α) την προσρόφηση του νερού, β) την προσρόφηση των κατιόντων, η οποία οδηγεί στις αντιδράσεις ανταλλαγής κατιόντων και γ) την προσρόφηση οργανικών ενώσεων. Ο τύπος δυνάμεων αυτός, πρέπει να αναπτύσσεται μέσα από τη δημιουργία - ύπαρξη πολύπλοκων αντιδράσεων ή αντιδράσεων συμπλόκων.

10.6.ΗΜΙΠΟΛΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν τη δημιουργία ημιπολικού δεσμού. Αυτό συμβαίνει όταν ένας υποκαταστάτης προσφέρει ένα ζευγάρι ηλεκτρονίων στο μεταλλικό ιόν, συνήθως στοιχείο μετάπτωσης.

10.7.ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ

Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν την ανταλλαγή κάποιου υποκαταστάτη που βρίσκεται ήδη προσροφημένος στη στερεή επιφάνεια, από ένα άλλο μόριο ή γενικά υποκαταστάτη. Ο καινούριος υποκαταστάτης που μπαίνει στη θέση του παλιού θα πρέπει να έχει την ικανότητα να τον αντικαταστήσει. Αυτές οι ανταλλαγές δεν περιορίζονται μόνο μεταξύ κατιόντων αλλά και μεταξύ οργανικών ενώσεων.

Η αντίδραση ανταλλαγής μεταξύ των υποκαταστατών είναι μία αμφίδρομη διαδικασία, ποτέ δεν προχωρά μέχρι τέλους προς τη μία ή την άλλη κατεύθυνση και μπορεί, ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες να ευνοείται κάποια από τις δύο κατευθύνσεις. Ειδικά για την ανταλλαγή μεταξύ κατιόντων σε αργίλους ισχύουν τα παρακάτω :

- Τα κατιόντα υψηλότερου σθένους συγκρατούνται ισχυρότερα σε σχέση με τα κατιόντα μικρότερου σθένους. Εξαιρέση αποτελεί το H^+ , το οποίο δρα σαν δισθενές ή ακόμα και σαν τρισθενές και συγκρατείται πολύ ισχυρά από τα εξαρτώμενα του pH φορτία όπως και από τα μόνιμα.
- Μεταξύ ιόντων με το ίδιο σθένος συγκρατούνται ισχυρότερα εκείνα που έχουν μεγαλύτερες διαστάσεις.
- Μεταξύ ιόντων με το ίδιο σθένος συγκρατούνται ισχυρότερα εκείνα για τα οποία η υδατική στοιβάδα (στοιβάδα εφυδάτωσης) που τα περιβάλλει έχει μικρότερη ακτίνα .

10.8. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΦΟΡΤΙΟ ΚΑΙ Η ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΗ ΣΤΟΙΒΑΔΑ

Πριν από την ανάπτυξη της θεωρίας προσρόφησης και των εφαρμογών της, κρίνεται σκόπιμη η ανάπτυξη των ορισμών και των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων της περιοχής του συστήματος όπου συμβαίνουν οι αντιδράσεις προσρόφησης, της διεπιφάνειας.

Ως διεπιφάνεια ορίζεται το λεπτότατο εκείνο στρώμα επαφής δύο διαφορετικών φάσεων. Για τη μελέτη της περιοχής αυτής έχουν αναπτυχθεί αρκετές θεωρίες, με επικρατούσα αυτή της ηλεκτρικής διπλής στοιβάδας. Με τον όρο ηλεκτρική διπλή στοιβάδα ή διπλή στοιβάδα (electric double layer) εννοούμε και περιγράφουμε την διευθέτηση φορτίων και των προσανατολισμό διπόλων των διαλυτών, που αποτελούν την περιοχή της διεπιφάνειας.

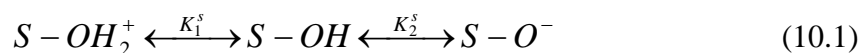
Σύμφωνα λοιπόν με τη θεωρία αυτή, όταν δύο φάσεις διαφορετικής χημικής σύστασης βρίσκονται σ' επαφή, αναπτύσσεται μεταξύ τους διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού. Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται συνοδεύεται με διαχωρισμό φορτίων,

με αποτέλεσμα η μία πλευρά της διεπιφάνειας να είναι θετικά φορτισμένη και η άλλη αρνητικά, όμως στο σύνολό της η διεπιφάνεια είναι ηλεκτρικά ουδέτερη.

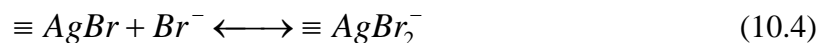
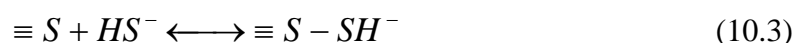
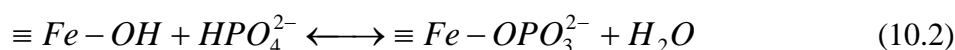
Στερεά (κolloειδή σωματίδια, φυσικά ιζήματα, αργιλικά ορυκτά, εδαφικά συστατικά κ.α.) όταν βρεθούν με τη μορφή αιωρήματος σε νερό (ή υδατικά διαλύματα) ή απλά έλθουν σε επαφή με νερό (ή υδατικά διαλύματα), αναπτύσσουν στην επιφάνειά τους φορτίο, το οποίο παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από το pH του μέσου διασποράς.

Οι επιφάνειες των σωματιδίων αυτών, μπορούν να αναπτύξουν επιφανειακό φορτίο με ένα από τους παρακάτω βασικούς τρόπους:

A. Το φορτίο είναι δυνατό να προκύψει λόγω χημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια των στερεών. Πολλές επιφάνειες της μορφής που αναφέρθηκε παραπάνω, χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη σε αυτές χαρακτηριστικών ομάδων που είναι δυνατόν να υποστούν διάσταση, όπως $-OH$, $-COOH$, $-OPO_3H_2$, $-SH$. Το φορτίο που θα αναπτυχθεί στα σωματίδια εξαρτάται από το βαθμό διάστασης των χαρακτηριστικών ομάδων καθώς και από το pH του μέσου διασποράς. Εάν παραστήσουμε την επιφάνεια γενικά ως S και θεωρήσουμε ότι η επιφάνεια αυτή χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη $-OH$, τότε η διάσταση στην οποία αναφερθήκαμε, μπορεί να παρασταθεί ως εξής :



Πολλές φορές φορτίο μπορεί να αναπτυχθεί στην επιφάνεια σαν αποτέλεσμα δημιουργίας δεσμών μεταξύ επιφανειακών χαρακτηριστικών ομάδων και ιόντων του διαλύματος :



B. Φορτίο μπορεί να αναπτυχθεί στην επιφάνεια λόγω κρυσταλλικών ανωμαλιών καθώς και λόγω ισόμορφων αντικαταστάσεων μέσα στον κρύσταλλο. Για παράδειγμα, εάν σε στερεό SiO_2 ένα τετραεδρικό άτομο Si αντικατασταθεί από ένα άτομο Al , το οποίο έχει παραπλήσια ιοντική ακτίνα με το Si και ένα ηλεκτρόνιο λιγότερο, τότε θα αναπτυχθεί στη δομική μονάδα που έγινε η υποκατάσταση, αρνητικό φορτίο.

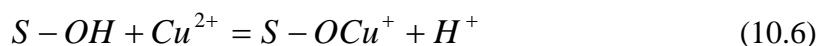
10.9. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΚΑΙ ΟΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΜΕ ΙΟΝΤΑ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Στη μελέτη των αντιδράσεων πάνω σε μία επιφάνεια, θεωρούμε ότι η επιφάνεια χαρακτηρίζεται σαν ανόργανο ή οργανικό πολυμερές, πάνω στην οποία υπάρχουν χαρακτηριστικές ομάδες ικανές να παράγουν φορτίο αλλά και να δημιουργήσουν δεσμούς διαφόρων τύπων με υποκαταστάτες που υπάρχουν στην υγρή φάση.

Τέτοιες χαρακτηριστικές ομάδες είναι για παράδειγμα $-OH$, $-SH$, $-SS$, $-COOH$, κλπ.

Τα οξειδία, κυρίως των Si, Al και Fe είναι πολύ σημαντικά συστατικά τόσο του φλοιού της γης, των ιζημάτων στα υδάτινα συστήματα αλλά και των εδαφών. Στις επιφάνειες των οξειδίων αυτών εμφανίζονται/αναπτύσσονται υδροξυλικές ομάδες όταν οι επιφάνειες έρθουν σε επαφή με νερό ή υδατικά διαλύματα.

Οι υδροξυλικές αυτές ομάδες της επιφάνειας έχουν την ίδια χημική συμπεριφορά με τις υδροξυλικές ομάδες των διαφόρων ενώσεων στα υδατικά διαλύματα. Έτσι εάν με $S-OH$ παραστήσουμε μία επιφανειακή υδροξυλική ομάδα, οι αντιδράσεις που θα μπορούσε να δώσει με ένα κατιόν είναι :



σε αντιστοιχία με την αντίδραση (σε διαλύματα) :



Η αντίδραση της επιφανειακής ομάδας $S-OH$ προϋποθέτει τη δημιουργία της ομάδας $S-O^-$ η οποία συμπεριφέρεται σαν βάση Lewis, και κατά συνέπεια η προσρόφηση /αντίδραση του μεταλλικού ιόντος πάνω σε αυτήν μπορεί να γίνει κατανοητή σαν ανταγωνιστική αντίδραση σχηματισμού συμπλόκου.

Η προσρόφηση υποκαταστατών (ανιόντων ή ασθενών οξέων) σε επιφάνειες οξειδίων των μετάλλων και πυριτικές επιφάνειες, μπορεί επίσης να συγκριθεί με τις αντιδράσεις σχηματισμού συμπλόκων στα διαλύματα. Έτσι :



σε αντιστοιχία με την αντίδραση (σε διαλύματα) :



Το κεντρικό ιόν των επιφανειών (στην περίπτωση της επιφάνειας του οξειδίου του σιδήρου, η γενική απεικόνιση $S-OH$ αντιστοιχεί στη μορφή $\equiv Fe-OH$) είναι ένα οξύ κατά Lewis το οποίο ανταλλάσσει το δομικό του OH με άλλους υποκαταστάτες.

Πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να αποδώσουν με τη μορφή μιας αντίδρασης την προσρόφηση υποκαταστατών πάνω στις επιφάνειες των οξειδίων και των αργιλλοπυριτικών ορυκτών. Στη συνέχεια θα αναφερθούν μερικά μοντέλα αντιδράσεων. Θα πρέπει όμως πρώτα να σημειωθεί ότι είναι εξαιρετικά δύσκολο να μπορέσει κανείς να αποδώσει με ακρίβεια ότι συμβαίνει σε μία επιφάνεια, κι αυτό γιατί υπάρχουν πάρα πολλοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τις αντιδράσεις αυτές (ιοντική ισχύς διαλυμάτων, pH, θερμοκρασία, φύση ηλεκτρολύτη, ύπαρξη διαλυμένου CO₂, κ.α.). Για κάθε στοιχείο, η προσρόφηση του οποίου μελετάται, πρέπει να διευκρινισθούν οι παράγοντες που την επηρεάζουν καθώς και η έκταση της επίδρασης αυτής. Μόνο τότε θα μπορέσει κανείς να προσδιορίσει το μηχανισμό της αντίδρασης καθώς και τα πλήρη στοιχεία της δομής (θέση σύνδεσης, δομή στο χώρο, χημικές και φυσικές ιδιότητες).

Ανεξάρτητα από το είδος και το μηχανισμό της αντίδρασης που μελετάται κάθε φορά, υπάρχουν κάποιες θεωρητικές απαιτήσεις οι οποίες ισχύουν και εφαρμόζονται σε όλα τα επιφανειακά μοντέλα μελέτης των αντιδράσεων των επιφανειών. Αυτές είναι :

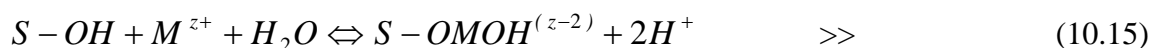
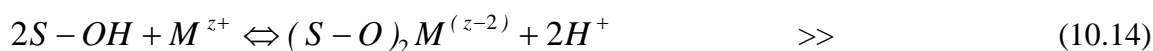
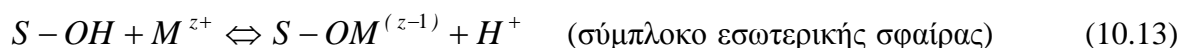
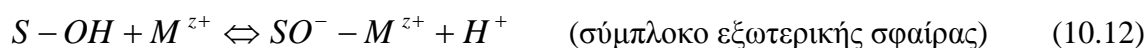
1. Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας.
2. Οι αντιδράσεις προσρόφησης περιγράφονται από το νόμο δράσης των μαζών.
3. Το επιφανειακό φορτίο απορρέει από τις αντιδράσεις προσρόφησης στην επιφάνεια.
4. Η επίδραση που έχει το επιφανειακό φορτίο στην προσρόφηση (ποσοστό κάλυψης επιφάνειας) μπορεί να προσδιορισθεί εισάγοντας ένα συντελεστή διόρθωσης ο οποίος προκύπτει από τη θεωρία της διπλοστοιβάδας και των εξισώσεων δράσης των μαζών για τις επιφανειακές αντιδράσεις.

Έτσι, μπορούμε να αναφέρουμε ενδεικτικά μία σειρά από επιφανειακές αντιδράσεις με διάφορους υποκαταστάτες :

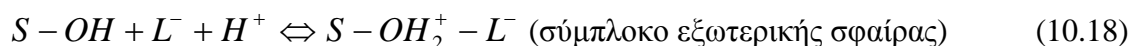
1. Ισορροπία οξέως-βάσεως



2. Δέσμευση μετάλλου



3. Ανταλλαγή υποκαταστάτη (L⁻ = υποκαταστάτης)



Στα σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας υπάρχει ένα μόριο νερού ανάμεσα στο ιόν που προσροφάται και την επιφάνεια, ενώ στα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας δεν υπάρχει. Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του ιόντος. Μία απλή μέθοδος για να προσδιορίσουμε τι είδους σύμπλοκο έχει σχηματισθεί, είναι να μελετήσουμε την επίδραση που έχει στην ισορροπία σχηματισμού των συμπλόκων η ιοντική ισχύς του διαλύματος. Έτσι, ισχυρή επίδραση από την ιοντική ισχύ είναι χαρακτηριστική για το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας.

Περαιτέρω, επειδή τα σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας σχηματίζονται με μηχανισμούς ηλεκτροστατικών δεσμών, είναι λιγότερο σταθερά από τα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας τα οποία σχηματίζονται με ομοιοπολικούς δεσμούς ή με συνδυασμό ομοιοπολικών και ιονικών δεσμών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 : ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΩΝ ΕΛΑΦΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Ως ειδική επιφάνεια ορυκτών, ορίζεται το ποσόν της ενεργούς επιφάνειας που είναι διαθέσιμο για προσρόφηση ιόντων ανά μονάδα βάρους. Η γνώση της ειδικής επιφάνειας μας δίνει την δυνατότητα να υπολογίσουμε την ποσότητα των ενεργών ομάδων ανά μονάδα βάρους, όταν γνωρίζουμε την πυκνότητα των ομάδων ανά μονάδα επιφάνειας, θεωρείται σημαντική παράμετρος στην εφαρμογή των προτύπων επιφανειακής συμπλοκοποίησης (surface complexation models) και διακρίνεται σε εσωτερική, εξωτερική και ολική επιφάνεια.

11.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΞΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Η εξωτερική επιφάνεια συνήθως προσδιορίζεται με την μέτρηση της προσρόφησης του N₂ (αερίου) σε θερμοκρασία πλησίον του σημείου ζέσεως (72° K). Η ανάλυση γίνεται με την εξίσωση BET (Carter et. al., 1986).

$(P/P_0)/q(1 - P/P_0) = 1/X_m C + [(C-1)/X_m C] P/P_0$ (1.1) P =η πίεση του προσροφούμενου N_2 P_0 =η πίεση του κορεσμού N_2 q =H προσροφούμενη ποσότητα σε πίεση P X_m =FCg N_2 ανά Kg ορυκτού σε μονομοριακή στρώση

Η γραφική παράσταση $(P/P_0)/q(1-P/P_0)$ vs P/P_0 είναι ευθεία με κλίση $C1/X_m C$

Τομή με τον άξονα συντεταγμένων (intercept) $1/X_m$

Η παραπάνω εξίσωση βασίζεται σε μία γενίκευση της ισόθερμης του Langmuir και προϋποθέτει άπειρο αριθμό μοριακών στρώσεων.

Αφού υπολογιστεί η X_m , η επιφάνεια δίδεται από τον τύπο :

$$S = (X_m / M_r) N_A C_{tm} \chi_{IO}^{*15} \quad (1.2)$$

M_r =Μοριακή μάζα του N_2 N_A =Αριθμός

Avogadro

(X_m = επιφάνεια κάλυψης (packing area (nm²))

Επιφάνεια κάλυψης ορίζεται το ποσόν της επιφάνειας που καλύπτει κάθε μόριο N_2 (Sposito, 1984)

Ο Sposito (1984), δίδει επιφάνεια κάλυψης a_m για διάφορα υλικά που χρησιμοποιούνται ως προσροφούμενα στην μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, και για το N_2 δίδει: $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$

Αέρια Φάση	T, K	$a_m, \text{ nm}^2$	$v \text{ nm}^2$	Εύρος $a_m, \text{ nm}^2$
Αζώτο (BET)	78	0,162	0,162	0,13-0,20
Αργό	77	0,138	0,167	0,13-0,18
Κρυστάλλιν	78	0,152	0,202	0,17-0,22
Αιθυλενογλυκόλη	293	0,224	0,332	0,230-0,332
EGME	293	0,323	0,523	0,396-0,600
Νερό (H ₂ O)	293	0,105	0,106	0,075-0,195

Πίνακας 11.1. Επιφάνεια κάλυψης (packing area) της αέριας φάσης που χρησιμοποιείται στον τζροσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας (Sposito. 1984).

Το άζωτο χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της επιφάνειας διότι αντιδρά ασθενώς με ένα ευρύ φάσμα επιφανειακών ομάδων και έτσι επιτρέπει τον προσδιορισμό της επιφάνειας σε διάφορα κλάσματα αργίλων. Ωστόσο ο βασικός *περιορισμός* της χρήσης του προέρχεται από την στερεοχημεία του καθώς η μεγάλη Van der Waals ακτίνα του μορίου του δεν του επιτρέπει να εισχωρήσει σε πολύ μικρούς πόρους. Ο παραπάνω λόγος συχνά επιβάλλει την χρήση του συνδυασμού N₂/H₂O. Το νερό διεισδύει ενδοστρωματικά στον σμεκτίτη και τον βερμικουλίτη με αποτέλεσμα να υπάρχει ακριβέστερη εικόνα της ειδικής επιφάνειας. Συγκεκριμένα η επιφάνεια του βερμικουλίτη με N₂ είναι 0,31x10⁴ m²/Kg, ενώ με τον συνδυασμό N₂/H₂O είναι 71,2x10⁴ m²/Kg. Οι Goldberg και Glaubig (1986) χρησιμοποιούν για αργίλους και εδάφη N₂ για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, διότι ερευνά την προσρόφηση των ανιόντων τα *οποία* δεν δημιουργούν σύμπλοκο με την εσωτερική επιφάνεια και μάλιστα με τις διτριγωνικές κοιλότητες.

Οι Dzombak and Morel (1990), χρησιμοποιούν ως επιφάνεια στα υπό μελέτη υδροξείδια σιδήρου 600 m²/g, παρά το γεγονός ότι ο προσδιορισμός της επιφάνειας με BET-N₂ δίνει επιφάνεια 200 m²/g, υποστηρίζοντας ότι σε πορώδη υλικά η BET-N₂ υπολογίζει την επιφάνεια.

Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12 : ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

12.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μεγάλης καθαρότητας. Τα κατιόντα βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν ήταν Cu(II), Zn(II), Ni(II) και Cd(II). Παρασκευάστηκαν stock διαλύματα των ανωτέρων μετάλλων, διαλύοντας Cu(NO₃)₂, ZnCl₂, NiCl₂ και Cd(NO₃)₂ (Merc Titrisol) σε 1L απεσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 1L. Πυκνά και αραιά διαλύματα HNO₃ και NaOH χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να ρυθμιστεί το pH στις επιθυμητές τιμές.

12.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η προσρόφηση του Cu(II), Zn(II), Ni(II) και Cd(II) στον καολινίτη καθώς και σε δύο ακόμα εδάφη της τάξεως των Alfisols. Η προσρόφηση μελετήθηκε συναρτήσει της τιμής του pH του διαλύματος καθώς επίσης και της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα.

12.2.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΤΙΜΗΣ ΤΟΥ pH

Για το σκοπό αυτό σε πλαστικά φιαλίδια των 50 mL μεταφέρονται 0.4 g προσροφητικού υλικού (καολινίτη ή έδαφος κατά περίπτωση) και προστίθενται 40mL διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης του υπό μελέτη μετάλλου (10 mg/L). Σε κάθε φιαλίδιο προστίθεται μικρή ποσότητα οξέος ή βάσεως προκειμένου να ρυθμιστεί το pH και να προκύψει ένα εύρος τιμών από 2-9. Περίπου 10 φιαλίδια αποτελούν μία ομάδα που θα δώσει την πλήρη καμπύλη προσρόφησης. Τα φιαλίδια ανακινούνται σε οριζόντιο αναταράκτη για 20 ώρες. Μετά την ανακίνηση, καταγράφεται η τιμή του pH του αιωρήματος και αφού φυγοκεντρηθεί για 5 λεπτά στις 3500 στροφές/λεπτό, διηθείται και κατόπιν προσδιορίζεται η συγκέντρωση του μετάλλου στο υπερκείμενο διάλυμα με τη βοήθεια της ατομικής απορρόφησης (Varian SpectraA300). Το ποσοστό του μετάλλου που προσροφήθηκε, προσδιορίζεται ως εξής:

$$\text{Ποσοστό προσροφημένου μετάλλου (\%)} = (C_{\text{αρχική}} - C_{\text{τελική}}) \times C_{\text{αρχική}}^{-1} \times 100$$

Όπου, $C_{\text{αρχ}} = (\text{αρχ. συγκ. } \delta/\text{τος}) \times V_{\delta/\text{τος}} / W_{\text{προς. μέσου}}$ και

$C_{\text{τελ}} = (\text{αρχ. συγκ. } \delta/\text{τος} - \text{συγκ. } \delta/\text{τος ισορ.}) \times V_{\delta/\text{τος}} / W_{\text{προς. μέσου}}$.

12.2.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ

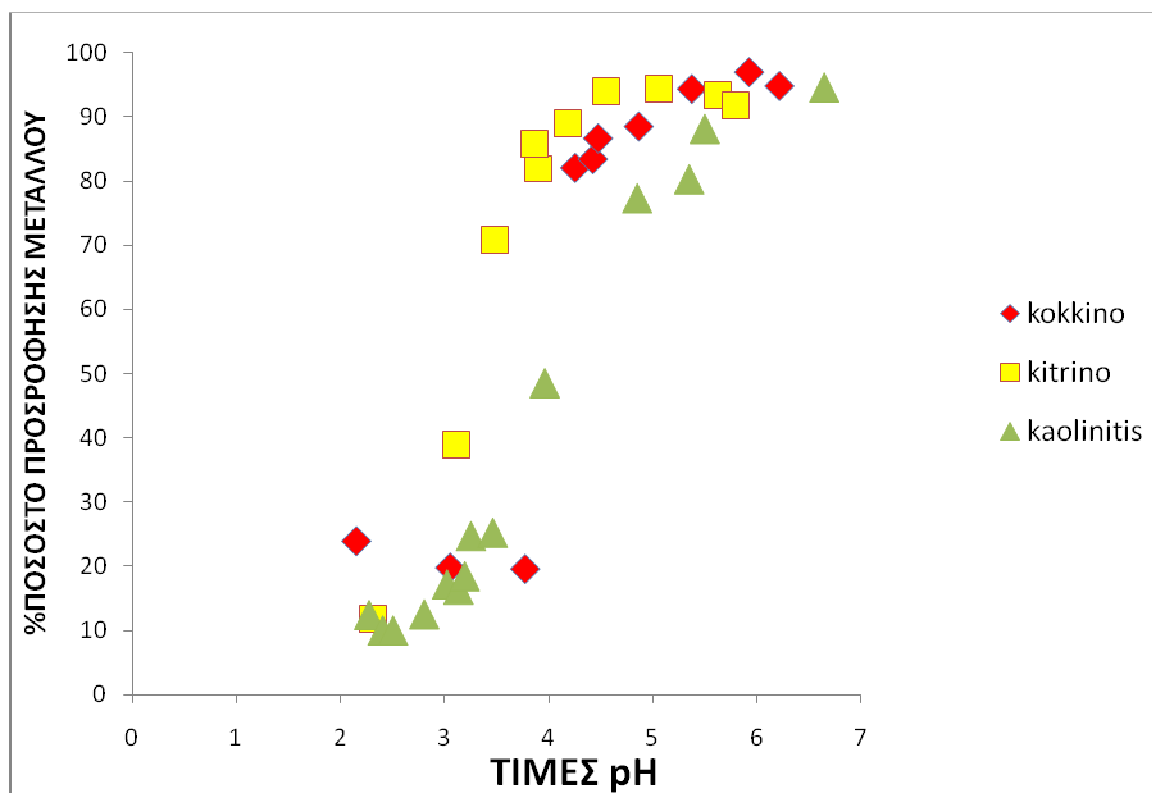
Σε πλαστικά φιαλίδια των 50 mL μεταφέρονται 0.4 g καολινίτη ή εδάφους αντίστοιχα και προστίθενται 40 ml διαλύματος διαφορετικών συγκεντρώσεων των μετάλλων (2, 5, 10, 20, 50, 70, 100 mg/L). Η τιμή του pH του διαλύματος ρυθμίζεται με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων βάσης (NaOH) ή οξέος (HNO₃), ώστε να μελετηθεί η προσρόφηση του μετάλλου σε δύο διαφορετικές τιμές pH σε κατάσταση ισορροπίας ($\cong 5$ και $\cong 7$). Κατά τον τρόπο αυτό προκύπτουν ισόθερμες προσρόφησης των μετάλλων συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης αυτού σε ορισμένη τιμή pH του διαλύματος.

Δ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13 : ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

13.1. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ Cd^{+2}

Στο Σχήμα 13.1, φαίνεται το ποσοστό της προσρόφησης του Cd^{+2} από το κόκκινο και το κίτρινο έδαφος καθώς και από τον καολινίτη σε συνάρτηση με την τιμή pH του διαλύματος, με αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα 40 mg/L. Όπως παρατηρείται η προσρόφηση του μετάλλου επηρεάζεται σημαντικά από την τιμή του pH του διαλύματος.



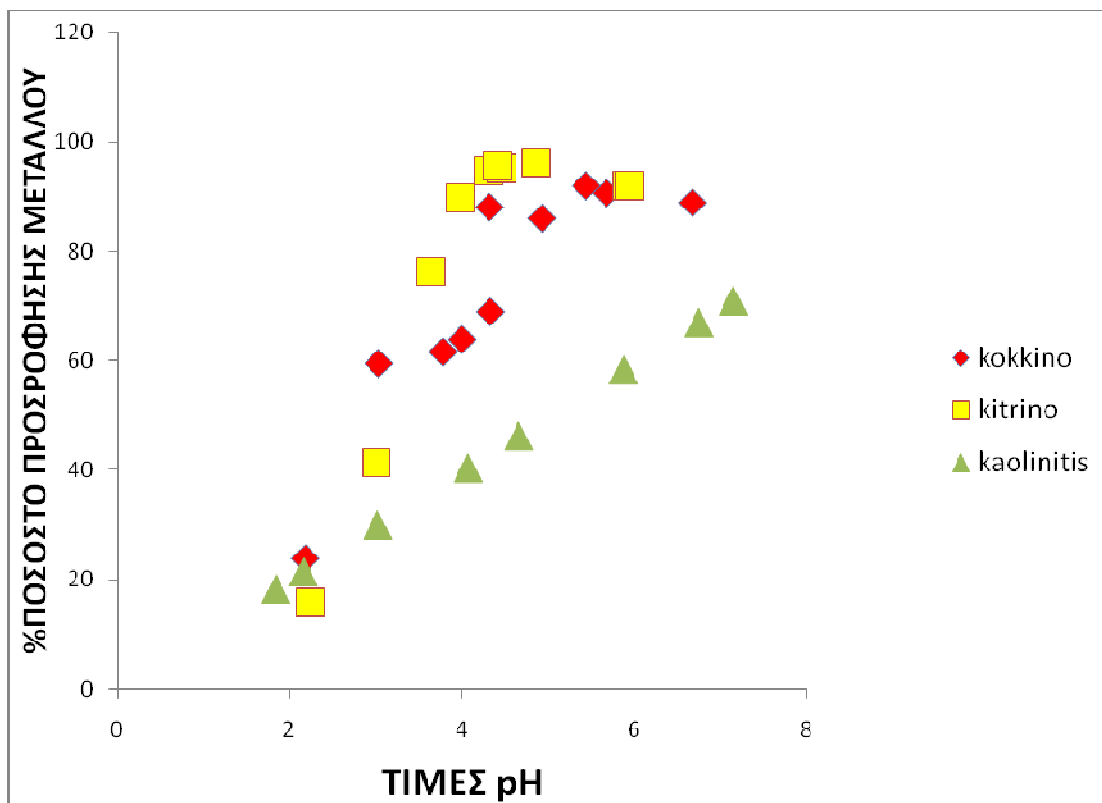
Σχήμα 13.1. Προσρόφηση του Cd^{+2} από το κόκκινο και το κίτρινο έδαφος καθώς και από τον καολινίτη, σε συνάρτηση με το pH, με αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα 40 mg/l.

Η αύξηση του pH, αυξάνει την προσρόφηση του Cd^{+2} και στα τρία στοιχεία και αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα. Στα ίδια συμπεράσματα έχουν καταλήξει οι

(Tiller et al., 1984 Backes, 1995, Wang and Xing, 2004 Mustafa et al., 2005), οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cd^{2+} από γκαιτίτη ή ζεόλιθο. Για αρχική συγκέντρωση Cd^{2+} 40 mg/L στο κόκκινο έδαφος, για τιμή pH=2, το ποσοστό της προσρόφησης είναι σχεδόν μηδενικό . Από pH 3 έως 4 , το ποσοστό της προσρόφησης κυμαίνεται από 10,06% έως 70% ενώ σε τιμή pH 5,37 το κόκκινο έδαφος παρουσιάζει τη μέγιστη προσροφητική του ικανότητα για το συγκεκριμένο μέταλλο και στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες η οποία έχει ποσοστό 87,66%. Η προσροφητική ικανότητα του κίτρινου εδάφους έχει παρόμοια διακύμανση με αυτή του κόκκινου εδάφους και συγκεκριμένα σε τιμή pH 2 παρουσιάζει ποσοστό προσρόφησης είναι 11% ενώ σε τιμές pH 3 έως 4 το ποσοστό κυμαίνεται μεταξύ 37% και 82%. Μέγιστη τιμή παρουσιάζει σε pH 4,55 η οποία και είναι 89%. Όσον αφορά την επίδραση της συγκέντρωσης του Cd^{2+} στον καολινίτη παρατηρείται ότι από pH 2,27 έως και 3,46 δεν έχουμε μεγάλες διαφορές και αποκλίσεις ως προς τα ποσοστά προσρόφησης τα οποία και κυμαίνονται μεταξύ 11% και του 23%. Σε pH 3,5 και 5,3 παρατηρείται μια απότομη αύξηση στο ποσοστό προσρόφησης του μετάλλου η οποία φτάνει και το 75% ενώ τη μέγιστη τιμή την εμφανίζει σε pH 6,65 και έχει ποσοστό 89,25%. Οι απότομες αυξήσεις που παρατηρήθηκαν τόσο στο κόκκινο χώμα όσο και στον καολινίτη είναι πολύ πιθανόν να οφείλονται σε επιφανειακή καταβύθιση του μετάλλου (Kaya et al., 2005).

13.2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ Cu^{+2}

Στο Σχήμα 13.2 , φαίνεται το ποσοστό της προσρόφησης του Cu^{2+} από το κόκκινο και το κίτρινο έδαφος καθώς και από τον καολινίτη σε συνάρτηση με την τιμή pH του διαλύματος, με αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα 10 mg/L. Όπως παρατηρείται η προσρόφηση του μετάλλου επηρεάζεται σημαντικά από την τιμή pH του διαλύματος.



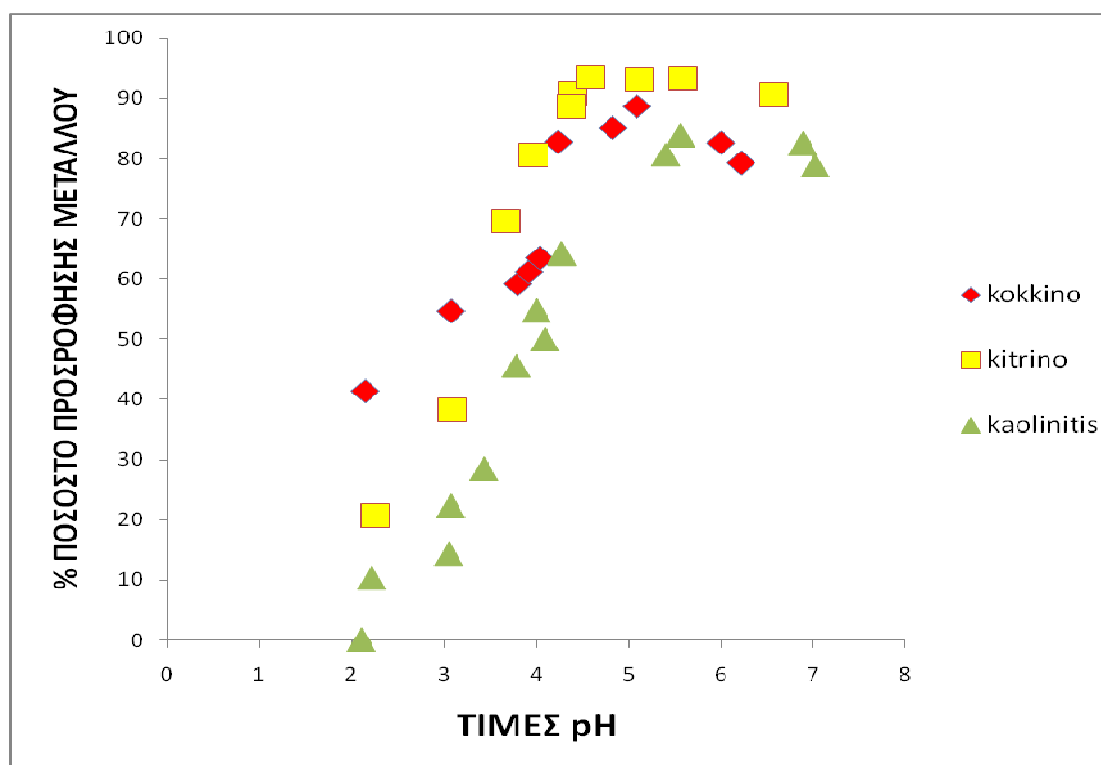
Σχήμα 13.2. Προσρόφηση του Cu^{+2} από το κόκκινο και το κίτρινο έδαφος καθώς και από τον καολινίτη, σε συνάρτηση με το pH, με αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα 40 mg/l.

Η αύξησή του pH, αυξάνει την προσρόφηση του Cu^{+2} και στα τρία προσροφητικά μέσα. Παρόμοια συμπεράσματα για την προσρόφηση του Cu^{+2} παρατήρησαν ο Stylianos et al., (2006), οι οποίοι σε pH 1 - 4, παρατήρησαν ότι η προσρόφηση του μετάλλου σε φυσικό ζεόλιθο και βερμικουλίτη αυξάνονταν με την αύξηση του pH, καθώς επίσης ο Kubilay et al., (2007), οι οποίοι μελέτησαν την απομάκρυνση Cu^{2+} από φυσικό μπετονίτη σε εύρος pH 3-9. Σε τιμές pH=1, η προσρόφηση του Cu^{2+} σε φυσικό ζεόλιθο και του βερμικουλίτη ήταν πολύ χαμηλότερη απ ό τι σε τιμές pH από 2 - 4 λόγω καταστροφής του πλέγματός τους (Stylianos et al., 2006). Πιο συγκεκριμένα, το κίτρινο έδαφος από pH 2,2 έως και 4 εμφανίζει ποσοστά προσρόφησης από 15% έως και 73% ενώ από pH 4-6 εμφανίζει τιμές απο 86% έως και 92% το οποίο είναι και το μέγιστο σε pH 4,86. Στο κόκκινο έδαφος, σε pH 2 έως 3 το ποσοστό κυμαίνεται από 11% έως και 27 % , μετά το pH 3 ο ρυθμός προσρόφησης του μετάλλου αυξάνει πολύ γρήγορα και έως pH 4 έχει ποσοστά από

27% έως και 76,7% και σε pH 4,31 εμφανίζει το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης του φτάνει το 91%.. Στην περίπτωση του καολινίτη παρατηρούμαι από pH 2 έως 3 μια μικρή αύξηση του ποσοστού προσρόφησης από 5% έως και 7,5% ενώ από pH 3 έως και 5,88 η προσροφητική ικανότητα ως προς το μέταλλο αυξάνει με ταχύτατους ρυθμούς και φτάνει στην μέγιστη προσρόφηση του με ποσοστό 97% σε pH 5,88. Από το σημείο αυτό και μετά έως και το pH 7 ο ρυθμός προσρόφησης του Cu^{+2} μειώνεται . Συγκριτικά με τα δύο εδάφη ο καολινίτης φαίνεται να προσροφά τα ίδια ποσοστά Cu^{+2} σε ελαφρώς υψηλότερες τιμές pH.

13.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ Ni^{2+}

Στο Σχήμα 13.3 , φαίνεται το ποσοστό της προσρόφησης του Ni^{2+} από το κόκκινο και το κίτρινο έδαφος καθώς και από τον καολινίτη σε συνάρτηση με την τιμή pH του διαλύματος, με αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα 10 mg/L. Όπως παρατηρείται η προσρόφηση του μετάλλου επηρεάζεται σημαντικά από την τιμή του pH του διαλύματος

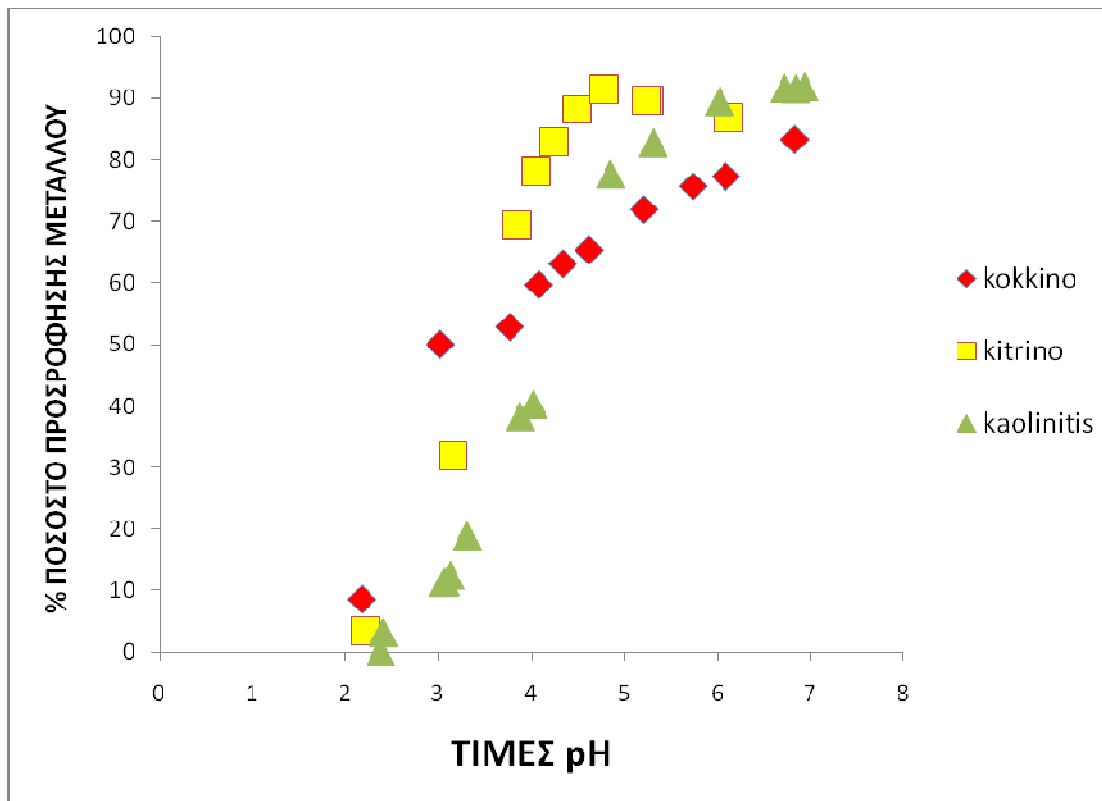


Σχήμα 13.3. Προσρόφηση του Ni^{2+} από το κόκκινο και το κίτρινο έδαφος καθώς και από τον καολινίτη, σε συνάρτηση με το pH, με αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα 40 mg/l.

Όσον αφορά τα δύο εδάφη αξίζει να σημειωθεί ότι παρουσιάζουν παρόμοια ποσοστά προσρόφησης του Ni^{2+} σε σχέση με το pH. Πιο συγκεκριμένα το κίτρινο έδαφος από pH 2,2 έως και 4 εμφανίζει ποσοστά προσρόφησης από 15% έως και 78% σε pH 4,6 εμφανίζει το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης που φτάνει το 90%. Τα ποσοστά προσρόφησης του κόκκινου εδάφους σε pH 2,1 ξεκινούν από 20% και φτάνουν στο 79%. Σε pH 4,23 και μέχρι pH 5,11 το ποσοστό προσρόφησης αυξάνει και φτάνει σε ποσοστό 90% όπου είναι και το μέγιστο. Στην περίπτωση του καολινίτη παρατηρούμαι από pH 2 έως 3,43 ότι η προσρόφηση ξεκινάει από 0% και φτάνει με μια ομαλή αύξηση στο 32% ενώ μέχρι pH 4,3 παρουσιάζει απότομη αύξηση στο ποσοστό προσρόφησης και καταλήγει στο 71,6%. Στη συνέχεια αυξάνεται αλλά πολύ πιο ομαλά και παρουσιάζει ποσοστά που κυμαίνονται από 90% έως και 93% σε τιμές pH μεταξύ 5,4 έως 7. Πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι ο καολινίτης παρουσιάζει μέγιστο ποσοστό προσρόφησης σε τιμή pH 5,56.

13.4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ Zn^{2+}

Στο Σχήμα 13.4, παρατηρούμε την προσρόφηση του Zn^{2+} , από το κόκκινο και το κίτρινο έδαφος καθώς και από τον καολινίτη σε συνάρτηση με την τιμή pH του διαλύματος, με αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα 10 mg/L. Όπως παρατηρείται η προσρόφηση του μετάλλου επηρεάζεται σημαντικά από την τιμή του pH του διαλύματος.



Σχήμα 13.4. Προσρόφηση του Zn^{2+} από το κόκκινο και το κίτρινο έδαφος καθώς και από τον καολινίτη, σε συνάρτηση με το pH, με αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα 40 mg/l.

Παρατηρώντας το σχήμα είναι πολύ ξεκάθαρο ότι και στα δύο εδάφη αλλά και στον καολινίτη η αύξηση της τιμής του pH προκαλεί και αύξηση του ποσοστού προσρόφησης του μετάλλου. Από τα τρία προσροφητικά μέσα, ο καολινίτης φαίνεται να προσροφά τα ίδια ποσοστά Zn^{2+} σε υψηλότερες τιμές pH συγκριτικά με τα δύο εδάφη. Παρατηρώντας τα ποσοστά προσρόφησης στα δύο εδάφη φαίνεται ότι και τα δύο έως pH 4 παρουσιάζουν πολύ απότομη αύξηση του ποσοστού, συμπεραίνοντας ότι έχουν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τον καολινίτη.

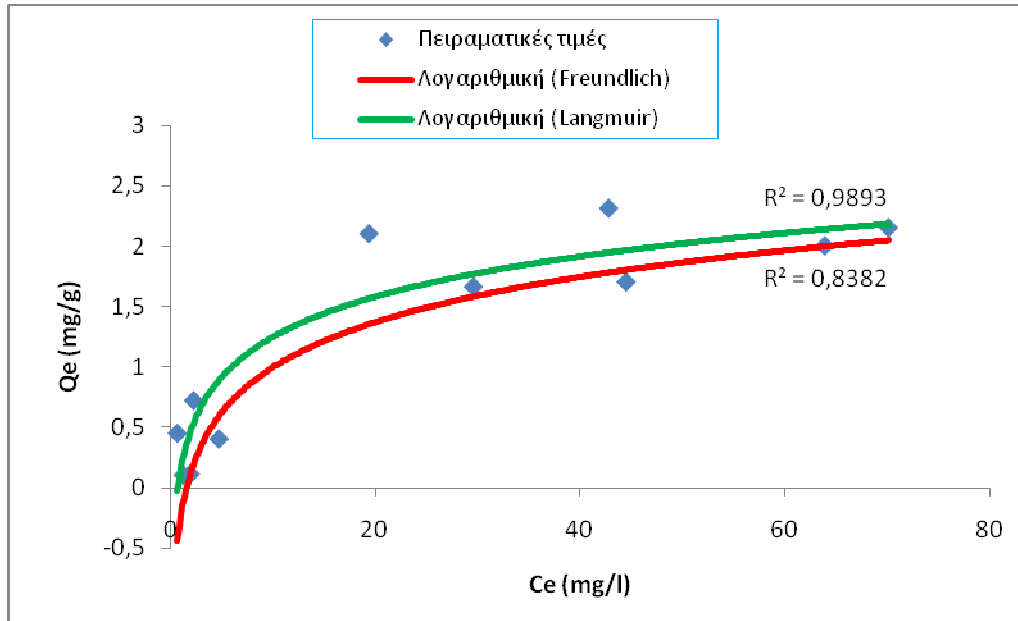
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14 : ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

14.1. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ Zn^{2+}

Στο Σχήμα 14.1 απεικονίζεται η προσρόφηση του Zn^{2+} , από τον καολινίτη, σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, σε τελικό pH αυτού είναι $\cong 5$ και 7. Είναι εμφανές από το Σχήμα 14.1 ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, αυξάνει το ποσό του μετάλλου που προσροφάται ανά γραμμάριο καολινίτη. Η υψηλότερη συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα ενισχύει την απαραίτητη κινητήρια δύναμη του ιόντος του μετάλλου για να αντικαταστήσει τα κατιόντα στην επιφάνεια των μικροπόρων του καολινίτη μέσα στο δεδομένο χρονικό διάστημα (Du et al., 2005, Abadzik and Ryan, 2001). Ωστόσο, αυτή η αυξανόμενη τάση έχει ισχύ μέχρι το σημείο στο οποίο έχει επιτευχθεί η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του καολινίτη για το συγκεκριμένο μέταλλο.

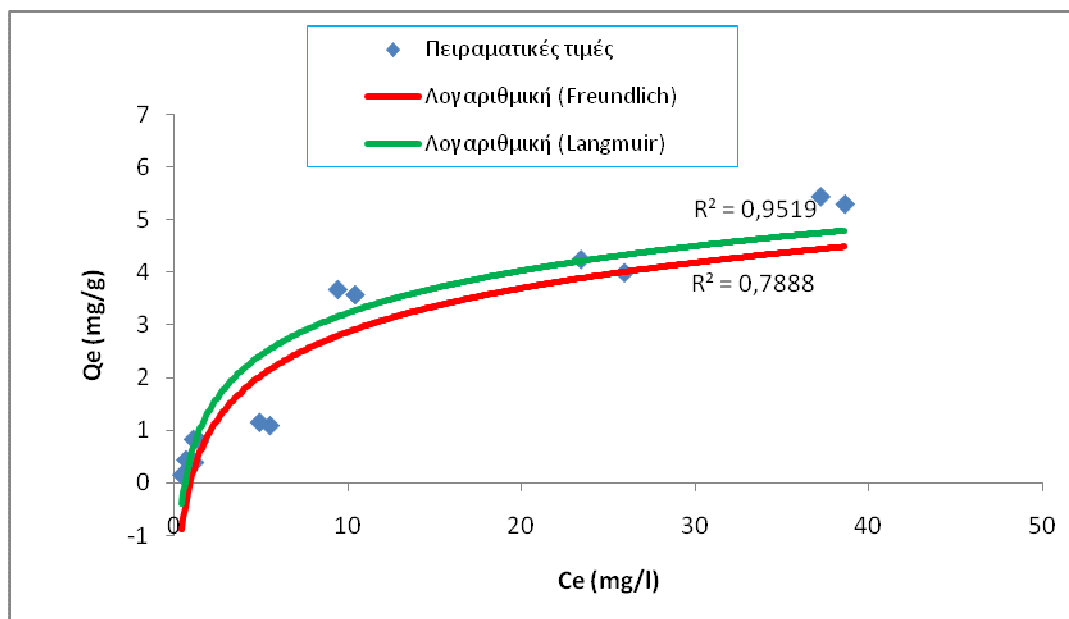
Στα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης εφαρμόστηκαν οι ισόθερμες του Freundlich και του Langmuir, όπως φαίνεται στο Σχήμα 14.1. Τα μοντέλα του Freundlich και του Langmuir χρησιμοποιούνται ευρύτατα επειδή είναι ικανά να περιγράφουν τα πειραματικά αποτελέσματα σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων (Altin et al., 1998). Τόσο η γραμμική όσο και η μη γραμμική μορφή των εξισώσεων αυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Ωστόσο, έχει βρεθεί ότι η γραμμική μορφή του Langmuir δεν ταιριάζει ικανοποιητικά στα πειραματικά αποτελέσματα (Kumar και Sivanesan, 2005). Γι' αυτό το σκοπό, στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η μη γραμμική μέθοδος. Οι συντελεστές των ισόθερμων του Langmuir και του Freundlich, υπολογίστηκαν με την βοήθεια του στατιστικού πακέτου Statistica 2008.

Στο Σχήμα 14.1 παρατηρούμε ότι για τιμή $pH \cong 5$ η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστή συσχέτισης 0,9893 προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με την ισόθερμη του Freundlich, στη μη γραμμική της μορφή, για την οποία υπολογίστηκε $R^2=0,8382$.



Σχήμα 14.1. Ισόθερμες προσρόφησης του Zn^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στον καολινίτη, σε τελικό $pH \cong 5$.

Στο Σχήμα 14.2 παρατηρούμε ότι για τιμή $pH \cong 7$ η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστή συσχέτισης 0,9519 προσαρμόζεται καλά στα πειραματικά δεδομένα, ενώ και η ισόθερμη του Freundlich, στη μη γραμμική της μορφή, προσαρμόζεται καλά στα πειραματικά δεδομένα για την οποία υπολογίστηκε $R^2=0,7888$.



Σχήμα 14.2. Ισόθερμες προσρόφησης του Zn^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στον καολινίτη, σε τελικό $pH \cong 7$.

Τόσο στο Σχήμα 14.1 , όσο και στο Σχήμα 14.2, παρατηρούμε από τους συντελεστές συσχέτισης, ότι η ισόθερμη του Langmuir εκφράζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα παρόλο που το μοντέλο του Langmuir θεωρεί ότι υπάρχει ομοιογένεια στις θέσεις προσρόφησης. Όμως τα περισσότερα φυσικά υλικά προσρόφησης, στα οποία συγκαταλέγεται και ο καολινίτης παρουσιάζουν ανομοιογένεια στις θέσεις αυτές (Polzer et al., 1992; Abusafa and Yucel, 2002). Ατέλειες των κρυστάλλων, όπως γωνίες, θραυσμένες άκρες και δεσμοί, καθώς και επίσης και η αμφοτερική συμπεριφορά των υδροξυλομάδων της επιφανείας [(Al/Si)-OH], οδηγούν στο σχηματισμό ετερογενών θέσεων προσρόφησης, με διαφορετική ικανότητα προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια των κόκκων του καολινίτη και κατά συνέπεια οδηγούν σε μία μη ομοιογενή κατανομή των διαφόρων ιόντων μετάλλου τα οποία προσροφούνται ή/και ανταλλάσσονται.

Στον Πίνακα 14.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μη γραμμικής προσέγγισης των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα του Langmuir και του Freundlich. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του καολινίτη, για τον Zn^{2+} , εκφρασμένη σε ποσό μετάλλου που δεσμεύεται ανά γραμμάριο καολινίτη, υπολογίζεται από το μοντέλο του Langmuir (Q_m). Για να προβλέψουμε αν η προσρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir, υπολογίσαμε τον αδιάστατο συντελεστή R_L (Altindogan et al., 2000 and Rao et al., 2002):

$$R_L = 1 / (1 + K * C_e),$$

Όπου C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας ή η μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (mg/l) στο υπό μελέτη εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων για κάθε πείραμα και K_L είναι ο συντελεστής του Langmuir (L/mg). Ο αδιάστατος συντελεστής R_L υποδηλώνει το σχήμα της ισόθερμης:

- $R_L > 1$, η διαδικασία της προσρόφησης δεν ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir,
- $R_L = 1$, η διαδικασία της προσρόφησης είναι γραμμική,
- $R_L < 1$, η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

- $R_L=0$, η διαδικασία της προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη.

Για τιμή $pH \cong 5$ παρατηρούμε ότι ο αδιάστατος συντελεστής R_L στον καολινίτη είναι μικρότερος της μονάδας και άρα η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir. Για τιμή $pH \cong 7$ παρατηρούμε ότι ο αδιάστατος συντελεστής R_L στον καολινίτη είναι μικρότερος της μονάδας και άρα η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir.

Για να αξιολογήσουμε ποια ισόθερμη προσομοιάζει καλύτερα τα αποτελέσματα στο Σχήμα 14.3 κάνουμε γραμμική συσχέτιση των αποτελεσμάτων με στατιστικό έλεγχο R^2 και παρατηρούμε ότι η ισόθερμη του Langmuir, για τις δύο τιμές pH, προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα στον καολινίτη.

		Langmuir		Freundlich	
pH=5	$K_L(L/g)$	$Q_m(mg/g)$	R_L	$K_f(mg/g)$	n
Καολινίτης	0,0931	2,485	0,10495	0,034	7,536
pH=7	$K_L(L/g)$	$Q_m(mg/g)$	R_L	$K_f(mg/g)$	n
Καολινίτης	0,0654	7,315	0,14306	0,142	8,164

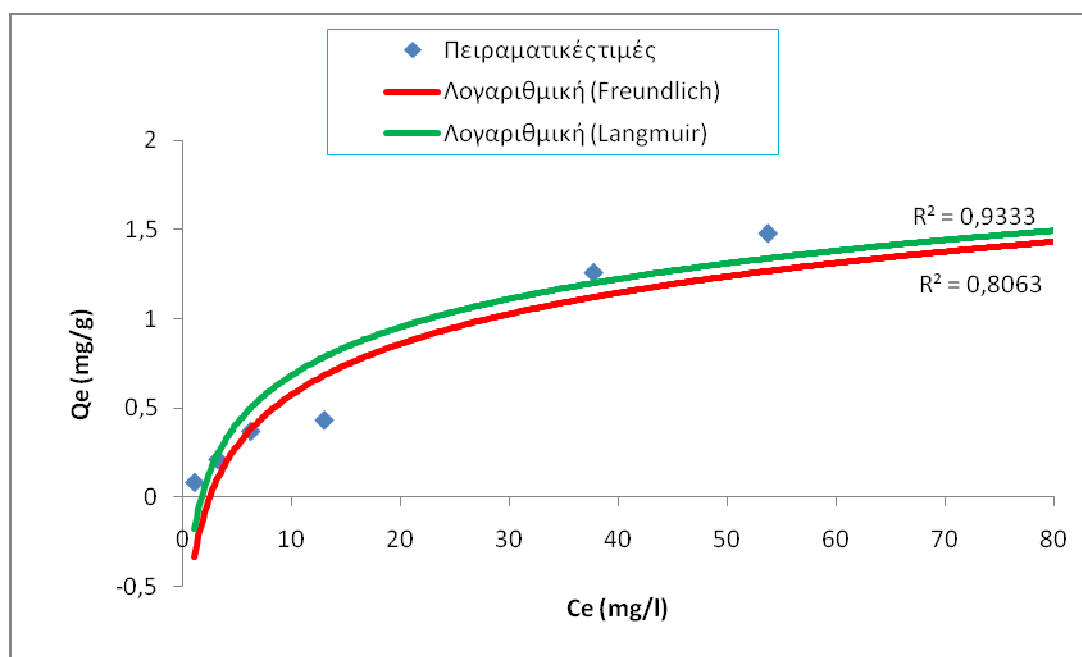
Πίνακας 14.1. Οι συντελεστές των ισόθερμων Langmuir και Freundlich

Στα Σχήματα 14.3 και 14.4 απεικονίζεται η προσρόφηση του Zn^{2+} , από το κίτρινο και κόκκινο έδαφος αντίστοιχα, σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, σε τελικό $pH \cong 3.5$ και 5. Είναι εμφανές από τα Σχήματα 14.3 και 14.4 ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, αυξάνει το ποσό του μετάλλου που προσροφάτε ανά γραμμάριο εδάφους. Η υψηλότερη συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα ενισχύει την απαραίτητη κινητήρια δύναμη του ιόντος του μετάλλου για να αντικαταστήσει τα κατιόντα στην επιφάνεια των μικροπόρων των χωμάτων μέσα στο δεδομένο χρονικό διάστημα (Du et al., 2005, Abadzic and Ryan, 2001). Ωστόσο, αυτή η αυξανόμενη τάση έχει ισχύ μέχρι το

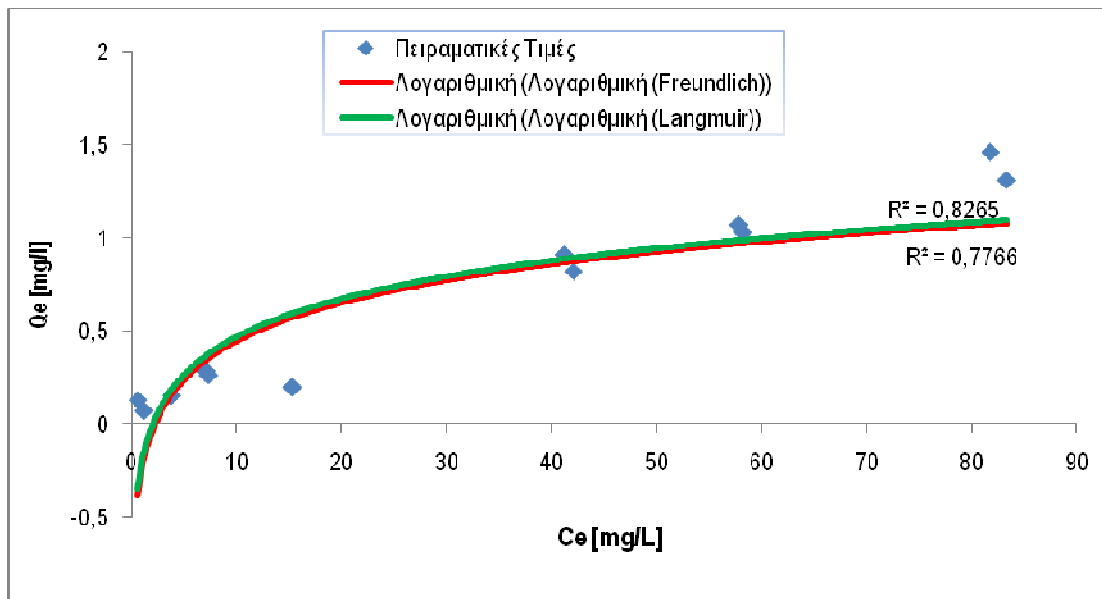
σημείο στο οποίο έχει επιτευχθεί η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης των χωμάτων για το συγκεκριμένο μέταλλο.

Στα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης εφαρμόστηκαν οι ισόθερμες του Freundlich και του Langmuir, όπως φαίνεται στα Σχήματα 14.3 και 14.4. Τα μοντέλα του Freundlich και του Langmuir χρησιμοποιούνται ευρύτατα επειδή είναι ικανά να περιγράφουν τα πειραματικά αποτελέσματα σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων (Altin et al., 1998). Τόσο η γραμμική και η μη γραμμική μορφή των εξισώσεων αυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Ωστόσο, έχει βρεθεί ότι η γραμμική μορφή του Langmuir δεν ταιριάζει ικανοποιητικά στα πειραματικά αποτελέσματα (Kumar και Sivanesan, 2005). Γι'αυτό το σκοπό, σε αυτήν την μελέτη χρησιμοποιήθηκε η μη γραμμική μέθοδος.

Στα Σχήματα 14.3 και 14.4 παρατηρούμε ότι για τιμή $\text{pH} \cong 3.5$ η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστές συσχέτισης 0,933 και 0,8265 αντίστοιχα για τα δύο εδάφη προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με την ισόθερμη του Freundlich, στη μη γραμμική της μορφή, για την οποία υπολογίστηκαν $R^2=0,8063$ και $R^2=0,7766$ αντίστοιχα.

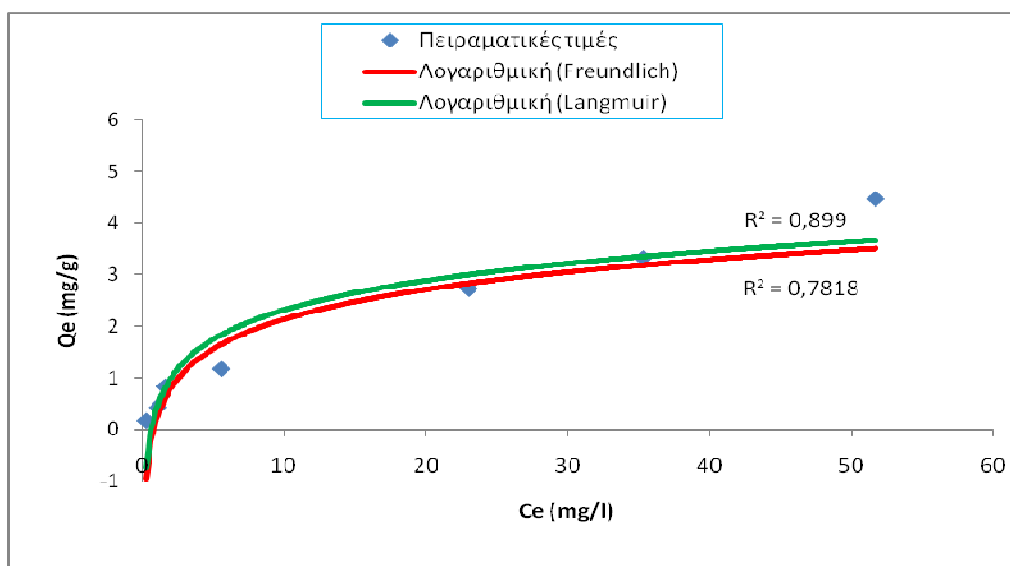


Σχήμα 14.3. Ισόθερμες προσρόφησης του Zn^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κίτρινο έδαφος, σε τελικό $\text{pH} \cong 3.5$.

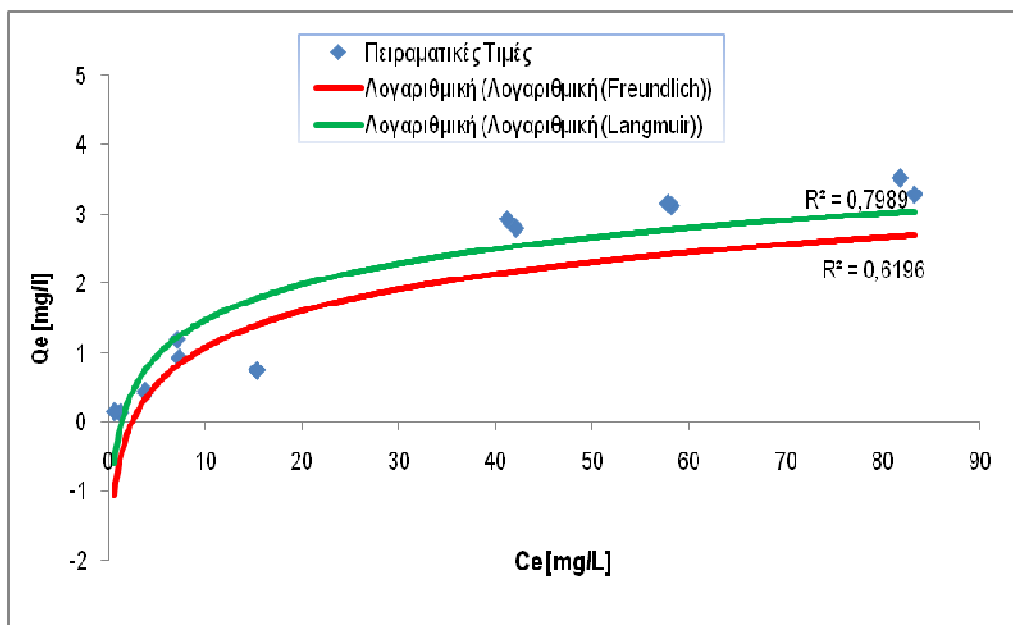


Σχήμα 14.4. Ισόθερμες προσρόφησης του Zn^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κόκκινο έδαφος, σε τελικό $pH \approx 3.5$.

Στα Σχήματα 14.5 και 14.6 παρατηρούμε ότι για τιμή $pH \approx 5$ η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστές συσχέτισης 0,899 και 0,7989 αντίστοιχα για τα δύο εδάφη προσαρμόζεται καλά στα πειραματικά δεδομένα, ενώ και η ισόθερμη του Freundlich, στη μη γραμμική της μορφή, εφαρμόζει καλά με τα πειραματικά δεδομένα για την οποία υπολογίστηκαν $R^2=0,7818$ για το κίτρινο και $R^2=0,6196$ για κόκκινο έδαφος.



Σχήμα 14.5. Ισόθερμες προσρόφησης του Zn^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κίτρινο έδαφος, σε τελικό $pH \approx 5$.



Σχήμα 14.6. Ισόθερμες προσρόφησης του Zn^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κόκκινο έδαφος, σε τελικό $pH \cong 5$.

Τόσο στα Σχήματα 14.1 και 14.2, όσο και στα Σχήματα 14.3 και 14.4, παρατηρούμε από τους συντελεστές συσχέτισης, ότι η ισόθερμη του Langmuir εκφράζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα παρόλο που το μοντέλο του Langmuir θεωρεί ότι υπάρχει ομοιογένεια στις θέσεις προσρόφησης.

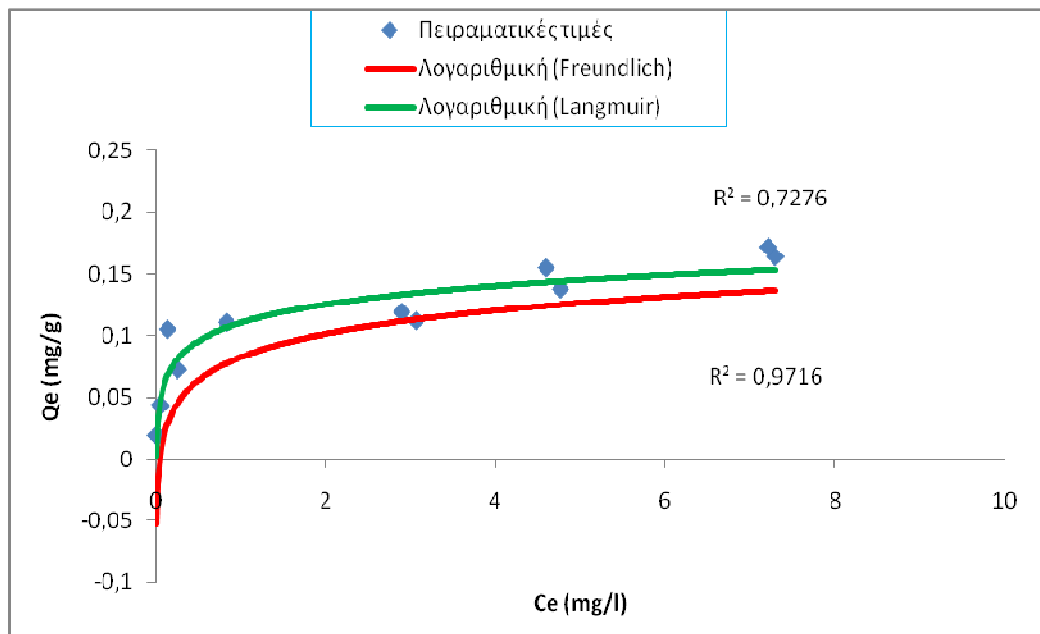
Στον Πίνακα 14.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μη γραμμικής προσέγγισης των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα του Langmuir και του Freundlich. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα των χωμάτων, για τον Zn^{2+} , εκφρασμένη σε ποσό μετάλλου που δεσμεύεται ανά γραμμάριο καολινίτη, υπολογίζεται από το μοντέλο του Langmuir (Q_m). Για να προβλέψουμε αν η προσρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir, υπολογίσαμε τον αδιάστατο συντελεστή R_L (Altindogan et al., 2000 and Rao et al., 2002):

	Langmuir			Freundlich	
	$K_L(L/g)$	$Q_m(mg/g)$	R_L	$K_f(mg/g)$	N
pH=3.5					
Κίτρινο	0,0231	3	0,81	0,0211	8
Κόκκινο	0,005	4,709	0,67	0,0037	0,6398
	Langmuir			Freundlich	
	$K_L(L/g)$	$Q_m(mg/g)$	R_L	$K_f(mg/g)$	N
pH=5					
Κίτρινο	0,0349	7	0,229	0	1
Κόκκινο	0,077	4	0,118	0,0342	1

Πίνακας 14.2. Οι συντελεστές των ισόθερμων Langmuir και Freundlich

14.2. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ Ni^{2+}

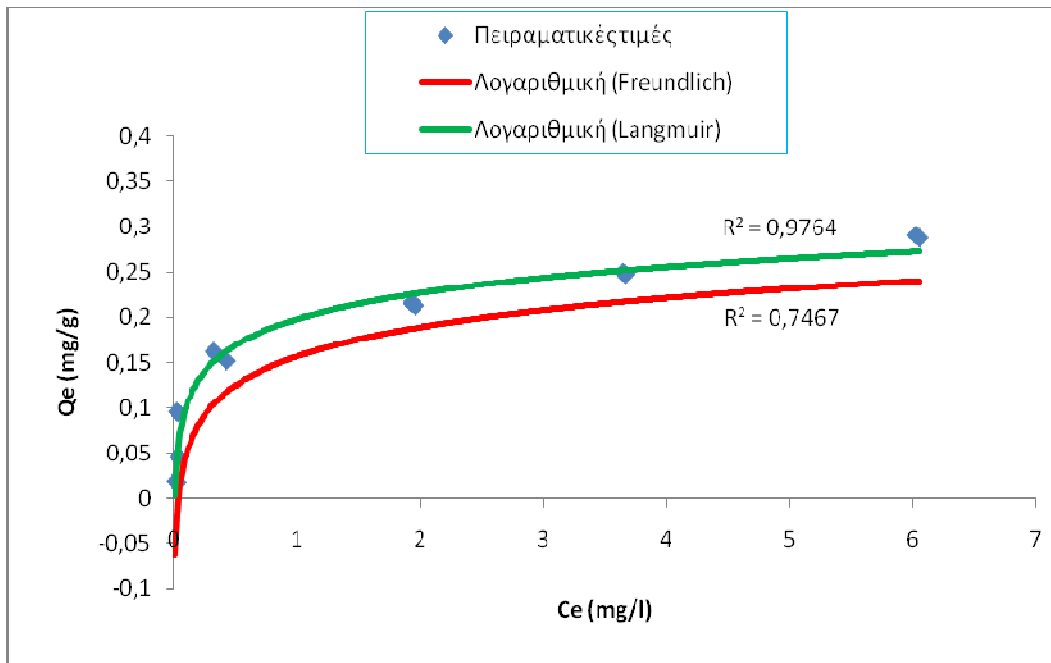
Στο Σχήμα 14.7 παρατηρούμε ότι για τιμή $pH \cong 5$ η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστή συσχέτισης 0,6889 προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με την ισόθερμη του Freundlich, στη μη γραμμική της μορφή, για την οποία υπολογίστηκε $R^2=0,7337$.



Σχήμα 14.7. Ισόθερμες προσρόφησης του Ni^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στον καολινίτη, σε τελικό $pH \cong 5$.

Στο Σχήμα 14.8 παρατηρούμε ότι για τιμή $pH \cong 7$ η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστή συσχέτισης 0,9764 προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά

δεδομένα συγκριτικά με την ισόθερμη του Freundlich, στη μη γραμμική της μορφή, για την οποία υπολογίστηκε $R^2=0,7467$.



Σχήμα 14.8. Ισόθερμες προσρόφησης του Ni^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στον καολινίτη, σε τελικό $pH \cong 7$.

	Langmuir			Freundlich	
	$K_L(L/g)$	$Q_m(mg/g)$	R_L	$K_f(mg/g)$	n
pH=5					
Καολινίτης	6,4847	0,14615	0,0169	0,005	0,5854
pH=7					
Καολινίτης	6,5838	0,259	0,0169	0,05156	8,16685

Πίνακας 14.3. Οι συντελεστές των ισόθερμων Langmuir και Freundlich

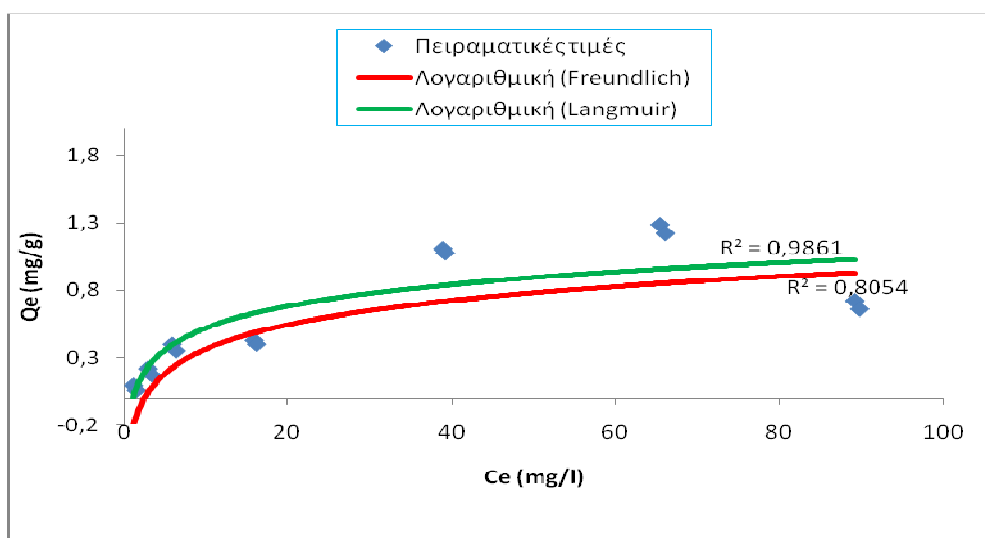
Για τιμή $pH \cong 5$ παρατηρούμε ότι ο αδιάστατος συντελεστής R_L στον καολινίτη είναι μικρότερος της μονάδας και άρα η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir. Για τιμή $pH \cong 7$ παρατηρούμε ότι ο αδιάστατος συντελεστής R_L στον καολινίτη είναι μικρότερος της μονάδας και άρα η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir.

Για να αξιολογήσουμε ποια ισόθερμη προσομοιάζει καλύτερα τα αποτελέσματα στο Σχήμα 14.3 κάνουμε γραμμική συσχέτιση των αποτελεσμάτων με στατιστικό

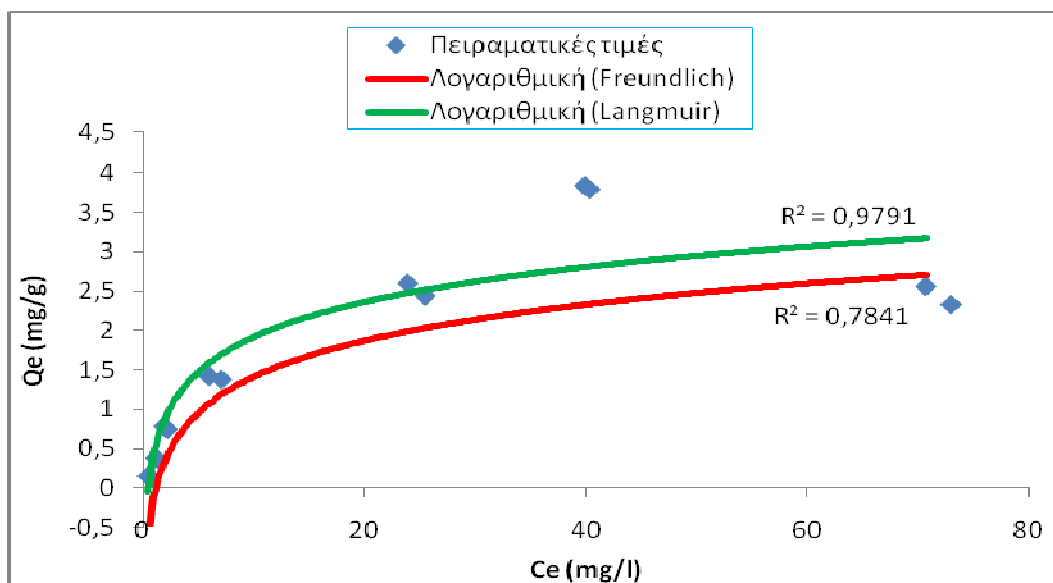
έλεγχο R^2 και παρατηρούμε ότι η ισόθερμη του Langmuir, για τις δύο τιμές pH, προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα στον καολινίτη.

Στα Σχήματα 14.9 και 14.10 απεικονίζεται η προσρόφηση του Ni^{2+} , από το κίτρινο και κόκκινο χώμα αντίστοιχα, σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, σε τελικό Ph του αιωρήματος $\cong 3.5$ και 5. Είναι εμφανές από τα Σχήματα 14.9 και 14.10 ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, αυξάνει το ποσό του μετάλλου που προσροφάτε ανά γραμμάριο χώματος. Η υψηλότερη συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα ενισχύει την απαραίτητη κινητήρια δύναμη του ιόντος του μετάλλου για να αντικαταστήσει τα κατιόντα στην επιφάνεια των μικροπόρων των χωμάτων μέσα στο δεδομένο χρονικό διάστημα (Du et al., 2005, Abadzik and Ryan, 2001). Ωστόσο, αυτή η αυξανόμενη τάση έχει ισχύ μέχρι το σημείο στο οποίο έχει επιτευχθεί η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης των χωμάτων για το συγκεκριμένο μέταλλο.

Στα Σχήματα 14.9 και 14.10 παρατηρούμε ότι για τιμή $pH \cong 3.5$ η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστές συσχέτισης 0,9861 και 0,9791 αντίστοιχα για τα δύο εδάφη προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με την ισόθερμη του Freundlich, στη μη γραμμική της μορφή, για την οποία υπολογίστηκαν $R^2=0,8054$ και $R^2=0,7841$ αντίστοιχα.

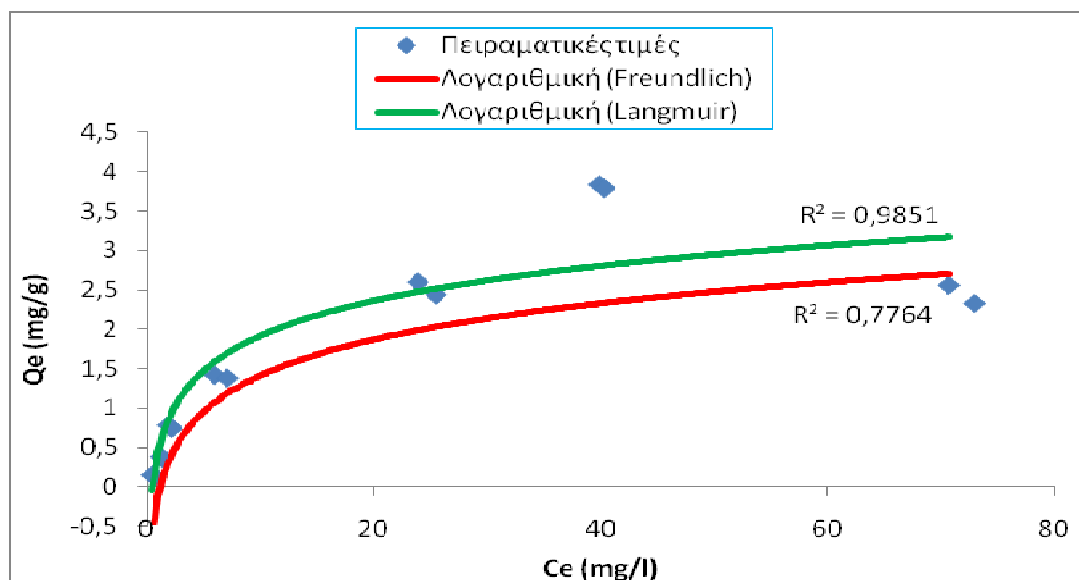


Σχήμα 14.9. Ισόθερμες προσρόφησης του Ni^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κίτρινο έδαφος, σε τελικό Ph αιωρήματος $\cong 3.5$.

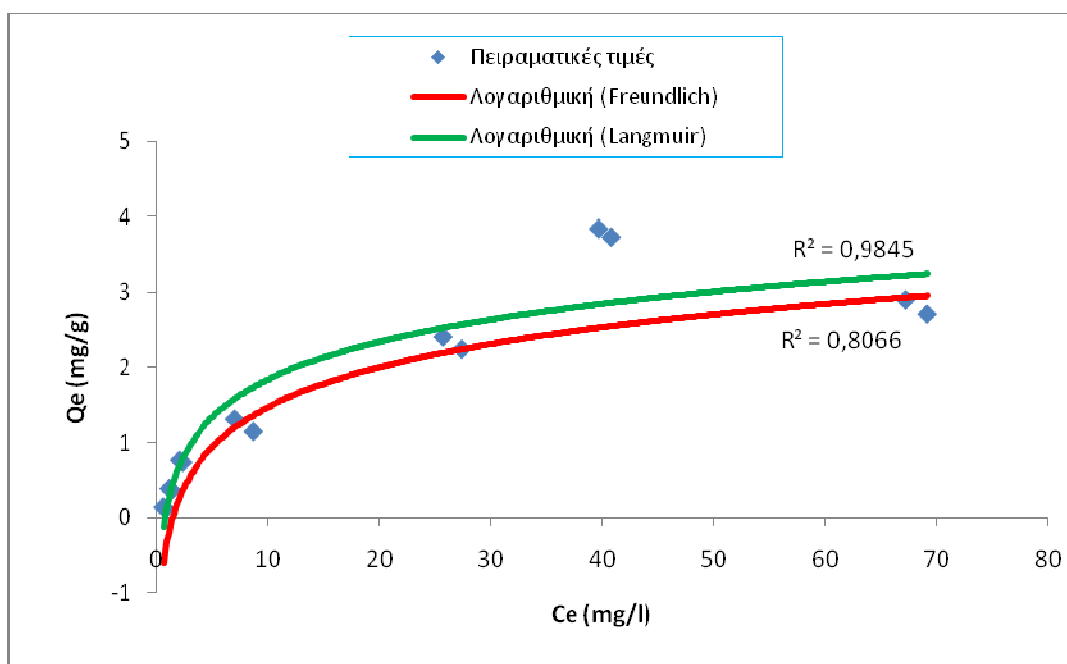


Σχήμα 14.10. Ισόθερμες προσρόφησης του Ni^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κόκκινο έδαφος, σε τελικό Ph αιωρήματος $\cong 3.5$.

Στα Σχήματα 14.10 και 14.11 παρατηρούμε ότι για τιμή $\text{pH} \cong 3.5$ η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστές συσχέτισης 0,9851 και 0,9845 αντίστοιχα για τα δύο εδάφη προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με την ισόθερμη του Freundlich, στη μη γραμμική της μορφή, για την οποία υπολογίστηκαν $R^2=0,7764$ και $R^2=0,8066$ αντίστοιχα.



Σχήμα 14.11. Ισόθερμες προσρόφησης του Ni^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κίτρινο έδαφος, σε τελικό Ph αιωρήματος $\cong 5$.



Σχήμα 14.12. Ισόθερμες προσρόφησης του Ni^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κόκκινο έδαφος, σε τελικό Ph αιωρήματος $\cong 5.5$.

Τόσο στα Σχήματα 14.9 και 14.10, όσο και στα Σχήματα 14.11 και 14.12, παρατηρούμε από τους συντελεστές συσχέτισης, ότι η ισόθερμη του Langmuir εκφράζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα παρόλο που το μοντέλο του Langmuir θεωρεί ότι υπάρχει ομοιογένεια στις θέσεις προσρόφησης.

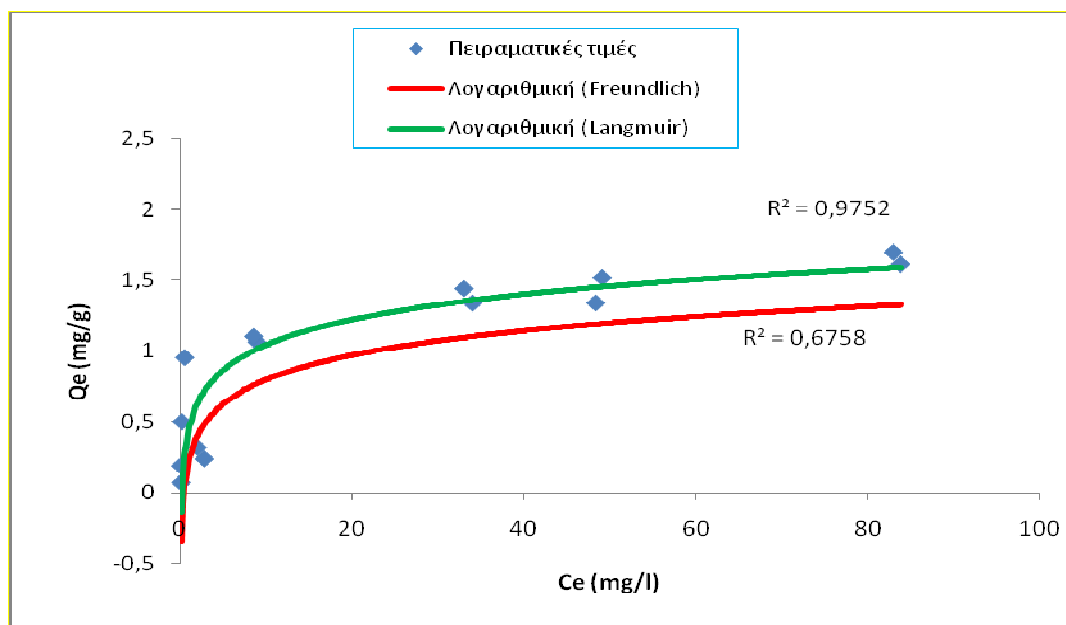
Στον Πίνακα 14.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μη γραμμικής προσέγγισης των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα του Langmuir και του Freundlich. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα των χωμάτων, για τον Ni^{2+} , εκφρασμένη σε ποσό μετάλλου που δεσμεύεται ανά γραμμάριο χώματος, υπολογίζεται από το μοντέλο του Langmuir (Q_m). Για να προβλέψουμε αν η προσρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir, υπολογίσαμε τον αδιάστατο συντελεστή R_L (Altindogan et al., 2000 and Rao et al., 2002):

pH=3.5	Langmuir			Freundlich	
	$K_L(L/g)$	$Q_m(mg/g)$	R_L	$K_f(mg/g)$	n
Κίτρινο	0,0654	1,2046	0,137	0,000346	0,271
Κόκκινο	0,0491	0,8841	0,1745	0,0203	13,889
PH=5	Langmuir			Freundlich	
	$K_L(L/g)$	$Q_m(mg/g)$	R_L	$K_f(mg/g)$	n
Κίτρινο	0,123	3,4703	0,077	0,0478	8,165
Κόκκινο	0,0746	3,9189	0,122	0,0545	12,159

Πίνακας 14.4. Οι συντελεστές των ισόθερμων Langmuir και Freundlich

14.3. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ Cu^{2+}

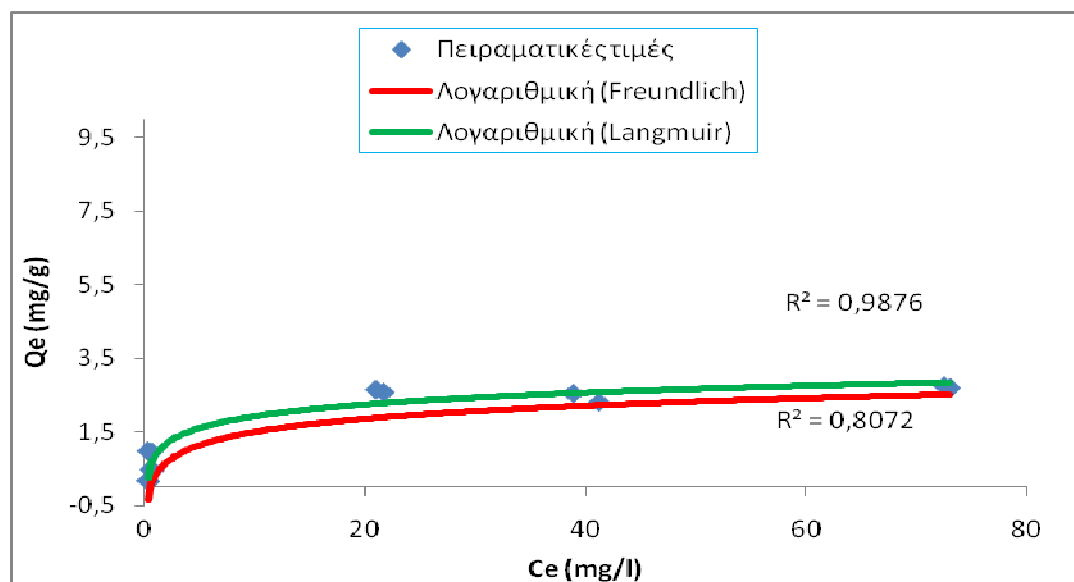
Στο Σχήμα 14.13 παρατηρούμε ότι για τιμή $pH \approx 5$ η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστή συσχέτισης 0,9752 προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με την ισόθερμη του Freundlich, στη μη γραμμική της μορφή, για την οποία υπολογίστηκε $R^2=0,6758$.



Σχήμα 14.13. Ισόθερμες προσρόφησης του Cu^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στον καολινίτη, σε τελικό $pH \approx 5$.

Στο Σχήμα 14.14 παρατηρούμε ότι για τιμή $pH \approx 7$ η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστή συσχέτισης 0,9876 προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά

δεδομένα συγκριτικά με την ισόθερμη του Freundlich, στη μη γραμμική της μορφή, για την οποία υπολογίστηκε $R^2=0,8072$.



Σχήμα 14.14. Ισόθερμες προσρόφησης του Cu^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στον καολινίτη, σε τελικό Ph αιωρήματος $\cong 7$.

		Langmuir			Freundlich	
pH=5	$K_L(\text{L/g})$	$Q_m(\text{mg/g})$	R_L	$K_f(\text{mg/g})$	n	
Καολινίτης	0,186	1,6617	0,051	0,0119	1,363	
pH=7	$K_L(\text{L/g})$	$Q_m(\text{mg/g})$	R_L	$K_f(\text{mg/g})$	n	
Καολινίτης	0,8243	2,6746	0,011	0,024	3,177	

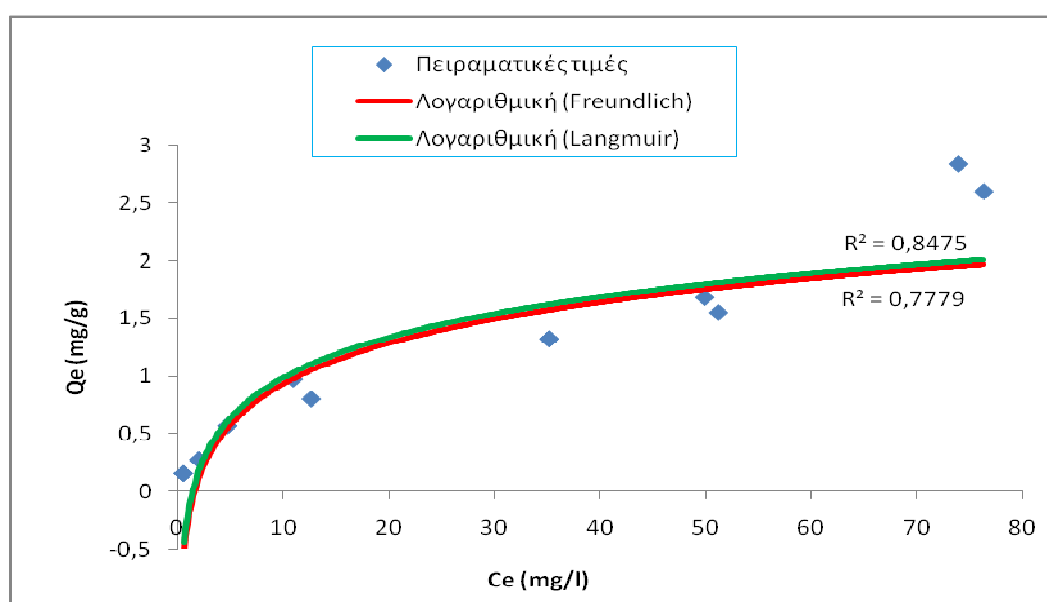
Πίνακας 14.5. Οι συντελεστές των ισόθερμων Langmuir και Freundlich

Για τιμή $\text{pH} \cong 5$ παρατηρούμε ότι ο αδιάστατος συντελεστής R_L στον καολινίτη είναι μικρότερος της μονάδας και άρα η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir. Για τιμή $\text{pH} \cong 7$ παρατηρούμε ότι ο αδιάστατος συντελεστής R_L στον καολινίτη είναι μικρότερος της μονάδας οπότε ακολουθεί και την ισόθερμη του Langmuir.

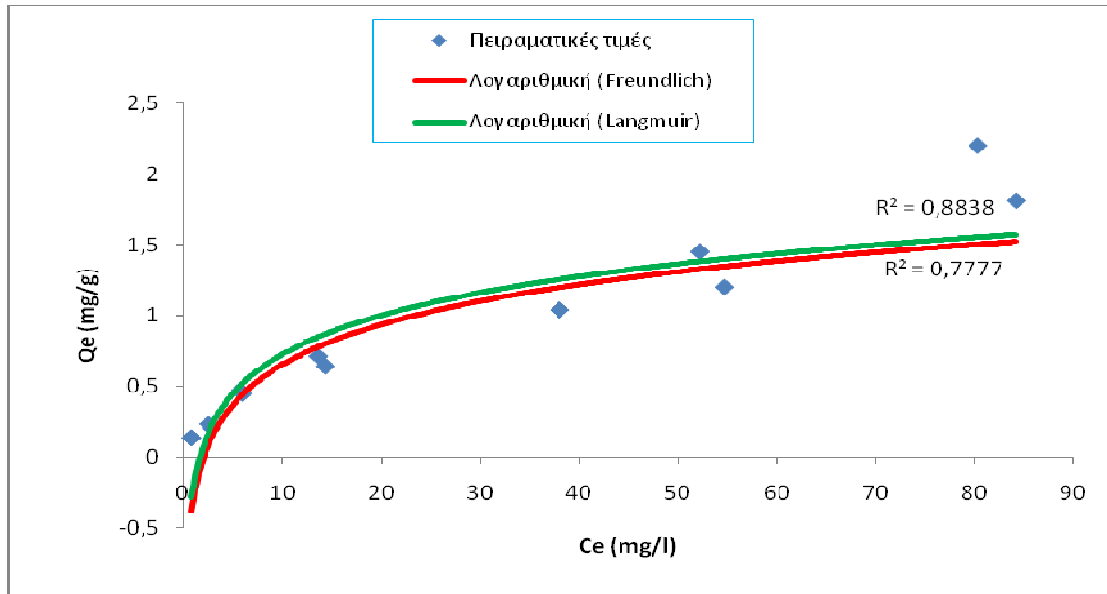
Για να αξιολογήσουμε ποια ισόθερμη προσομοιάζει καλύτερα τα αποτελέσματα κάνουμε γραμμική συσχέτιση των αποτελεσμάτων με στατιστικό έλεγχο R^2 και παρατηρούμε ότι η ισόθερμη του Langmuir, για τις δύο τιμές pH, προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα στον καολινίτη.

Στα Σχήματα 14.15. και 14.16. απεικονίζεται η προσρόφηση του Cu^{2+} , από το κίτρινο και κόκκινο χώμα αντίστοιχα, σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, σε τελικό $\text{pH} \cong 3.5$ και 5. Είναι εμφανές από τα Σχήματα 14.15. και 14.16. ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, αυξάνει το ποσό του μετάλλου που προσροφάτε ανά γραμμάριο εδάφους. Η υψηλότερη συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα ενισχύει την απαραίτητη κινητήρια δύναμη του ιόντος του μετάλλου για να αντικαταστήσει τα κατιόντα στην επιφάνεια των μικροπόρων των χωμάτων μέσα στο δεδομένο χρονικό διάστημα (Du et al., 2005, Abadzik and Ryan, 2001). Ωστόσο, αυτή η αυξανόμενη τάση έχει ισχύ μέχρι το σημείο στο οποίο έχει επιτευχθεί η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης των χωμάτων για το συγκεκριμένο μέταλλο.

Στα Σχήματα 14.15. και 14.16 παρατηρούμε ότι για τιμή $\text{pH} \cong 3.5$ η ισόθερμη του Freundlich με συντελεστές συσχέτισης 0,7779 και 0,7777 αντίστοιχα για τα δύο εδάφη προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με την ισόθερμη του Langmuir, στη μη γραμμική της μορφή, για την οποία υπολογίστηκαν $R^2=0,8475$ και $R^2=0,8838$ αντίστοιχα.

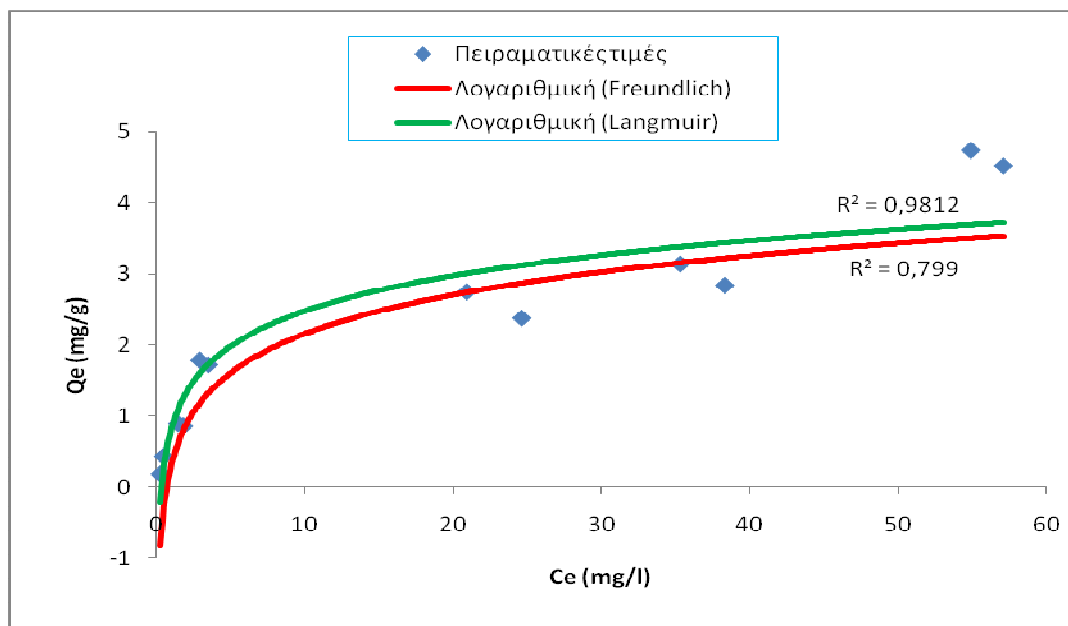


Σχήμα 14.15. Ισόθερμες προσρόφησης του Cu^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κίτρινο έδαφος, σε τελικό $\text{pH} \cong 3.5$.

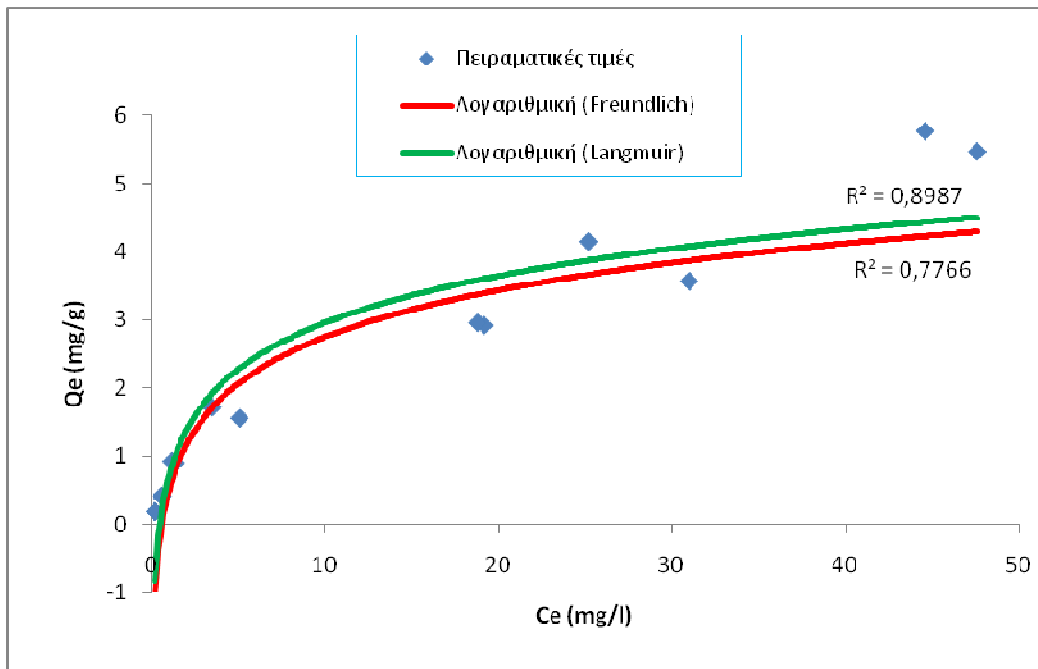


Σχήμα 14.16. Ισόθερμες προσρόφησης του Cu^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κόκκινο έδαφος, σε τελικό $\text{pH} \cong 3.5$.

Στα Σχήματα 14.17 και 14.18 παρατηρούμε ότι για τιμή $\text{pH} \cong 5$ η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστές συσχέτισης 0,9812 και 0,8987 αντίστοιχα για τα δύο εδάφη προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με την ισόθερμη του Freundlich, στη μη γραμμική της μορφή, για την οποία υπολογίστηκαν $R^2=0,799$ και $R^2=0,7766$ αντίστοιχα.



Σχήμα 14.17. Ισόθερμες προσρόφησης του Cu^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κίτρινο έδαφος, σε τελικό $\text{pH} \cong 5$.



Σχήμα 14.18. Ισόθερμες προσρόφησης του Cu^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κόκκινο έδαφος, σε τελικό $\text{pH} \cong 5$.

Στα Σχήματα 14.15 και 14.16 παρατηρούμε από τους συντελεστές συσχέτισης, ότι η ισόθερμη του Freundlich εκφράζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα ενώ στα Σχήματα 14.17 και 14.18, παρατηρούμε από τους συντελεστές συσχέτισης, ότι η ισόθερμη του Langmuir εκφράζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα παρόλο που το μοντέλο του Langmuir θεωρεί ότι υπάρχει ομοιογένεια στις θέσεις προσρόφησης.

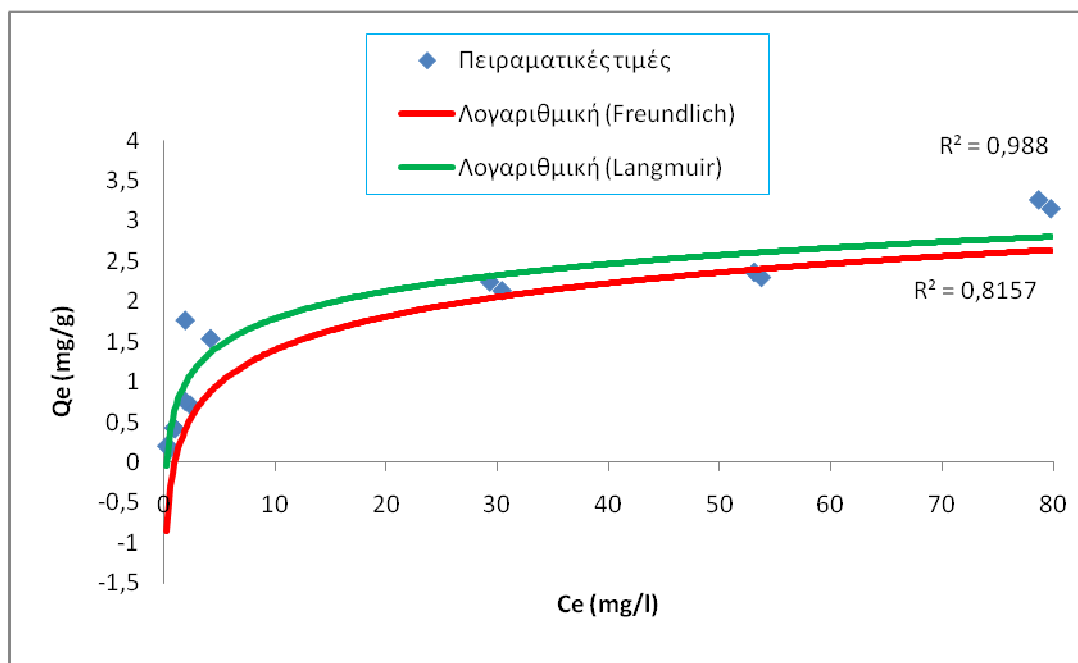
Στον Πίνακα 14.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μη γραμμικής προσέγγισης των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα του Langmuir και του Freundlich. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα των χωμάτων, για τον Cu^{2+} , εκφρασμένη σε ποσό μετάλλου που δεσμεύεται ανά γραμμάριο εδάφους, υπολογίζεται από το μοντέλο του Langmuir (Q_m). Για να προβλέψουμε αν η προσρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir, υπολογίσαμε τον αδιάστατο συντελεστή R_L (Altindogan et al., 2000 and Rao et al., 2002):

		Langmuir			Freundlich	
pH=3.5	K_L(L/g)	Q_m(mg/g)	R_L	K_f(mg/g)	n	
Κίτρινο	0,0082	6,525	0	0,0275	3,734	
Κόκκινο	0,0134	3,5308	0,42179	0,01076	1,1643	
		Langmuir			Freundlich	
pH=5	K_L(L/g)	Q_m(mg/g)	R_L	K_f(mg/g)	n	
Κίτρινο	0,1688	4,0765	0,0547	0,069	4,64	
Κόκκινο	0,0336	8,603	0,2253	0,084	2,323	

Πίνακας 14.6. Οι συντελεστές των ισόθερων Langmuir και Freundlich

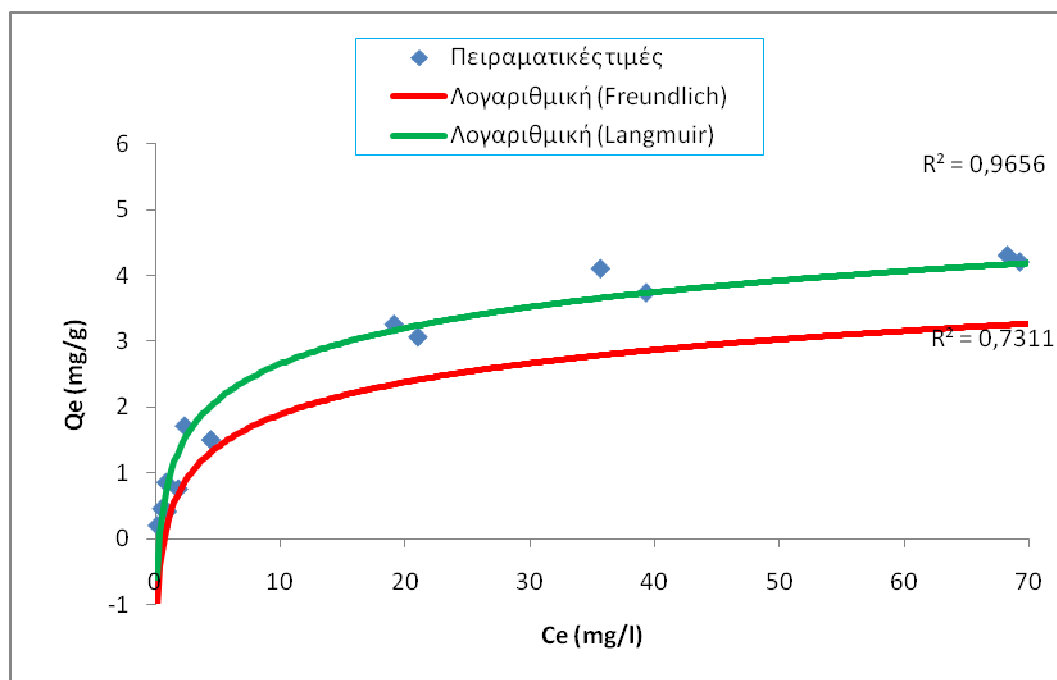
14.4. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ Cd²⁺

Στο Σχήμα 14.19 παρατηρούμε ότι για τιμή pH≅5 η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστή συσχέτισης 0,988 προσαρμόζεται καλά στα πειραματικά δεδομένα, ενώ η ισόθερμη του Freundlich, στη μη γραμμική της μορφή, δεν προσαρμόζεται καλά στα πειραματικά δεδομένα για την οποία υπολογίστηκε R²=0.8157.



Σχήμα 14.19. Ισόθερμες προσρόφησης του Cd²⁺, του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στον καολινίτη, σε τελικό pH ≅5.

Στο Σχήμα 14.20 παρατηρούμε ότι για τιμή $pH \cong 7$ η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστή συσχέτισης 0.9656 προσαρμόζεται καλά στα πειραματικά δεδομένα, ενώ η ισόθερμη του Freundlich, στη μη γραμμική της μορφή, δεν προσαρμόζεται καλά στα πειραματικά δεδομένα για την οποία υπολογίστηκε $R^2=0.7311$.



Σχήμα 14.20. Ισόθερμες προσρόφησης του Cd^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στον καολινίτη, σε τελικό $pH \cong 7$.

		Langmuir			Freundlich	
pH=5	$K_L(L/g)$	$Q_m(mg/g)$	R_L	$K_f(mg/g)$	n	
Καολινίτης	0,248	2,82	0,0349	0,03267	3,156	
pH=7	$K_L(L/g)$	$Q_m(mg/g)$	R_L	$K_f(mg/g)$	n	
Καολινίτης	0,142	4,58	0,0595	0,0718	12,553	

Πίνακας 14.7. Οι συντελεστές των ισόθερμων Langmuir και Freundlich

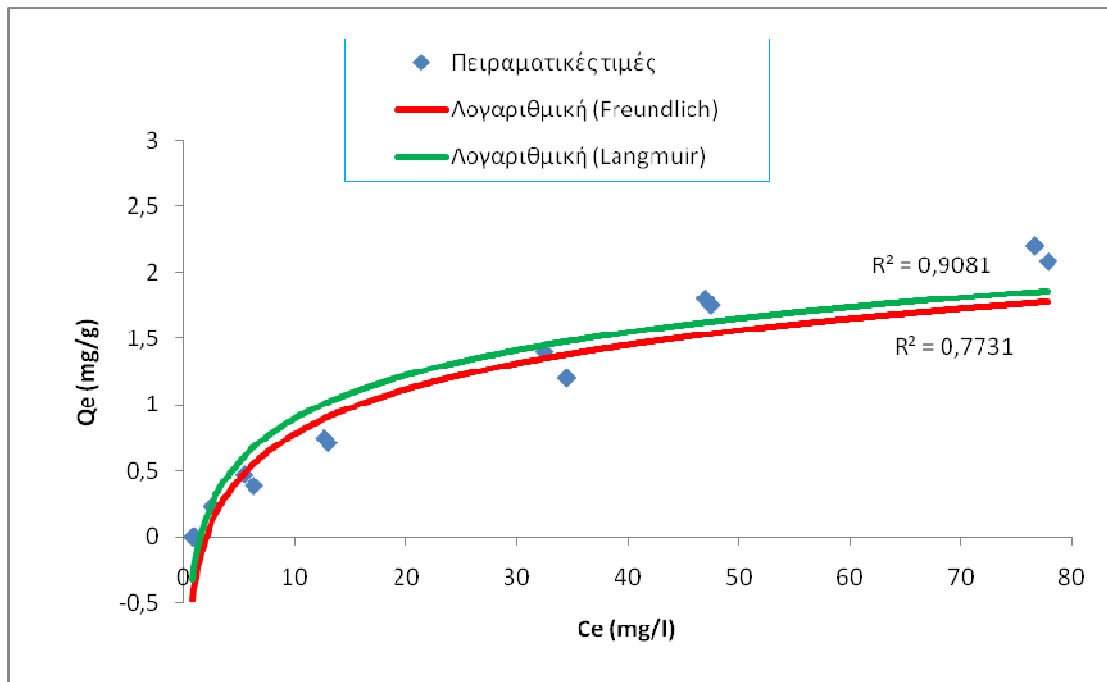
Για τιμή $pH \cong 5$ παρατηρούμε ότι ο αδιάστατος συντελεστής R_L στον καολινίτη είναι μικρότερος της μονάδας και άρα η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την

ισόθερμη του Langmuir. Για τιμή $pH \cong 7$ παρατηρούμε ότι ο αδιάστατος συντελεστής R_L στον καολινίτη είναι μικρότερος της μονάδας και άρα η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir.

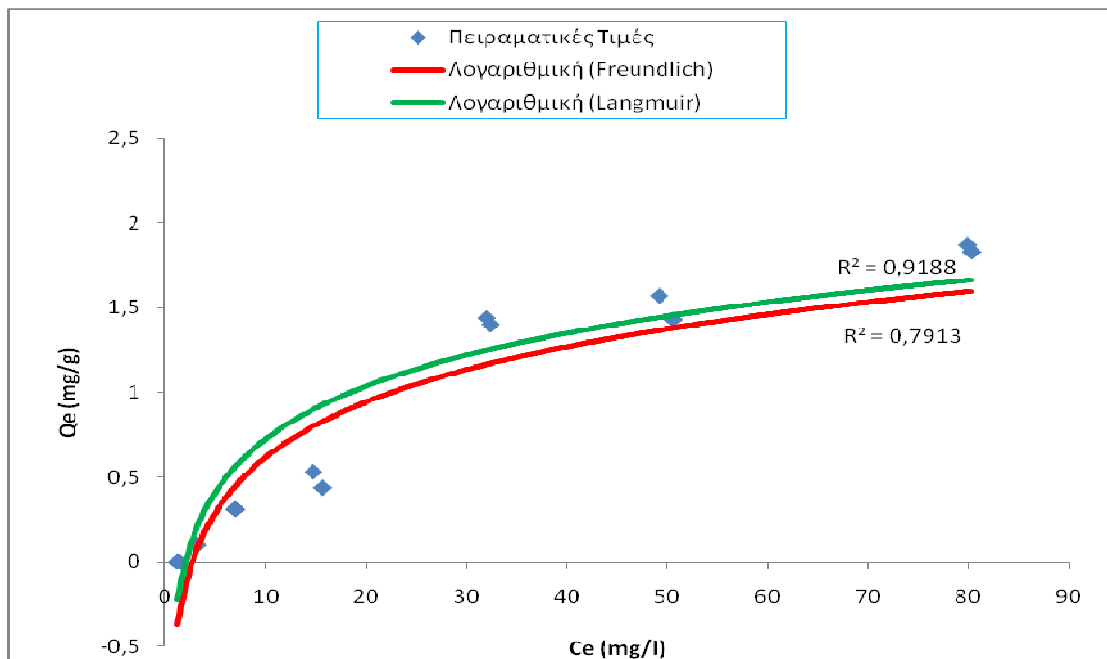
Για να αξιολογήσουμε ποια ισόθερμη προσομοιάζει καλύτερα τα αποτελέσματα κάνουμε γραμμική συσχέτιση των αποτελεσμάτων με στατιστικό έλεγχο R^2 και παρατηρούμε ότι η ισόθερμη του Langmuir, για τις δύο τιμές pH, προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα στον καολινίτη.

Στα Σχήματα 14.21. και 14.22. απεικονίζεται η προσρόφηση του Cd^{2+} , από το κίτρινο και κόκκινο έδαφος αντίστοιχα, σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, σε τελικό Ph του αιωρήματος $\cong 3.5$ και 5. Είναι εμφανές από τα Σχήματα 14.21. και 14.22. ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, αυξάνει το ποσό του μετάλλου που προσροφάτε ανά γραμμάριο εδάφους. Η υψηλότερη συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα ενισχύει την απαραίτητη κινητήρια δύναμη του ιόντος του μετάλλου για να αντικαταστήσει τα κατιόντα στην επιφάνεια των μικροπόρων των εδαφών μέσα στο δεδομένο χρονικό διάστημα (Du et al., 2005, Abadzik and Ryan, 2001). Ωστόσο, αυτή η αυξανόμενη τάση έχει ισχύ μέχρι το σημείο στο οποίο έχει επιτευχθεί η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης των εδαφών για το συγκεκριμένο μέταλλο.

Στα Σχήματα 14.21. και 14.22. παρατηρούμε ότι για τιμή $pH \cong 3.5$ η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστές συσχέτισης 0,9081 και 0,9188 αντίστοιχα για τα δύο εδάφη προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με την ισόθερμη του Freundlich Langmuir, στη μη γραμμική της μορφή, για την οποία υπολογίστηκαν $R^2=0,7731$ και $R^2=0,7913$ αντίστοιχα.



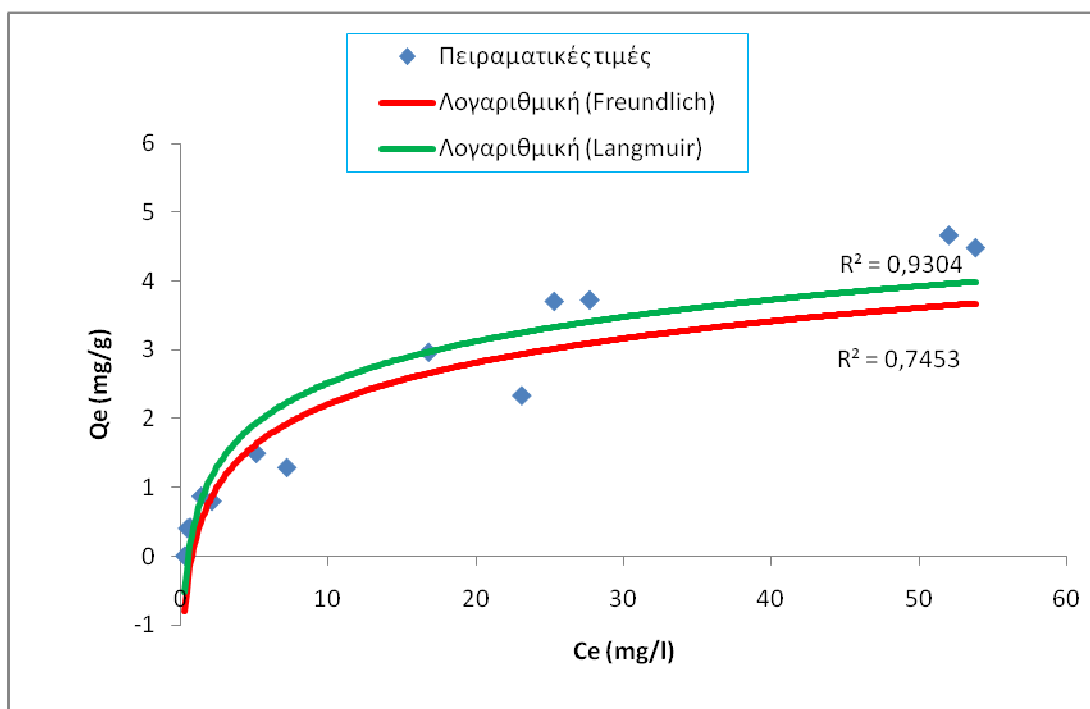
Σχήμα 14.21. Ισόθερμες προσρόφησης του Cd^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κίτρινο έδαφος, σε τελικό $\text{pH} \cong 3.5$.



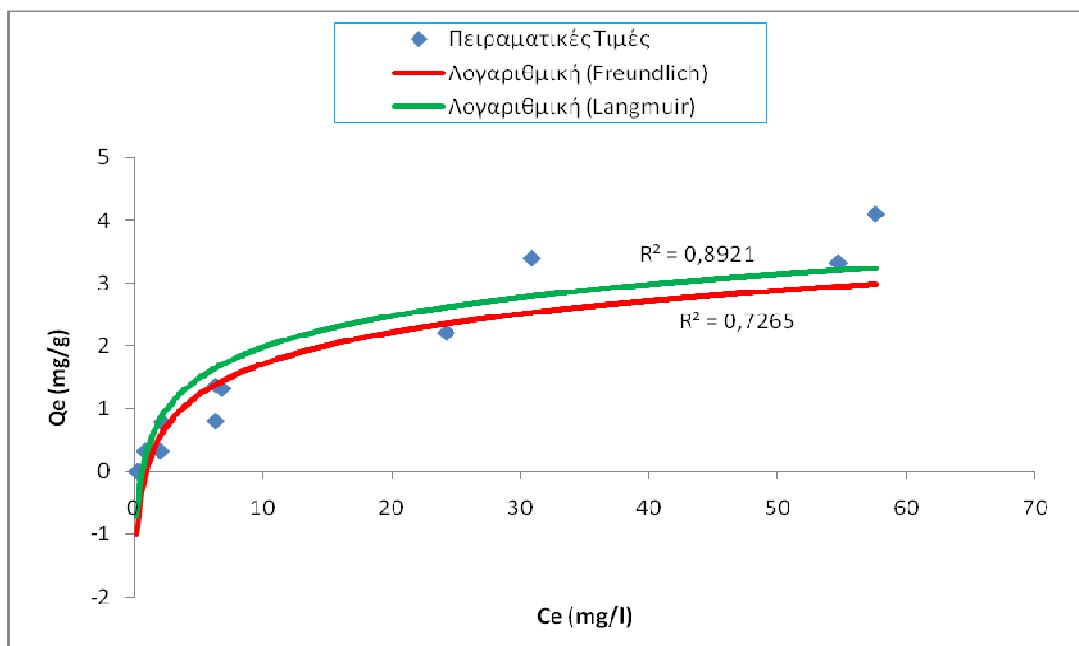
Σχήμα 14.22. Ισόθερμες προσρόφησης του Cd^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κόκκινο έδαφος, σε τελικό $\text{pH} \cong 3.5$.

Στα Σχήματα 14.23. και 14.24. παρατηρούμε ότι για τιμή $\text{pH} \cong 5$ η ισόθερμη του Langmuir με συντελεστές συσχέτισης 0,9304 και 0,8921 αντίστοιχα για τα δύο εδάφη προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με την

ισόθερμη του Freundlich, στη μη γραμμική της μορφή, για την οποία υπολογίστηκαν $R^2=0,7453$ και $R^2=0,7265$ αντίστοιχα.



Σχήμα 14.23. Ισόθερμες προσρόφησης του Cd^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κίτρινο έδαφος, σε τελικό $pH \cong 5$.



Σχήμα 14.24. Ισόθερμες προσρόφησης του Cd^{2+} , του Langmuir και του Freundlich, μη γραμμικής μορφής, στο κόκκινο έδαφος, σε τελικό $pH \cong 5$.

Τόσο στα Σχήματα 14.21 και 14.22, όσο και στα Σχήματα 14.23 και 14.24, παρατηρούμε από τους συντελεστές συσχέτισης, ότι η ισόθερμη του Langmuir εκφράζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα παρόλο που το μοντέλο του Langmuir θεωρεί ότι υπάρχει ομοιογένεια στις θέσεις προσρόφησης.

	Langmuir		Freundlich		
pH=3.5	$K_L(L/g)$	$Q_m(mg/g)$	R_L	$K_f(mg/g)$	n
Κίτρινο	0,0201	3,5105	0,335	0,0226	2,8809
Κόκκινο	0,0168	3,322	0,376	0,02	3,668
	Langmuir		Freundlich		
pH=5	$K_L(L/g)$	$Q_m(mg/g)$	R_L	$K_f(mg/g)$	n
Κίτρινο	0,0465	6,309	0,179	0,0434	1,17499
Κόκκινο	0,43	5,259	0,023	0,0088	0,465

Πίνακας 14.8. Οι συντελεστές των ισόθερμων Langmuir και Freundlich

Στον Πίνακα 14.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μη γραμμικής προσέγγισης των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα του Langmuir και του Freundlich. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα των χωμάτων, για τον Cd^{2+} , εκφρασμένη σε ποσό μετάλλου που δεσμεύεται ανά γραμμάριο εδάφους, υπολογίζεται από το μοντέλο του Langmuir (Q_m). Για να προβλέψουμε αν η προσρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir, υπολογίσαμε τον αδιάστατο συντελεστή R_L (Altindogan et al., 2000 and Rao et al., 2002):

		pH	Σταθερές Langmuir			Σταθερές Freundlich		R ²	
			K(L/g)	Qm(mg/g)	R _L	Kf(mg/g)	n	Langmuir	Feundlich
Zn²⁺	Καολινίτης	5	0,931	2,485	0,10495	0,034	7,536	0,9893	0,8382
	Καολινίτης	7	0,0654	7,315	0,14306	0,142	8,164	0,9519	0,7888
	Κίτρινο	3,5	0,0231	3	0,81	0,0211	8	0,9333	0,8063
	Κίτρινο	5	0,0349	7	0,229	0	1	0,899	0,7818
	Κόκκινο	3,5	0,005	4,709	0,67	0,0037	0,6398	0,8265	0,7766
	Κόκκινο	5	0,077	4	0,118	0,0342	1	0,971	0,776
Ni²⁺	Καολινίτης	5	6,487	0,14615	0,169	0,005	0,5854	0,7276	0,9716
	Καολινίτης	7	6,5938	0,258	0,0169	0,05156	8,16685	0,9764	0,7467
	Κίτρινο	3,5	0,0654	1,2046	0,137	0,000346	0,271	0,8846	0,565
	Κίτρινο	5	0,123	3,4703	0,077	0,0478	8,165	0,9845	0,8066
	Κόκκινο	3,5	0,0491	0,8841	0,1745	0,0203	13,889	0,9861	0,8054
	Κόκκινο	5	0,0746	3,9189	0,122	0,0545	12,159	0,9851	0,7764
Cu²⁺	Καολινίτης	5	0,186	1,6617	0,051	0,0119	1,363	0,9654	0,6664
	Καολινίτης	7	0,8243	2,6746	0,011	0,024	3,177	0,9876	0,8072
	Κίτρινο	3,5	0,0082	6,525	0,00001192	0,0275	3,734	0,8475	0,7779
	Κίτρινο	5	0,1688	4,0765	0,0547	0,069	4,64	0,9812	0,799
	Κόκκινο	3,5	0,0134	3,5308	0,42179	0,01076	1,1643	0,8838	0,7777
	Κόκκινο	5	0,0336	8,603	0,2253	0,084	2,323	0,8987	0,7766
Cd²⁺	Καολινίτης	5	0,248	2,82	0,0349	0,03267	3,156	0,988	0,8157
	Καολινίτης	7	0,142	4,58	0,0595	0,0718	12,553	0,9656	0,7311
	Κίτρινο	3,5	0,0201	3,5105	0,335	0,0226	2,8809	0,9081	0,7731
	Κίτρινο	5	0,0465	6,309	0,179	0,0434	1,17499	0,9304	0,7453
	Κόκκινο	3,5	0,0168	3,322	0,376	0,02	3,668	0,9188	0,7913
	Κόκκινο	5	0,43	5,259	0,023	0,0088	0,465	0,8921	0,7265

Πίνακας 14.9. Οι συντελεστές των ισόθερμων Langmuir και Freundlich

Όπως φαίνεται στο Πίνακα 14.9, σύμφωνα με τη σταθερά του Langmuir, Q_m , έτσι όπως υπολογίστηκε από το στατιστικό πακέτο Statistica 2008, μας δείχνει το μέγιστο της προσρόφησης για κάθε στοιχείο. Για εκείνα τα στοιχεία που ακολουθούν την ισόθερμη του Langmuir, λαμβάνοντας υπόψιν το R^2 και το R_L , η σειρά εκλεκτικότητας που διαμορφώνεται με βάση το Q_m , στον καολινίτη είναι η εξής: α) σε $pH \cong 5$: $Cd > Zn > Cu > Ni$ και β) σε $pH \cong 7$: $Zn > Cd > Cu > Ni$. Στο κίτρινο έδαφος και σε $pH \cong 3.5$ α₁): $Cu > Cd > Zn > Ni$ και β₁) σε $pH \cong 5$: $Zn > Cd > Cu > Ni$, ενώ στο κόκκινο έδαφος και σε $pH \cong 3.5$ α₂): $Zn > Cu > Cd > Ni$ και β₂) σε $pH \cong 5$: $Cu > Cd > Zn > Ni$.

E. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η ικανότητα του καολινίτη και δύο εδαφών της τάξεως των Alfisols να προσροφούν κατιόντα Cu(II), Zn(II), Ni(II) και Cd(II) από υδατικά διαλύματα. Η προσρόφηση των κατιόντων μετάλλων και στα τρία προσροφητικά υλικά, επηρεάζεται από την τιμή του pH του διαλύματος και από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα. Στο εύρος pH 2-9, παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση του pH, αυξάνεται η προσρόφηση των μετάλλων. Σε όξινες συνθήκες, ο καολινίτης βρέθηκε να μην μπορεί να δεσμεύσει αρκετά μεγάλες ποσότητες Ni και Cu από το διάλυμα ενώ προσόφησε μεγαλύτερα ποσά Cd και Zn, πιθανό, λόγω της ανταγωνιστικής δράσης των ιόντων H^+ με τα κατιόντα μετάλλων, καθώς και την επικράτηση ομάδων $\equiv Si-OH$ και $\equiv Al-OH^{2+}$, οι οποίες δίνουν θετικό φορτίο στην επιφάνεια του κλινοπιτιλόλιθου και δεν ευνοούν την προσρόφηση κατιόντων σε χαμηλές τιμές pH. Σε βασικό pH, μεγαλύτερες προσροφητικές ικανότητες για τον Zn και το Cd και όχι τόσο για τον Cu και το Ni. Σαν γενική παρατήρηση αξίζει να σημειώσουμε ότι ο καολινίτης εμφάνισε και για τις δύο τιμές pH την ίδια εκλεκτικότητα ως προς τα μέταλλα προσρόφησης.

Σε εύρος αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου 2 - 100 mg/L και σε τιμές pH ≈ 3.5 και ≈ 5 για τα δύο εδάφη όπου μελετήθηκε η προσρόφηση, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ποσοστού της προσρόφησης στο κίτρινο και στο κόκκινο έδαφος αντίστοιχα. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στο γεγονός ότι αρχικά υπάρχουν κενές θέσεις για προσρόφηση, οι οποίες με την αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα καλύπτονται, με αποτέλεσμα τη μείωση του ποσοστού της προσρόφησης. Σε pH ≈ 3.5 το κίτρινο έδαφος βρέθηκε να μην μπορεί να δεσμεύσει μεγάλες ποσότητες Ni και Zn από το διάλυμα ενώ προσόφησε μεγαλύτερα ποσά Cu και Cd. Στην ίδια τιμή pH το κόκκινο έδαφος βρέθηκε να μην μπορεί να δεσμεύσει μεγάλες ποσότητες Ni και Cd, ενώ προσόφησε μεγαλύτερα ποσά Zn και Cu. Σε τιμή pH ≈ 5 το κίτρινο έδαφος βρέθηκε να δεσμεύει μεγάλες ποσότητες Zn και Cd, ενώ δέσμευσε μικρότερα ποσά Ni και Cu. Αντίστοιχα στο κόκκινο έδαφος, στην ίδια τιμή pH, παρατηρήθηκε ότι είχε την ικανότητα να δεσμεύσει μεγάλες ποσότητες Cu και

Cd ενώ βρέθηκε να μην μπορεί να δεσμεύσει μεγάλες ποσότητες Ni και Zn από το διάλυμα.

Στα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης, στην κατάσταση της ισορροπίας, εφαρμόστηκαν οι ισόθερμες του Langmuir και του Freundlich στη μη γραμμική τους μορφή. Οι ισόθερμες του Langmuir με συντελεστή συσχέτισης R^2 να κυμαίνεται από 0.6889-0.9927 και συντελεστή $R_L < 1$, προσαρμόζονται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με τις ισόθερμες του Freundlich, για τις οποίες υπολογίστηκε R^2 μεταξύ 0.673-0.8156. Για εκείνα τα στοιχεία που ακολουθούν την ισόθερμη του Langmuir, λαμβάνοντας υπόψη το R^2 και το R_L , η σειρά εκλεκτικότητας που διαμορφώνεται με βάση το Q_m , στον καολινίτη είναι η εξής: α) σε $pH \cong 5$: Cd>Zn>Cu>Ni και β) σε $pH \cong 7$: Zn>Cd Cu>Ni . Στο κίτρινο χρώμα και σε $pH \cong 3.5$ α₁): Cu>Cd>Zn>Ni> και β₁) σε $pH \cong 5$: Zn>Cd>Cu>Ni >, ενώ στο κόκκινο χρώμα και σε $pH \cong 3.5$ α₂):Zn>Cu>Cd>Ni και β₂) σε $pH \cong 5$: Cu>Cd>Zn>Ni.

ΣΤ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Adriano, D.C., 1986. In Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag. New York. Chapter 12.

Alloway, B.J., 1995. Heavy Metals in Soils, Chapman & Hall. Z-6 Boundary Row, London SE1 & UN, UK.

Αντωνιάδης, Β., και Β. J., Alloway, 1998. Διαθεσιμότητα Cd και Zn σε εδάφη που δέχτηκαν ιλύ από βιολογικών καθαρισμών. 7 Πανελλήνιο Εδαφολογικό Συνέδριο. Αργίριο. Σελ 397-408.

Bache, B.W., 1979. The Encyclopaedia of Soil Science, Eds. Fairbridge, R.W. and FinkL, C.W. Dowden, Hutchinson & Ross, Stoudsburg. pp 487-492.

Boekhold, A.E.. and Van Der Zee S.E.A.T.M. 1992. Significance of Soil Chemical Heterogeneity for Spatial Behaviour of Cadmium in Field Soils. *Soil Sci.Soc. Am. J.* 56: 747-754.

Boekhold, A.E., E.J.M. Temminghoff and Van Der Zee, S.E.A.T.M.1993. Influence of electrolyte composition and pH on Cd sorption by an acid sandy soil. *Journal of Soil Science.* 44: 85-96.

Bodek, I., W. Lyman, W. F. Reehl, and D. H. Rosenblatt, 1988). Eds. Environmental Inorganic Chemistry. Pergamon Press. New York.

Boekhold, A.E., and Van Der Zee, S.E.A.T.M., 1992. Significance of Soil Chemical Heterogeneity for Spatial Behaviour of Cadmium in Field Soils. *Soil Sci.Soc. Am. J.* 56: 747-754.

Boyle, R.W.. and H.A., Robinson, 1988). In Nickel and Its Role in Biology. Metal Ions in Biological Systems. 23. Eds. Sigel. H. and Sigel, A. Marcel Dekker, New- York

Bremmer, P.R., Schultze, L.E.,1995. Ability of clinoptinolite rich tuffs to remove metal cations commonly found in acidic drainage. In: Ming, D.W., Mumpton, F.A. (Eds.), and Natural Zeolites" 93: Occurrence, Properties, Use, Brackport, New York, pp. 397-403

Brooks. R.R., 1987. Serpentine and Its Vegetation. Croom Helm. London.

Boyle, R.W.. and H.A., Robinson, 1988). In Nickel and Its Role in Biology. Metal Ions in Biological Systems. 23. Eds. Sigel. H. and Sigel, A. Marcel Dekker, New- York

Bunzl, K., 1974a. Kinetics of Ion Exchange in Soil Organic Matter. III, Differential Ion Exchange Reaction of Pb^{+} ions in Humic Acid and Peat. Journal of Soil Science. 25 No 4.

Bunzl. K. (1974b. Kinetics of Ion Exchange in Soil Organic Matter. II. Ion Exchange During Continuous Addition of Pb^{+2} -ions to Humic Acid and Peat. Journal of Soil Science. 25. No 3.

Cavallaro, N.. and M.B. McBride, 1978. Copper and Cadmium Adsorption Characteristics of Selected Acid Calcareous Soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 550-556.

Coruh S., 2008. The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptinolites. Desalination, 225:41-57.

Cowan, C. E., J. M. Zachara, and C. T. Resch, 1991. Determination of Cd and Pb

in Soils. *Environ Sci. Technol.*, 25: 437-446.

Davis. R.D., C.H. Carlton-Smith, J.H. Stark, and J.A. Cambell , 1988. *Environ. Pollut.* 49: 99-115.

Epstein. 1976. in *Proc. Soil Conservation Society of America*. Ankeny. Iowa, pp 118. Drew. M.C.. P.H. Nye. and L.V.

Forbes, E. A., A. M. Posner, and J. P. Quirk, 1976. The Specific Adsorption of Divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on Goethite. *J. Soil Sci.* 27: 154-166.

Goldschmidt, V. M., 1958. *Geochemistry*. Oxford University Press. London

Grossenbacher. J. G., 1916. Some Bark Diseases of Citrus Trees in Florida. *Phytopathology*. 6. pp 29-50.

Heinrichs. H.. B. Schultz-Dobrick. and K. J. Wedepohl 1980. *Geochim. Cosmochim. Ada.* 44: 1519-1532.

Hendricson, L.L., and R.B. Corey, 1981. Effect of Equilibrium Metal Concentrations on Apparent Selectivity' Coefficients of Soil Complexes. *Soil Science*, 131 (3): 163-171.

Hinz, C, and H. M. Selim, 1994. Transport of Zinc and Cadmium in Soils: Experimental Evidence and Modeling Approaches. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 1316-1327.

Hodgson, J. F., 1963. Chemistry of Micronutrients in Soils. *Adv. Agron.* 15. 119-159.

Holm, P. E., B. B. H. Andersen and T. H. Christensen, 1996. Cadmium Solubility in Aerobic Soils. *Soil Sci.Soc. Am. J.* 60: 775-780.

Kabata-Pendias A., S. Dudka, A. Chipecka, and T. Gawinsowska, 1992. In. Biogeochemistry of Trace Metals, ed. Adriano D. C. Lewis Publishers. BocaRaton. Chap. 2.

Kabata-Pendias, A .K., and H. Pendias, 1984. Trace Elements in Soil and Plants. CRC Press. Inc. Boca Raton. Florida.

Καλλιάνου, Χ., 1998. Σημειώσεις μαθημάτων Εδαφοχημείας και Περιβαλλοντικής Χημείας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Krishma, G., and S. G. Susmita, 2006. Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for rmoval of Cu(II) from aqueous solution. Separation and Purification Technology 50: 388-397.

Kubilay, S., R. Gurkan,A. Savran, and T. Sahan, 2006. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. Adsorption, 13: 41-51.

Lagerwerff. J. V., 1971. Uptake of Cadmium, Lead and Zinc by Radich from Soil and Air. Soil Sci. 111: 129-33.

Langmuir, I., 1918. The adsorption og gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. 40, 1361-1405.

Little, P., and M. H. Martin, 1972. A Survey of Zinc, Lead and Cadmium in Soil and Natural Vegetation around a Smelting Complex. Environ. Pollution. 3. 241-54.

Lindsay. W. L., 1972. Inorganic Phase Equilibria of Micronutrients in Soils. In J. J. Mortvent, P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). Micronutrients in Agriculture, pp 41-57. Soil Science Society of America Inc. Madison.Wisconsin. USA.

McBride, M. B., J. F. Loneragan, A.D. Robson, and R. D. Graham, 1981. In Copper in Soils and Plants, eds. Academic Press. New York. 24-45.

Sadiq, M., and C.G., 1984. Enfield, Soil Science. 138: 262-270.

Sadiq, M., and C.G., 1984. Enfield. Soil Science. 138: 335-340

Shuman. L.M., 1998. Effect of Organic Waste Amendments on Cd and Pb in Soil Fractions of two Soils. Commun. Soil. SCI. Plant. Anal. 29(19&20):1939-2952.

Soon. Y.K., 1981. Solubility and Sorption of Cadmium in Soils Amended with Sewage Sludge. Journal of Soil Science. 32:85-95.

Sposito. G., 1980. Applied Environmental Geochemistry ed. Thornton. I. Academic Press. London Society. London.

Swaine. D. J., 1962. The Trace Element Content of Fertilizers. Commonwealth Bureau of Soils. Tech. Commun. No 52. Commonwealth Agric. Bureaux. Farnham Royal. Bucks. Sylvester, M.A.. 1986. Results of U.S Geological Survey studies pertaining to the agricultural drainage problem of the Western San Joaquin Valley. California, pp 35-40. In Selenium and agricultural drainage. Implications for San Francisco Bay and the California environment. Proc. Second Selenium Symp. Berkeley. C.A. 23Mar.1985. The Bay Institute of San Francisco. Tiburon. CA.

Sposito. G., and A.L., Page, 1984. In Circulation of Metal Ions in the Environment. Metal Ions in Biological Systems. 18. ed. Sigel, H. Marcel Dekker. New York.

Sposito. G., and A. E. Page, 1984. In. Metal Ions in Biological Systems, eds. Siegel. H. Marcel Dekker. New York, pp 232-287.

Tiller. K. G., 1989. Advances in Soil Sci. 9: 113-142.

Webber. M. D., A. Kloke, and J. Chr. Tjell, 1984. In Processing and Use of Sewage Sludge, eds. L'Hermite, P. and Ott. II. Reidel. Dordrecht, pp 371.

Yujun Y.A., Christopher Impeiiittiteri, Y.Sun-Jae and R.E., Allen, 2002. The Importance of Organic Matter Distribution and Extract Soil:Solution ratio on the Desorption of Heavy Metals from soils. The Science of the Total Environment.281: 107-119.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

<http://www.webmineral.com/data/kaolinite.shtml>

<http://en.wikipedia.org/wiki>

<http://www.mineralzone.com/minerals/kaolinite.html>

<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/kaolinite.pdf>

<http://www.answers.com/topic/kaolinite>