



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΕΞΑΣΘΕΝΗΣΗΣ
ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΙΖΗΜΑΤΑ:**

**ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ
ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΑ Π. ΔΑΜΙΚΟΥΚΑ

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:
Α.ΚΑΤΣΙΡΗ
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Δεκέμβριος 2011



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΕΞΑΣΘΕΝΗΣΗΣ ΡΥΠΩΝ
ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΙΖΗΜΑΤΑ:**

**ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ
ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΑ Π. ΔΑΜΙΚΟΥΚΑ

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ
ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

1. Α.ΚΑΤΣΙΡΗ Καθ. Ε.Μ.Π.
(Επιβλέπουσα)
2. Ι.ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΑΚΗΣ Καθ.
Ε.Μ.Π.
3. Μ.ΠΑΝΤΑΖΙΔΟΥ Επικ.Καθ.
Ε.Μ.Π.

**ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ
ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

1. Α.ΚΑΤΣΙΡΗ Καθ. Ε.Μ.Π.
2. Ι.ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΑΚΗΣ Καθ.
Ε.Μ.Π.
3. Μ.ΠΑΝΤΑΖΙΔΟΥ Επικ. Καθ.
Ε.Μ.Π.
4. Κ.ΜΕΜΟΣ Καθ. Ε.Μ.Π.
5. Β.ΤΣΕΛΕΝΤΗΣ Καθ.
Παν.Πειραιώς
6. Δ.ΜΑΜΑΗΣ Επικ. Καθ. Ε.Μ.Π.
7. Ν.ΠΑΠΑΣΙΩΠΗ Επικ. Καθ. Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, Δεκέμβριος 2011

*Αφιερώνεται στην Ελένη, στη
Μελίνα και στους γονείς μου*

Πρόλογος

Το πειραματικό μέρος της διατριβής εκπονήθηκε κυρίως στο Εργαστήριο του Τομέα Υγειονομικής Μηχανικής και Υγιεινής του Περιβάλλοντος της Εθνικής Σχολής Δημόσιας Υγείας, καθώς και στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., κα. Α. Κατσίρη για την ανάθεση του θέματος και την πολύτιμη καθοδήγηση και βοήθεια που μου προσέφερε όλο αυτό το διάστημα. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής τον Καθηγητή κ. Ι. Παπαδημητράκη και την Επίκουρο Καθηγήτρια Μ. Πανταζίδου για τη βοήθεια και τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην κα. Χ. Κοντογιώργη του Οργανισμού Λιμένος Πειραιώς και στον Καθηγητή του Πανεπιστημίου Πειραιώς Β. Τσελέντη για τη συμβολή του σε όλες τις δειγματοληψίες στον λιμένα του Πειραιά.

Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω τον Ομότιμο Καθηγητή ΕΣΔΥ κ. Ν. Κατσίρη, και τους συνεργάτες μου κα. Ο. Κάβουρα, Επιμελήτρια, κα. Α. Εβρένογλου, Επιστημονικό Συνεργάτη και κ. Γ. Ζέρβα, Επιστημονικό Συνεργάτη του Τομέα Υγειονομικής Μηχανικής και Υγιεινής Περιβάλλοντος της Εθνικής Σχολής Δημόσιας Υγείας για τη συναδελφικότητά τους, τη συμπαράστασή τους, τις συμβουλές τους και την πολύτιμη βοήθειά τους.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας του Τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές με τους οποίους συνεργάστηκα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στην αδελφή μου Ζωή για τη βοήθειά της στην ολοκλήρωση της διατριβής.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου, καθώς και σε όλους εκείνους που βρέθηκαν κοντά μου και μου συμπαραστάθηκαν όλα αυτά τα χρόνια.

Δαμκούκα Π. Ιωάννα
Αθήνα, Δεκέμβριος 2011

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	i
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	ii
ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	iii
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	x
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	xxi
ABSTRACT	xxv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	1
1.1. Εισαγωγή	1
1.2. Φυσική εξασθένηση	7
1.3. Χαρακτηριστικά ιζημάτων	9
1.3.1. Δυναμικό οξειδοαναγωγής	10
1.3.2. Ρυθμιστική ικανότητα ιζημάτων	12
1.3.3. Γεωχημικές φάσεις δέσμευσης μετάλλων στα ιζήματα	13
1.3.3.1. Ενώσεις θείου	14
1.3.3.2. Αργιλικά ορυκτά	16
1.3.3.3. Άνθρακας στα ιζήματα	16
1.3.3.3.1. Ο οργανικός άνθρακας	17
1.3.3.3.2. Χουμικές ενώσεις	18
1.3.3.3.3. Ανθρακικές ενώσεις	20
1.3.3.4. Οξείδια και υδροξείδια μαγγανίου και σιδήρου	20
1.4. Πηγές μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον	21
1.4.1. Φυσικής προέλευσης	21
1.4.2. Ανθρωπογενούς προέλευσης	21
1.5. Κατανομή των μετάλλων στη θάλασσα	22
1.6. Κατανομή των μετάλλων στο ίζημα	23
1.7. Συχνότερα απαντώμενα μέταλλα	25
1.7.1. Ψευδάργυρος	25
1.7.2. Μόλυβδος	29
1.7.3. Χαλκός	32

1.7.4.	Υδράργυρος	35
1.7.5.	Κάδμιο	38
1.7.6.	Νικέλιο	40
1.7.7.	Χρώμιο	40
1.8.	Αντιδράσεις ελέγχου της συγκέντρωσης των μετάλλων στο ίζημα	41
1.8.1.	Προσρόφηση στο ίζημα	42
1.8.2.	Κατακρήμνιση	44
1.8.3.	Αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής	44
1.8.4.	Αντιδράσεις συμπλοκοποίησης	45
1.8.5.	Αντιδράσεις συμπλοκοποίησης στην υδάτινη στήλη	46
1.8.6.	Οξείδωση λόγω φυσικών, βιολογικών και ανθρωπογενών διεργασιών	46
1.8.7.	Διάβρωση	47
1.8.8.	Εναπόθεση	48
1.9.	Παράγοντες που επηρεάζουν την κατανομή και κινητικότητα των μετάλλων στο (θαλάσσιο) ιζηματογενές περιβάλλον	48
1.9.1.	Επίδραση pH	49
1.9.2.	Επίδραση μεταβολών των οξειδοαναγωγικών συνθηκών στο ίζημα	52
1.9.3.	Επίδραση κινητικών μεταβολών	56
1.9.4.	Επίδραση συστατικών του ιζήματος και της υπερκείμενης υδάτινης στήλης	57
1.9.4.1.	Επίδραση οργανικού υλικού	58
1.9.4.2.	Επίδραση ενώσεων του θείου	58
1.9.4.3.	Επίδραση ανθρακικών	59
1.9.4.4.	Επίδραση οξειδίων του σιδήρου και μαγγανίου	60
1.9.4.5.	Επίδραση αλατότητας και χλωριόντων	60
1.9.4.6.	Επίδραση ανταγωνισμού μεταξύ κατιόντων	63
1.9.4.7.	Επίδραση συγκέντρωσης ανιόντων	63
1.10.	Προσδιορισμός μετάλλων στο ίζημα	64
1.10.1.	Εισαγωγή	64
1.10.2.	Προσδιορισμός ολικής συγκέντρωσης μετάλλων στο ίζημα	66

1.10.2.1.	Στάδιο χώνευσης ιζημάτων	66
1.10.2.2.	Μέθοδος προσδιορισμού συγκέντρωσης μετάλλων	70
1.10.2.2.1.	Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS)	70
1.10.2.2.2.	Μέθοδοι ατομοποίησης	70
1.10.2.2.3.	Οργανολογία	71
1.10.2.2.3.1.	Ατομοποίηση με φλόγα	71
1.10.2.2.3.2.	Ηλεκτροθερμική ατμοποίηση με φούρνο γραφίτη	72
1.10.2.2.3.3.	Σύστημα σχηματισμού υδριδίων	74
1.10.2.2.4.	Βαθμονόμηση	74
1.10.2.2.5.	Παρεμβολές	75
1.10.3.	Εκτίμηση βιοδιαθεσιμότητας	76
1.10.3.1.	Αναφορά δοκιμών εκτίμησης βιοδιαθεσιμότητας μετάλλων	77
1.10.3.2.	Απλές εκχυλίσεις (single extractions)	81
1.10.3.2.1.	Εισαγωγή στις μεθόδους των απλών εκχυλίσεων	81
1.10.3.2.2.	Λειτουργικές παράμετροι που διαφοροποιούνται στις δοκιμές έκπλυσης	83
1.10.3.2.3.	Ανασκόπηση δοκιμών έκπλυσης	84
1.10.3.3.	Μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων	87
1.10.3.3.1.	Εισαγωγή στις μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων	87
1.10.3.3.2.	Ανασκόπηση μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων	91
1.10.3.3.3.	Σύγκριση μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων	102
1.10.3.3.4.	Προσδιοριζόμενα κλάσματα μετάλλων με μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων	104
1.10.3.3.5.	Προβλήματα μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων	108
1.10.3.3.5.1.	Μη εκλεκτικότητα εκχυλιστικών μέσων	109
1.10.3.3.5.2.	Επαναπροσρόφηση και ανακατανομή των εκχυλισμένων μετάλλων	109
1.10.3.3.5.3.	Προβλήματα κατά την εφαρμογή των μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων λόγω οξείδωσης	111
1.10.3.3.5.4.	Προτεινόμενες αλλαγές για την αντιμετώπιση των προβλημάτων	111
1.10.3.3.6.	Εφαρμογές διαδοχικών εκχυλίσεων σε ιζήματα και άλλα περιβαλλοντικά υλικά	112
1.10.4.	Εκτίμηση τοξικότητας	133

1.10.4.1.	Αναλύσεις στο νερό των πόρων του ιζήματος	136
1.10.4.2.	Δοκιμή τοξικότητας AVS-SEM	138
1.10.5.	Συσκευές διάβρωσης	140
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	ΜΕΘΟΔΟΙ	145
2.1.	Δειγματοληψία	145
2.2.	Περιέκτες δειγμάτων	146
2.3.	Ομογενοποίηση-Συντήρηση-Επεξεργασία δειγμάτων	146
2.4.	Μέθοδοι χαρακτηρισμού ιζημάτων	147
2.4.1.	Προσδιορισμός φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και της συγκέντρωσης ολικών μετάλλων των ιζημάτων	147
2.4.1.1.	Χημικά και αντιδραστήρια	147
2.4.1.2.	Συσκευές	148
2.4.1.3.	Προσδιορισμός pH	150
2.4.1.4.	Προσδιορισμός υγρασίας και εξαερώσιμων στερεών	151
2.4.1.5.	Ποσοτικός προσδιορισμός ολικών μετάλλων στο ίζημα	152
2.4.1.5.1.	Στάδιο χώνευσης ιζημάτων	153
2.4.1.5.2.	Ποσοτικός προσδιορισμός μετάλλων	154
2.4.1.5.3.	Προσδιορισμός υδραργύρου	158
2.4.1.5.4.	Βαθμονόμηση	159
2.4.1.5.5.	Επαλήθευση μεθόδου προσδιορισμού συγκέντρωσης ολικών μετάλλων	159
2.4.2.	Μέθοδος προσδιορισμού AVS και SEM	160
2.4.2.1.	Περίληψη μεθόδου	160
2.4.2.2.	Συντήρηση και αποθήκευση δείγματος	161
2.4.2.3.	Αντιδραστήρια	162
2.4.2.4.	Συσκευές Εξοπλισμός	162
2.4.2.5.	Αναλυτική περιγραφή σχηματισμού AVS	165
2.4.2.6.	Ποσοτικοποίηση και βαθμονόμηση AVS	166
2.4.2.7.	Προσδιορισμός μετάλλων	167
2.5.	Δοκιμές έκπλυσης	167
2.5.1.	Δοκιμές έκπλυσης με απιονισμένο νερό κατά το πρότυπο EN 12457/1	167

2.5.1.1.	Αντιδραστήρια-Συσκευές	167
2.5.1.2.	Πειραματική διαδικασία	168
2.5.1.3.	Υπολογισμοί	169
2.5.2.	Δοκιμή έκπλυσης με θαλασσινό νερό	169
2.5.3.	Δοκιμή εκχύλισης με διάλυμα οξικού οξέος	170
2.5.4.	Ποσοτικός προσδιορισμός μετάλλων σε θαλασσινό νερό	170
2.6.	Μέτρηση τοξικότητας	171
2.7.	Μέτρηση ταχύτητας καθίζησης και προσδιορισμός κοκκομετρίας με στήλη καθίζησης	171
2.7.1.	Πειραματική διαδικασία	171
2.8.	Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων για την κλασματοποίηση μετάλλων στο ίζημα	173
2.8.1.	Χημικά και αντιδραστήρια	173
2.8.2.	Εξοπλισμός	174
2.8.3.	Προκατεργασία δείγματος για την κλασματοποίηση μετάλλων	174
2.8.4.	Περιγραφή εφαρμοζόμενης μεθόδου	175
2.8.5.	Βαθμονόμηση	176
2.8.6.	Επαλήθευση μεθόδου	176
2.9.	Συσκευή Microcosm	176
2.9.1.	Ποσοτικός προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων μετάλλων	177
2.9.2.	Παρασκευή ιζήματος εμπλουτισμένο με μέταλλα	178
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	179
3.1.	Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιζημάτων	179
3.1.1.	Θέσεις δειγματοληψίας	179
3.2.	Αποτελέσματα φυσικοχημικού χαρακτηρισμού ιζημάτων	185
3.2.1.	Φυσικά χαρακτηριστικά	185
3.2.2.	Συζήτηση	186
3.2.3.	Συγκέντρωση ολικών μετάλλων στο ίζημα	187
3.2.3.1.	Επαλήθευση μεθόδου προσδιορισμού ολικών μετάλλων	187
3.2.3.2.	Αποτελέσματα συγκεντρώσεων ολικών μετάλλων στα ιζήματα	188
3.2.3.3.	Συζήτηση	190

3.2.3.4.	Χωρική μεταβολή των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα ιζήματα	192
3.2.3.5.	Συζήτηση	194
3.2.3.6.	Διαχρονική μεταβολή των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα ιζήματα	194
3.2.3.7.	Συζήτηση	195
3.3.	Εκτίμηση διαθεσιμότητας μετάλλων	196
3.3.1.	Στόχος πειραμάτων	196
3.3.2.	Επαλήθευση μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων	197
3.3.2.1.	Αποτελέσματα	197
3.3.2.2.	Συζήτηση	200
3.3.3.	Δοκιμές κλασματοποίησης μετάλλων σε ιζήματα	201
3.3.3.1.	Διερεύνηση επίδραση προξήρανσης στους 103°C στην κλασματοποίηση των μετάλλων στις γεωχημικές φάσεις του ιζήματος	201
3.3.3.1.1.	Στόχος	201
3.3.3.1.2.	Πειραματική διαδικασία	201
3.3.3.1.3.	Αποτελέσματα	201
3.3.3.1.4.	Συμπεράσματα	203
3.3.3.2.	Δοκιμές κλασματοποίησης σε θαλάσσια ιζήματα	204
3.3.3.2.1.	Στόχος	204
3.3.3.2.2.	Πειραματική διαδικασία	204
3.3.3.2.3.	Αποτελέσματα	204
3.3.3.2.4.	Συγκεντρωτικά συμπεράσματα κλασματοποίησης μετάλλων	209
3.3.3.3.	Δοκιμές κλασματοποίησης σε εμπλουτισμένο με μέταλλα ίζημα	215
3.3.3.3.1.	Στόχος	215
3.3.3.3.2.	Πειραματική διαδικασία	215
3.3.3.3.3.	Αποτελέσματα	215
3.3.3.3.4.	Συζήτηση	216
3.3.3.4.	Πείραμα διερεύνησης των μεταβολών στην κατανομή των μετάλλων μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα αποθήκευσης	217
3.3.3.4.1.	Στόχος	217
3.3.3.4.2.	Πειραματική διαδικασία	217

3.3.3.4.3.	Αποτελέσματα	217
3.3.3.4.4.	Συζήτηση	219
3.4.	Δοκιμές έκπλυσης	219
3.4.1.	Στόχος	219
3.4.2.	Δοκιμές έκπλυσης με απιονισμένο νερό- πρότυπο EN 12457/1	220
3.4.2.1.	Αποτελέσματα	220
3.4.2.2.	Συζήτηση	223
3.4.3.	Δοκιμές έκπλυσης με θαλασσινό νερό	224
3.4.3.1.	Πειραματική διαδικασία	224
3.4.3.2.	Αποτελέσματα	224
3.4.3.3.	Συζήτηση	224
3.4.4.	Πειράματα διερεύνησης της επίδρασης V/m στη δοκιμή έκπλυσης με απιονισμένο νερό	225
3.4.4.1.	Στόχος	225
3.4.4.2.	Πειραματική διαδικασία	225
3.4.4.3.	Αποτελέσματα	225
3.4.4.4.	Συζήτηση	226
3.4.5.	Εφαρμογή δοκιμής TCLP- Διερεύνηση επίδρασης V/m	227
3.4.5.1.	Στόχος	227
3.4.5.2.	Πειραματική διαδικασία	227
3.4.5.3.	Αποτελέσματα	227
3.4.5.4.	Συζήτηση	229
3.4.6.	Δοκιμή εκχύλισης με 1 M υδροχλωρικό οξύ	229
3.4.6.1.	Στόχος	229
3.4.6.2.	Πειραματική διαδικασία	229
3.4.6.3.	Αποτελέσματα	230
3.4.6.4.	Συζήτηση	230
3.4.7.	Δοκιμή AVS-SEM	231
3.4.7.1.	Στόχος	231
3.4.7.2.	Πειραματική διαδικασία	231
3.4.7.3.	Αποτελέσματα	231

3.4.7.4.	Συζήτηση	232
3.5.	Προσομοίωση φυσικής εξασθένησης	233
3.5.1.	Στόχος πειραμάτων	233
3.5.2.	Δοκιμές διαδοχικών εκπλύσεων (με απιονισμένο νερό) με τακτική ανανέωση του εκχυλιστικού μέσου ώστε να διερευνηθεί η εξέλιξη της έκπλυσης στο πέρασμα του χρόνου	233
3.5.2.1.	Πειραματική διαδικασία	234
3.5.2.2.	Υπολογισμός συγκέντρωσης μετάλλων	234
3.5.2.3.	Αποτελέσματα	234
3.5.2.4.	Συζήτηση	242
3.5.3.	Δοκιμές διαδοχικών εκπλύσεων (με θαλασσινό νερό) με τακτική ανανέωση του εκχυλιστικού μέσου ώστε να διερευνηθεί η εξέλιξη της έκπλυσης στο πέρασμα του χρόνου	244
3.5.3.1.	Πειραματική διαδικασία	244
3.5.3.2.	Υπολογισμός συγκέντρωσης μετάλλων	245
3.5.3.3.	Αποτελέσματα	245
3.5.3.4.	Συζήτηση	253
3.6.	Πειράματα διερεύνησης της επίδρασης μεταβολών των περιβαλλοντικών συνθηκών στη διαθεσιμότητα των μετάλλων	255
3.6.1.	Στόχος πειραμάτων	255
3.6.2.	Δοκιμές έκπλυσης με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο νερό	255
3.6.2.1.	Πειραματική διαδικασία	255
3.6.2.2.	Αποτελέσματα	256
3.6.2.3.	Συζήτηση	256
3.6.3.	Δοκιμές κλασματοποίησης σε ίζημα που έχει υποστεί ανάδευση με θαλασσινό νερό	258
3.6.3.1.	Δοκιμές επαναιώρησης με οξυγονωμένο θαλασσινό νερό	258
3.6.3.1.1.	Πειραματική διαδικασία	258
3.6.3.1.2.	Αποτελέσματα	258
3.6.3.1.3.	Συζήτηση	259
3.6.3.2.	Δοκιμές επαναιώρησης υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου	261
3.6.3.2.1.	Πειραματική διαδικασία	261
3.6.3.2.2.	Αποτελέσματα	261
3.6.3.2.3.	Συζήτηση	262

3.6.3.3.	Σύγκριση μεταβολών στην κατανομή των μετάλλων υπό συνθήκες παρουσίας και απουσίας οξυγόνου	264
3.6.4.	Δοκιμές έκπλυσης διερεύνησης της επίδρασης του pH στην έκλυση μετάλλων	268
3.6.4.1.	Πειραματική διαδικασία	268
3.6.4.2.	Αποτελέσματα	268
3.6.4.3.	Συζήτηση	270
3.7.	Συσχέτιση μεταξύ εφαρμοζόμενων μεθόδων	272
3.7.1.	Συσχέτιση αποτελεσμάτων διαδοχικών εκχυλίσεων με τα αποτελέσματα της απλής εκχύλισης με 1 M HCl	272
3.7.1.1.	Στόχος	272
3.7.1.2.	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα	272
3.7.1.3.	Συζήτηση	277
3.7.2.	Σύγκριση δοκιμών έκπλυσης με τη δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων	280
3.7.2.1.	Στόχος	280
3.7.2.2.	Σύγκριση αποτελεσμάτων για τα ιζήματα από τις θέσεις 24, 10, 13	280
3.7.2.3.	Συζήτηση	282
3.7.2.4.	Σύγκριση αποτελεσμάτων δοκιμών έκπλυσης και διαδοχικών εκχυλίσεων για το ίζημα από τη θέση 24	283
3.7.2.5.	Συζήτηση	285
3.7.3.	Συσχέτιση αποτελεσμάτων ολικών μετάλλων με τα αποτελέσματα από απλή εκχύλιση με 1 M HCl	286
3.8.	Μετρήσεις διάβρωσης ιζημάτων	288
3.8.1.	Στόχος δοκιμών	288
3.8.2.	Σειρά πειραμάτων για τη μελέτη των διεργασιών διάβρωσης και εναπόθεσης συνεκτικών θαλάσσιων ιζημάτων	289
3.8.2.1.	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά εξεταζόμενων ιζημάτων	289
3.8.2.1.1.	Αποτελέσματα αναλύσεων γενικών χαρακτηριστικών των ιζημάτων	289
3.8.2.1.2.	Συζήτηση	290
3.8.2.2.	Μέτρηση ταχύτητας καθίζησης και προσδιορισμός κοκκομετρίας με στήλη καθίζησης	290
3.8.2.2.1.	Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης	290
3.8.2.2.2.	Σύγκριση κοκκομετρίας ιζημάτων	294

3.8.2.3.	Δοκιμές διάβρωσης και εναπόθεσης για τον υπολογισμό της κρίσιμης διατμητικής τάσης διάβρωσης και της κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης	295
3.8.2.3.1.	Στόχος πειραμάτων	295
3.8.2.3.2.	Πειραματική περιγραφή	295
3.8.2.3.3.	Προσδιορισμός της κρίσιμης διατμητικής τάσης διάβρωσης (τ_c) και της σταθεράς Παρθενιάδη (M_p)	295
3.8.2.3.4.	Σύγκριση και συζήτηση αποτελεσμάτων	302
3.8.2.4.	Δοκιμές εναπόθεσης-υπολογισμός κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης (τ_s)	304
3.8.2.4.1.	Αποτελέσματα	304
3.8.2.4.2.	Συζήτηση σχετικά με τα πειράματα εναπόθεσης	306
3.8.3.	Δοκιμές διερεύνησης της επίδρασης των περιβαλλοντικών συνθηκών αναφορικά με την παρουσία ή απουσία οξυγόνου κατά την επαναιώρηση του ιζήματος	307
3.8.3.1.	Συνθήκες πειράματος	307
3.8.3.2.	Αποτελέσματα	308
3.8.3.3.	Συζήτηση	314
3.8.4.	Δοκιμές διερεύνησης της επίδρασης της χρονικής διάρκειας της ανάδευσης στη διάβρωση του ιζήματος-Ίζημα 24	316
3.8.4.1.	Συνθήκες πειράματος	316
3.8.4.2.	Αποτελέσματα	316
3.8.4.3.	Συζήτηση	321
3.8.5.	Δοκιμές διερεύνησης της επίδρασης της χρονικής διάρκειας της ανάδευσης στη διάβρωση του ιζήματος-Ίζημα 17	322
3.8.5.1.	Συνθήκες πειράματος	322
3.8.5.2.	Αποτελέσματα	322
3.8.5.3.	Συζήτηση	325
3.8.6.	Πειράματα για τη διερεύνηση της επίδρασης του φαινομένου της διάχυσης στη μεταφορά μετάλλων στην υπερκείμενη υδάτινη στήλη	325
3.8.6.1.	Συνθήκες πειράματος	326
3.8.6.2.	Αποτελέσματα	326
3.8.6.3.	Συζήτηση	331
3.8.7.	Πειράματα διερεύνησης της ικανότητας εξουδετέρωσης οξέων του ιζήματος στην έκπλυση μετάλλων στην υδάτινη στήλη	332

3.8.7.1.	Συνθήκες πειράματος	332
3.8.7.2.	Αποτελέσματα	332
3.8.7.3.	Συζήτηση	334
3.8.8.	Σειρά πειραμάτων διερεύνησης επίδρασης του pH στην έκλυση μετάλλων στην υδάτινη στήλη	336
3.8.8.1.	Συνθήκες πειράματος	336
3.8.8.2.	Αποτελέσματα	336
3.8.8.3	Συζήτηση	343
3.8.9.	Γενικά συμπεράσματα από πειράματα με συσκευή Microcosm	344
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗ ΛΗΨΗ ΑΠΟΦΑΣΗΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΒΥΘΟΚΟΡΗΜΑΤΩΝ	345
4.1.	Εννοιακό μοντέλο λήψης απόφασης	346
4.2.	Εφαρμογή μεθοδολογίας	351
4.3.	Όρια Οδηγιών διαφόρων φορέων για τα ιζήματα	357
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	363
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		371

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1-1 Διάγραμμα μηχανισμών που ελέγχουν τη διαλυτότητα των μετάλλων.....	5
Σχήμα 1-2 Απεικόνιση της δομής των χουμικών οξέων.....	19
Σχήμα 1-3 Χημικές μορφές μετάλλων στο στερεό.....	24
Σχήμα 1-4 Αντιδράσεις που ελέγχουν τη συγκέντρωση των ελεύθερων μετάλλων στο νερό των πόρων του ιζήματος.....	42
Σχήμα 1-5 Διάφορες προσεγγίσεις για τον προσδιορισμό μετάλλων σε περιβαλλοντικά υλικά.....	65
Σχήμα 1-6 Σχηματικό διάγραμμα του μοντέλου βιοτικού υποκαταστάτη.....	80
Σχήμα 1-7 Σχέση μεταξύ της κινητικότητας των μετάλλων στα προσδιοριζόμενα κλάσματα και της δύναμης των εκχυλιστικών μέσων των κοινών χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται στις μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων.....	88
Σχήμα 1-8 Απεικόνιση του ανιχνευτή DGT.....	138
Σχήμα 1-9 (α) Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος Microcosm: (A) θάλαμος με περιστρεφόμενο δίσκο (B) κινητήρας 30 V (C) παγίδα ιζήματος (D) αντλία 12 V όπου αντλεί νερό από το εσωτερικού του θαλάμου (E) ροόμετρο (F) πηγή ενέργειας. Τα βέλη δείχνουν τη φορά ανακυκλοφορίας της ροής του νερού, (b) σχηματική αναπαράσταση του συστήματος SedErode, (c) σχηματική αναπαράσταση του συστήματος ISEF, (d) σχηματική αναπαράσταση του συστήματος CSM.....	142
Σχήμα 1-10 (α) Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος Microcosm Gust: (A) θάλαμος με περιστρεφόμενο δίσκο (B) κινητήρας 30 V (C) παγίδα ιζήματος (D) αντλία 12 V για την άντληση νερού από το εσωτερικού του θαλάμου (E) ροόμετρο (F) πηγή ενέργειας.....	143
Σχήμα 2-1 Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης για τον προσδιορισμό των AVS-SEM.....	164
Σχήμα 3-1 Χάρτης επιβατικού λιμένα Πειραιά.....	180
Σχήμα 3-2 Χάρτης εξωτερικού λιμένα Πειραιά.....	181
Σχήμα 4-1 Εννοιακό μοντέλο λήψης απόφασης και διαχείρισης των βυθοκορημάτων στη βαθμίδα I και II.....	348

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2-1 Ο δειγματολήπτης που χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή δείγματος από το πυθμένα του λιμένος Πειραιώς.....	145
Εικόνα 2-2 Φούρνος μικροκυμάτων Speedwave MWS-2 και τα δοχεία χώνευσης DAP-60K.....	149
Εικόνα 2-3 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης-Perkin Elmer AA Analyst 100.....	149
Εικόνα 2-4 Πειραματική διάταξη για τον προσδιορισμό των AVS-SEM.....	164
Εικόνα 2-5 Πειραματική διάταξη δοκιμών έκπλυσης-συσκευή roller mixer.....	168
Εικόνα 2-6 Στήλη καθίζησης ύψους 100 cm και διαμέτρου 6,4 cm.....	172
Εικόνα 2-7 Βαθμονομημένη συσκευή Microcosm Gust για τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης.....	177

ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3-1 Απεικόνιση της χωρικής διακύμανσης της συγκέντρωσης των μετάλλων σε mg/kg (α) για τον χαλκό, (β) για το μόλυβδο, (γ) για τον ψευδάργυρο, (δ) για το νικέλιο, (ε) για το κάδμιο	193
Διάγραμμα 3-2 Απεικόνιση της χρονικής διακύμανσης της συγκέντρωσης των μετάλλων σε mg/kg (α) για τον χαλκό, (β) για το μόλυβδο, (γ) για τον ψευδάργυρο.....	195
Διάγραμμα 3-3 Σύγκριση των μεθόδων κλασματοποίησης Tessier και BCR εφαρμοσμένες στο CRM BCR 701.....	199
Διάγραμμα 3-4 Κατανομή του χαλκού σε δείγματα των θέσεων δειγματοληψίας του άξονα των x, στα εξής κλάσματα: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά και το υπολειπόμενο κλάσμα.....	210
Διάγραμμα 3-5 Κατανομή του μολύβδου σε δείγματα των θέσεων δειγματοληψίας του άξονα των x, στα εξής κλάσματα: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά και το υπολειπόμενο κλάσμα.....	211
Διάγραμμα 3-6 Κατανομή του ψευδάργυρου σε δείγματα των θέσεων δειγματοληψίας του άξονα των x, στα εξής κλάσματα: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά και το υπολειπόμενο κλάσμα.....	212
Διάγραμμα 3-7 Κατανομή του νικελίου σε δείγματα των θέσεων δειγματοληψίας του άξονα των x, στα εξής κλάσματα: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά και το υπολειπόμενο κλάσμα.....	213
Διάγραμμα 3-8 Κατανομή του χρωμίου σε δείγματα των θέσεων δειγματοληψίας του άξονα των x, στα εξής κλάσματα: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά και το υπολειπόμενο κλάσμα.....	214
Διάγραμμα 3-9 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής των συγκεντρώσεων των μετάλλων χαλκού, μολύβδου και ψευδαργύρου στις γεωχημικές φάσεις του ιζήματος λόγω μεγάλης χρονικής διάρκειας αποθήκευσης.....	219
Διάγραμμα 3-10 Εκλυόμενη ποσότητα των μετάλλων, χαλκού, μολύβδου και ψευδαργύρου, σε mg/kg DS συναρτήσει της αναλογίας του όγκου του υγρού έκπλυσης προς τη μάζα του ιζήματος (V/m).....	228
Διάγραμμα 3-11 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης μάζας των μετάλλων (α) Μόλυβδος, (β) Ψευδάργυρος, (γ) Χαλκός -Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό.....	236

Διάγραμμα 3-12 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης μολύβδου-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό.....	238
Διάγραμμα 3-13 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης μάζας του μολύβδου σε σχέση με τον όγκο έκπλυσης-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό.....	238
Διάγραμμα 3-14 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης ψευδαργύρου-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό.....	240
Διάγραμμα 3-15 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης μάζας του ψευδαργύρου σε σχέση με τον όγκο έκπλυσης-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό.....	240
Διάγραμμα 3-16 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης χαλκού-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό.....	242
Διάγραμμα 3-17 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης μάζας του χαλκού σε σχέση με τον όγκο έκπλυσης-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό.....	242
Διάγραμμα 3-18 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης μάζας των μετάλλων (α) Μόλυβδος, (β) Ψευδάργυρος, (γ) Χαλκός -Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό.....	247
Διάγραμμα 3-19 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης μολύβδου-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό.....	249
Διάγραμμα 3-20 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης μάζας του μολύβδου σε σχέση με τον όγκο έκπλυσης-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό.....	249
Διάγραμμα 3-21 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης ψευδαργύρου-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό.....	251
Διάγραμμα 3-22 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης μάζας του ψευδαργύρου σε σχέση με τον όγκο έκπλυσης-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό.....	251
Διάγραμμα 3-23 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης χαλκού-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό.....	253

Διάγραμμα 3-24 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης μάζας του χαλκού σε σχέση με τον όγκο έκπλυσης-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ιζήμα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό.....	253
Διάγραμμα 3-25 Μεταβολή κατανομής χαλκού στα εξής κλάσματα του ιζήματος από τη θέση 10: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά, μετά από δοκιμές οξυγόνωσης και αποξυγόνωσης.....	264
Διάγραμμα 3-26 Μεταβολή κατανομής χαλκού στα εξής κλάσματα του ιζήματος από τη θέση 13: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά, μετά από δοκιμές οξυγόνωσης και αποξυγόνωσης.....	264
Διάγραμμα 3-27 Μεταβολή κατανομής μολύβδου στα εξής κλάσματα του ιζήματος από τη θέση 10: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά, μετά από δοκιμές οξυγόνωσης και αποξυγόνωσης.....	265
Διάγραμμα 3-28 Μεταβολή κατανομής μολύβδου στα εξής κλάσματα του ιζήματος από τη θέση 13: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά, μετά από δοκιμές οξυγόνωσης και αποξυγόνωσης.....	265
Διάγραμμα 3-29 Μεταβολή κατανομής ψευδαργύρου στα εξής κλάσματα του ιζήματος από τη θέση 10: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά, μετά από δοκιμές οξυγόνωσης και αποξυγόνωσης	267
Διάγραμμα 3-30 Μεταβολή κατανομής ψευδαργύρου στα εξής κλάσματα του ιζήματος από τη θέση 13: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά, μετά από δοκιμές οξυγόνωσης και αποξυγόνωσης	267
Διάγραμμα 3-31 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης μολύβδου με εκχυλιστικά μέσα αρχικής τιμής pH 4, 5, 6, 6.5, 7.0 και 8.0.....	269
Διάγραμμα 3-32 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης ψευδαργύρου με εκχυλιστικά μέσα αρχικής τιμής pH 4, 5, 6, 6.5, 7.0 και 8.0.....	270
Διάγραμμα 3-33 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης χαλκού με εκχυλιστικά μέσα αρχικής τιμής pH 4, 5, 6, 6.5, 7.0 και 8.0.....	270
Διάγραμμα 3-34 Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων του χαλκού από εκχύλιση με 1 M HCl και των συγκεντρώσεων του στα 5 κλάσματα που προκύπτουν από εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων Tessier σε φυσικά ιζήματα.....	274

Διάγραμμα 3-35 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του χαλκού από εκχύλιση με 1 M HCl και του αθροίσματος των συγκεντρώσεών του στα 5 κλάσματα που προκύπτουν από εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier.....	274
Διάγραμμα 3-36 Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων του μολύβδου από εκχύλιση με 1 M HCl και των συγκεντρώσεών του στα 5 κλάσματα που προκύπτουν από εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier σε φυσικά ιζήματα.....	275
Διάγραμμα 3-37 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του μολύβδου από εκχύλιση με 1M HCl και του αθροίσματος των συγκεντρώσεών του στα 5 κλάσματα που προκύπτουν από εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier.....	276
Διάγραμμα 3-38 Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων του ψευδάργυρου από εκχύλιση με 1 M HCl και των συγκεντρώσεών του στα 5 κλάσματα που προκύπτουν από εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier σε φυσικά ιζήματα.....	277
Διάγραμμα 3-39 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου από εκχύλιση με 1 M HCl και του αθροίσματος των συγκεντρώσεών του στα 5 κλάσματα που προκύπτουν από εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier.....	277
Διάγραμμα 3-40 Σύγκριση δοκιμών έκπλυσης με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων για τον χαλκό.....	284
Διάγραμμα 3-41 Σύγκριση δοκιμών έκπλυσης με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων για τον μολύβδο.....	285
Διάγραμμα 3-42 Σύγκριση δοκιμών έκπλυσης με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων για τον ψευδάργυρο.....	285
Διάγραμμα 3-43 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του ολικού χαλκού και της συγκέντρωσής του κατά την εκχύλιση με 1 M HCl.....	287
Διάγραμμα 3-44 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του ολικού μολύβδου και της συγκέντρωσής του κατά την εκχύλιση με 1 M HCl.....	287
Διάγραμμα 3-45 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του ολικού ψευδαργύρου και της συγκέντρωσής του κατά την εκχύλιση με 1 M HCl.....	287
Διάγραμμα 3-46 Κοκκομετρία – Ίζημα 24.....	291
Διάγραμμα 3-47 Κοκκομετρία – Ίζημα 17.....	292
Διάγραμμα 3-48 Κοκκομετρία – Ίζημα A1.....	293
Διάγραμμα 3-49 Κοκκομετρία – Ίζημα B2.....	294
Διάγραμμα 3-50 Διάβρωση ιζήματος 24 για απιονισμένο νερό.....	297
Διάγραμμα 3-51 Διάβρωση ιζήματος 24 για θαλασσινό νερό.....	297

Διάγραμμα 3-52 Διάβρωση ιζήματος 17 για απιονισμένο νερό.....	299
Διάγραμμα 3-53 Διάβρωση ιζήματος 17 για θαλασσίνο νερό.....	300
Διάγραμμα 3-54 Διάβρωση ιζήματος A1 για θαλασσίνο νερό.....	301
Διάγραμμα 3-55 Διάβρωση ιζήματος B2 για θαλασσίνο νερό.....	302
Διάγραμμα 3-56 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού μολύβδου σε οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση.....	310
Διάγραμμα 3-57 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού χαλκού σε οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση.....	310
Διάγραμμα 3-58 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών σε οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση.....	311
Διάγραμμα 3-59 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του ολικού μολύβδου σε οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση.....	311
Διάγραμμα 3-60 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του ολικού χαλκού σε οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση.....	312
Διάγραμμα 3-61 Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση-χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h και 20 h.....	318
Διάγραμμα 3-62 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού μολύβδου σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση-χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h και 20 h.....	319
Διάγραμμα 3-63 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού χαλκού σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση-χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h και 20 h.....	319
Διάγραμμα 3-64 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του ολικού μολύβδου σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση-χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h και 20h.....	319
Διάγραμμα 3-65 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του ολικού χαλκού σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση-χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h και 20 h.....	320

Διάγραμμα 3-66 Γραμμική σχέση ολικών μετάλλων-μολύβδου και χαλκού- και αιωρούμενων στερεών. Ανάδευση 2 h.....	320
Διάγραμμα 3-67 Γραμμική σχέση ολικών μετάλλων-μολύβδου και χαλκού- και αιωρούμενων στερεών. Ανάδευση 20 h.....	320
Διάγραμμα 3-68 Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση-Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h.....	324
Διάγραμμα 3-69 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του ολικού μολύβδου, χαλκού και ψευδαργύρου σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση-Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h.....	325
Διάγραμμα 3-70 Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό, για το ίζημα 17, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h- πείραμα σε 2 φάσεις.....	327
Διάγραμμα 3-71 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού χαλκού σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό, για το ίζημα 17, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h- πείραμα σε 2 φάσεις.....	328
Διάγραμμα 3-72 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού ψευδάργυρου σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό, για το ίζημα 17, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h- πείραμα σε 2 φάσεις.....	328
Διάγραμμα 3-73 Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό, για το εμπλουτισμένο ίζημα 17, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h- πείραμα σε 2 φάσεις.....	329
Διάγραμμα 3-74 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού μολύβδου σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό, για το ίζημα 17, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h- πείραμα σε 2 φάσεις.....	330
Διάγραμμα 3-75 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού χαλκού σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό, για το ίζημα 17, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h- πείραμα σε 2 φάσεις.....	330
Διάγραμμα 3-76 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού ψευδάργυρου σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό, για το ίζημα 17, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h- πείραμα σε 2 φάσεις.....	331
Διάγραμμα 3-77 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της τιμής του pH συναρτήσει της αρχικής τιμής του - Ίζημα θέσης 17.....	338

Διάγραμμα 3-78 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυτού χαλκού συναρτήσει της τελικής τιμής του pH- Ίζημα θέσης 17.....	339
Διάγραμμα 3-79 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυτού νικελίου συναρτήσει της τελικής τιμής του pH - Ίζημα θέσης 17.....	339
Διάγραμμα 3-80 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της τιμής του pH συναρτήσει της αρχικής τιμής του - Ίζημα θέσης 24.....	340
Διάγραμμα 3-81 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυτού χαλκού συναρτήσει της αρχικής τιμής του pH - Ίζημα θέσης 24.....	341
Διάγραμμα 3-82 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυτού νικελίου συναρτήσει της αρχικής τιμής του pH -Ίζημα θέσης 24.....	341

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1-1 Τεχνικές αποκατάστασης ρυπασμένων ιζημάτων.....	2
Πίνακας 1-2 Διεργασίες φυσικής εξασθένησης.....	7
Πίνακας 1-3 Σημαντικές ρυθμιστικές αντιδράσεις στα ιζήματα.....	12
Πίνακας 1-4 Γινόμενο διαλυτότητας θειούχων ενώσεων των μετάλλων.....	16
Πίνακας 1-5 Σημαντικές λειτουργικές ομάδες φουλβικών και χουμικών οξέων.....	18
Πίνακας 1-6 Σχετική κινητικότητα και διαθεσιμότητα κλασμάτων των μετάλλων.....	24
Πίνακας 1-7 Σημαντικές αντιδράσεις οξείδωσης που οδηγούν σε παραγωγή οξύτητας στα υδατικά συστήματα.....	54
Πίνακας 1-8 Διαλυτότητα ενώσεων των μετάλλων στο νερό.....	61
Πίνακας 1-9 Αντιδραστήρια που εφαρμόζονται στην υγρή διαλυτοποίηση.....	67
Πίνακας 1-10 Σύγκριση ορίων ανίχνευσης μεταξύ των τεχνικών με φούρνο γραφίτη και με το σύστημα σχηματισμού υδριδίων.....	71
Πίνακας 1-11 Θερμοκρασία φλόγας διαφόρων μειγμάτων αερίων.....	72
Πίνακας 1-12 Τροποποιητές και θερμοκρασίες πυρόλυσης.....	76
Πίνακας 1-13 Λειτουργικές παράμετροι των δοκιμών έκπλυσης EN 12457:1-4.....	85
Πίνακας 1-14 Εκτίμηση διακινδύνευσης όπως αναφέρεται σε εργασία των Davutluoglu et al, 2010, λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό των μετάλλων στο ανταλλάξιμο και οξύ-διαλυτό κλάσμα προς τη συγκέντρωση των ολικών μετάλλων.....	89
Πίνακας 1-15 Εφαρμοζόμενες αναλυτικές μέθοδοι για τη χημική κλασματοποίηση μετάλλων.....	90
Πίνακας 1-16 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου Tessier	92
Πίνακας 1-17 Λειτουργικές συνθήκες της τροποποιημένης μεθόδου Tessier.....	93
Πίνακας 1-18 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου BCR.....	94
Πίνακας 1-19 Λειτουργικές συνθήκες της τροποποιημένης μεθόδου BCR.....	95
Πίνακας 1-20 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων των McGrath και Cegarra (1992).....	95
Πίνακας 1-21 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων των Gimeno Garcia et al. (1995).....	96

Πίνακας 1-22 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων προτεινόμενη από τον Shuman (1979).....	96
Πίνακας 1-23 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων προτεινόμενη από τους Kraus και Wiegand.....	97
Πίνακας 1-24 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων προτεινόμενη από Grimalt.....	98
Πίνακας 1-25 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων προτεινόμενη από Meguellati et al. (1983).....	98
Πίνακας 1-26 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων προτεινόμενη από τους Kurilov et al. (2009).....	99
Πίνακας 1-27 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων προτεινόμενη από τους McLaren και Crawford (1973).....	100
Πίνακας 1-28 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων των Campanella et al. (1995).....	101
Πίνακας 1-29 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων προτεινόμενη από τους Saha et al. (1991).....	102
Πίνακας 1-30 Εφαρμογές των διαδικασιών των διαδοχικών εκχυλίσεων για την κλασματοποίηση των μετάλλων σε ιζήματα	112
Πίνακας 1-31 Εφαρμοζόμενες μέθοδοι για την εκτίμηση ποιότητας ιζημάτων.....	134
Πίνακας 1-32 Δοκιμές τοξικότητας εφαρμοζόμενες σε ίζημα και νερό.....	135
Πίνακας 2-1 Σύγκριση δύο μεθόδων προσδιορισμού pH για δείγματα από τις θέσεις 17 και 24.....	150
Πίνακας 2-2 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου μικροκυμάτων για τη χώνευση ιζημάτων.....	154
Πίνακας 2-3 Συνθήκες ανάλυσης με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης συσκευής Perkin Elmer AA Analyst 100, ανά μέταλλο ανάλυσης -τεχνική φλόγας.....	155
Πίνακας 2-4 Λειτουργικές παράμετροι της συσκευής Perkin Elmer AA Analyst 100 με φούρνο γραφίτη L'von platform ανά μέταλλο ανάλυσης.....	156
Πίνακας 2-5 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα στον φούρνο γραφίτη συσκευής Perkin Elmer AA Analyst 100 με φούρνο γραφίτη L'von platform ανά μέταλλο ανάλυσης.....	157
Πίνακας 2-6 Συνθήκες ανάλυσης με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης- σύστημα Perkin Elmer MHS 10.....	158
Πίνακας 3-1 Συνοπτική αναφορά των θέσεων δειγματοληψίας.....	179

Πίνακας 3-2 Θέσεις δειγματοληψίας λιμένα Πειραιά (22/6/2006).....	182
Πίνακας 3-3 Θέσεις δειγματοληψίας λιμένα Πειραιά (25/04/2007).....	182
Πίνακας 3-4 Θέσεις δειγματοληψίας από Θερμαϊκό Κόλπο (30/11/2007).....	183
Πίνακας 3-5 Θέσεις δειγματοληψίας λιμένα Πειραιά (05/12/2007).....	184
Πίνακας 3-6 Θέσεις δειγματοληψίας λιμένα Πειραιά (5/11/2010).....	184
Πίνακας 3-7(α) Αποτελέσματα pH, συγκέντρωσης ολικών στερεών, εξαερώσιμων στερεών και υγρασίας.....	185
Πίνακας 3-7(β) Αποτελέσματα pH, συγκέντρωσης ολικών στερεών, εξαερώσιμων στερεών, υγρασίας και κοκκομετρίας	186
Πίνακας 3-8 Συγκέντρωση μετάλλων στο πιστοποιημένο υλικό αναφοράς CRM 320R (mg/kg DS).....	188
Πίνακας 3-9 Συγκεντρώσεις ολικών μετάλλων σε ιζήματα από τον λιμένα Πειραιά – mg/kg DS.....	188
Πίνακας 3-10 Συμπληρωματικές συγκεντρώσεις μεταλλικών στοιχείων σε ιζήματα από τον λιμένα Πειραιά– σε mg/kg DS (Ημερομηνία δειγματοληψίας 5/11/2010).....	189
Πίνακας 3-11 Συγκεντρώσεις ολικών μετάλλων σε ιζήματα από τον Θερμαϊκό κόλπο– σε mg/kg DS.....	190
Πίνακας 3-12 Συγκεντρώσεις ολικών μετάλλων σε ιζήματα από περιοχή Κρανιδίου– σε mg/kg DS.....	190
Πίνακας 3-13 Αποτελέσματα συγκεντρώσεων ψευδαργύρου με εφαρμογή της τροποποιημένης μεθόδου κλασματοποίησης Tessier στο CRM 701 και σύγκριση με τις πιστοποιημένες τιμές σε mg/kg DS.....	198
Πίνακας 3-14 Αποτελέσματα συγκεντρώσεων χαλκού με εφαρμογή της τροποποιημένης μεθόδου κλασματοποίησης Tessier στο CRM 701 και σύγκριση με τις πιστοποιημένες τιμές σε mg/kg DS.....	198
Πίνακας 3-15 Αποτελέσματα συγκεντρώσεων μολύβδου με εφαρμογή της τροποποιημένης μεθόδου κλασματοποίησης Tessier στο CRM 701 και σύγκριση με τις πιστοποιημένες τιμές σε mg/kg DS.....	199
Πίνακας 3-16 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα κατά την τροποποιημένη μέθοδο Tessier για το υγρό ομογενοποιημένο δείγμα σε mg/kg DS.....	202
Πίνακας 3-17 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα κατά την τροποποιημένη μέθοδο Tessier για το προξηραμένο στους 103 °C ομογενοποιημένο δείγμα σε mg/kg DS.....	202
Πίνακας 3-18 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 10, σε mg/kg DS.....	205

Πίνακας 3-19 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 7, σε mg/kg DS.....	205
Πίνακας 3-20 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 10, σε mg/kg DS.....	206
Πίνακας 3-21 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 31, σε mg/kg DS.....	206
Πίνακας 3-22 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 13, σε mg/kg DS.....	207
Πίνακας 3-23 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 17, σε mg/kg DS.....	207
Πίνακας 3-24 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 24, σε mg/kg DS.....	208
Πίνακας 3-25 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 9, σε mg/kg DS.....	208
Πίνακας 3-26 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 10, σε mg/kg DS.....	209
Πίνακας 3-27 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση B1, σε mg/kg DS.....	209
Πίνακας 3-28 Μεταβολή στη συγκέντρωση του χαλκού στα κλάσματα, βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier, μετά από εμπλουτισμό ιζήματος (θέση 17) με ρυπασμένο με μέταλλα νερό, σε mg/kg DS.....	215
Πίνακας 3-29 Μεταβολή στη συγκέντρωση του ψευδάργυρου στα κλάσματα, βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier, μετά από εμπλουτισμό ιζήματος (θέση 17) με ρυπασμένο με μέταλλα νερό, σε mg/kg DS.....	216
Πίνακας 3-30 Μεταβολή στη συγκέντρωση του μόλυβδου στα κλάσματα, βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier, μετά από εμπλουτισμό ιζήματος (θέση 17) με ρυπασμένο με μέταλλα νερό, σε mg/kg DS.....	216
Πίνακας 3-31 Συγκέντρωση χαλκού στα κλάσματα, βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier, μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα αποθήκευσης -θέση 17 (mg/kg DS).....	218
Πίνακας 3-32 Συγκέντρωση ψευδαργύρου στα κλάσματα, βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier, μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα αποθήκευσης -θέση 17 (mg/kg DS).....	218
Πίνακας 3-33 Συγκέντρωση μόλυβδου στα κλάσματα, βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier, μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα αποθήκευσης -θέση 17 (mg/kg DS).....	218

Πίνακας 3-34 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) - L/S = 2 L/kg (Σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/1) στα ιζήματα από τις θέσεις 24, 22, 17, 5, 7, 3, 18 από λιμάνι Πειραιά και Δ1, Δ2, Δ3 από περιοχή Κρανίδι.....	221
Πίνακας 3-35 Ποσοστό (%) των στοιχείων στο έκπλυμα (L/S = 2 L/kg) επί της συγκέντρωσης των ολικών μετάλλων στα ιζήματα από τις θέσεις 24, 22, 17, 5, 7, 3, 18 από λιμάνι Πειραιά β: (δειγματοληψία 5/11/10), και Δ1, Δ2, Δ3 από περιοχή Κρανίδι.....	222
Πίνακας 3-36 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (μg/L) θαλασσινού νερού, με ανάδευση 24 h- αναλογία 2 L/kg.....	224
Πίνακας 3-37 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) του δείγματος 24, με διαφορετική αναλογία V/m σε απιονισμένο νερό με ανάδευση 24 h - L/S = 2, 5, 8 (μετά το 2), 10, 20, 40 L/kg -3 επαναλήψεις για κάθε αναλογία.....	226
Πίνακας 3-38 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) του δείγματος 24, σε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος με NaOH, ανάδευση 20 h και με διαφορετική αναλογία V/m - L/S = 5, 8, 10, 20, 40 L/kg -3 επαναλήψεις για κάθε αναλογία.....	228
Πίνακας 3-39 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο μέσο εκχύλισης 1 M HCl, σε mg/kg DS.....	230
Πίνακας 3-40 Συγκεντρώσεις AVS, μετάλλων και SEM στο εκχύλισμα με 1 M HCl -1η και 2η σειρά μετρήσεων.....	231
Πίνακας 3-41 Συγκεντρώσεις AVS και μετάλλων στο εκχύλισμα με 1 M HCl -3 ^η σειρά μετρήσεων.....	232
Πίνακας 3-42 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) - L/S = 2 L/kg (Σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/1) μετά από 7 επαναλήψεις διαδοχικών δοκιμών έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό.....	235
Πίνακας 3-43 Αθροιστικές συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) - L/S = 2 L/kg μετά από 7 επαναλήψεις διαδοχικών δοκιμών έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό.....	235
Πίνακας 3-44 Εκλυόμενη ποσότητα μολύβδου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό. Αναλογία L/S = 2 L/kg – 1 ^η Επανάληψη.....	237
Πίνακας 3-45 Εκλυόμενη ποσότητα μολύβδου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό. Αναλογία L/S = 2 L/kg – 2 ^η Επανάληψη.....	237
Πίνακας 3-46 Εκλυόμενη ποσότητα ψευδαργύρου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό. Αναλογία L/S = 2L /kg – 1 ^η Επανάληψη.....	239

Πίνακας 3-47 Εκλυόμενη ποσότητα ψευδαργύρου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό. Αναλογία L/S = 2 L/kg – 2 ^η Επανάληψη.....	239
Πίνακας 3-48 Εκλυόμενη ποσότητα χαλκού στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό. Αναλογία - L/S = 2 L/kg – 1 ^η Επανάληψη.....	241
Πίνακας 3-49 Εκλυόμενη ποσότητα χαλκού στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό. Αναλογία - L/S = 2 L/kg – 2 ^η Επανάληψη.....	241
Πίνακας 3-50 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) - L/S = 2 L/kg (Σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/1) μετά από διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό.....	245
Πίνακας 3-51 Αθροιστικές συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) - L/S = 2 L/kg μετά από επαναλήψεις διαδοχικών δοκιμών έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό.....	246
Πίνακας 3-52 Εκλυόμενη ποσότητα μολύβδου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Αναλογία - L/S = 2 L/kg – 1 ^η Επανάληψη.....	248
Πίνακας 3-53 Εκλυόμενη ποσότητα μολύβδου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Αναλογία - L/S = 2L/kg – 2 ^η Επανάληψη.....	248
Πίνακας 3-54 Εκλυόμενη ποσότητα ψευδαργύρου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Αναλογία - L/S = 2 L/kg – 1 ^η Επανάληψη.....	250
Πίνακας 3-55 Εκλυόμενη ποσότητα ψευδαργύρου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Αναλογία - L/S = 2L/kg – 2 ^η Επανάληψη.....	250
Πίνακας 3-56 Εκλυόμενη ποσότητα χαλκού στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Αναλογία - L/S = 2 L/kg – 1 ^η Επανάληψη.....	252
Πίνακας 3-57 Εκλυόμενη ποσότητα χαλκού στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Αναλογία - L/S = 2 L/kg – 2 ^η Επανάληψη.....	252
Πίνακας 3-58 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό - L/S = 2 L/kg, στα ιζήματα των θέσεων 10 και 13.....	256

Πίνακας 3-59 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier μετά από δοκιμή επαναιώρησης με οξυγονωμένο θαλασσινό νερό, για το δείγμα από τη θέση 10, σε mg/kg DS, $pH_{\text{τελ}}$: 7,5.....	259
Πίνακας 3-60 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier μετά από δοκιμή επαναιώρησης με οξυγονωμένο θαλασσινό νερό, για το δείγμα από τη θέση 13, σε mg/kg DS, $pH_{\text{τελ}}$: 7,2.....	259
Πίνακας 3-61 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier μετά από δοκιμή επαναιώρησης με αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό, για το δείγμα από τη θέση 10, σε mg/kg DS, $pH_{\text{τελ}}$: 7,0.....	262
Πίνακας 3-62 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier μετά από δοκιμή επαναιώρησης με αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό, για το δείγμα από τη θέση 13, σε mg/kg DS, $pH_{\text{τελ}}$: 7,5.....	262
Πίνακας 3-63 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) - L/S = 2 L/kg, ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο απιονισμένο νερό σε τιμές pH: 4, 5, 6, 6,5, 7, 8.....	269
Πίνακας 3-64 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για το CRM 701, των διαδοχικών εκχυλίσεων με μέθοδο Tessier, με απλή εκχύλιση με 1 M HCl, και των πιστοποιημένων συγκεντρώσεων των μετάλλων βάσει BCR	273
Πίνακας 3-65 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τον χαλκό σε δείγματα από τον λιμένα Πειραιά, των διαδοχικών εκχυλίσεων με μέθοδο Tessier και της απλής εκχύλισης με 1 M HCl.....	273
Πίνακας 3-66 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τον μόλυβδο σε δείγματα από τον λιμένα Πειραιά, των διαδοχικών εκχυλίσεων με μέθοδο Tessier και της απλής εκχύλισης με 1 M HCl.....	275
Πίνακας 3-67 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τον ψευδάργυρο σε δείγματα από τον λιμένα Πειραιά, των διαδοχικών εκχυλίσεων με μέθοδο Tessier και της απλής εκχύλισης με 1 M HCl.....	276
Πίνακας 3-68 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τον χαλκό, συγκεντρώσεις στα υπό εξέταση κλάσματα του ιζήματος, συγκεντρώσεις με απλή εκχύλιση με 1 M HCl, καθώς και των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο έκπλυμα με απιονισμένο και θαλασσινό νερό 2 L/kg...281	281
Πίνακας 3-69 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τον μόλυβδο, συγκεντρώσεις στα υπό εξέταση κλάσματα του ιζήματος, συγκεντρώσεις με απλή εκχύλιση με 1 M HCl, καθώς και των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο έκπλυμα με απιονισμένο και θαλασσινό νερό 2 L/kg.....	281
Πίνακας 3-70 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τον ψευδάργυρο, συγκεντρώσεις στα υπό εξέταση κλάσματα του ιζήματος, συγκεντρώσεις με απλή εκχύλιση με 1 M HCl, καθώς και των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο έκπλυμα με θαλασσινό νερό 2 L/kg.....	282

Πίνακας 3-71 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για το ίζημα από τη θέση 24, των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα υπό εξέταση κλάσματα του ιζήματος, των συγκεντρώσεων με απλή εκχύλιση με 1 M HCl, των συγκεντρώσεων που προκύπτουν από την εφαρμογή της δοκιμής TCLP με αναλογία 20 και 40 L/kg, καθώς και των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο έκπλυμα με απιονισμένο και θαλασσινό νερό 2 L/kg.....	284
Πίνακας 3-72 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για το CRM 320R, των συγκεντρώσεων των ολικών μετάλλων και των συγκεντρώσεων με απλή εκχύλιση με 1 M HCl.....	286
Πίνακας 3-73 Γενικά χαρακτηριστικά ιζημάτων.....	290
Πίνακας 3-74 Κατανομή ταχυτήτων καθίζησης και κοκκομετρίας- Ίζημα 24 από Πειραιά.....	291
Πίνακας 3-75 Κατανομή ταχυτήτων καθίζησης και κοκκομετρίας-Ίζημα 17 από Πειραιά.....	292
Πίνακας 3-76 Κατανομή ταχυτήτων καθίζησης και κοκκομετρίας-Ίζημα A1 από Θερμαϊκό Κόλπο.....	293
Πίνακας 3-77 Κατανομή ταχυτήτων καθίζησης και κοκκομετρίας-Ίζημα B2 από Θερμαϊκό Κόλπο.....	294
Πίνακας 3-78 Ρυθμός διάβρωσης για το ίζημα 24 σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό.....	296
Πίνακας 3-79 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης (τ_c) και σταθεράς Παρθενιάδη (M_p)-Ίζημα 24.....	298
Πίνακας 3-80 Ρυθμός διάβρωσης για το ίζημα 17 σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό.....	299
Πίνακας 3-81 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης (τ_c) και σταθεράς Παρθενιάδη (M_p)-ίζημα 17.....	300
Πίνακας 3-82 Ρυθμός διάβρωσης για το ίζημα A1 και B2 σε θαλασσινό νερό.....	301
Πίνακας 3-83 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης (τ_c) και σταθεράς Παρθενιάδη (M_p)-ίζημα A1 και B2.....	302
Πίνακας 3-84 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης (τ_c) και σταθεράς Παρθενιάδη (M_p) για τα τέσσερα ιζήματα σε θαλασσινό νερό (1800 sec).....	303
Πίνακας 3-85 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης (τ_s) και ταχύτητας καθίζησης (w) για απιονισμένο και θαλασσινό νερό -ίζημα 24.....	304
Πίνακας 3-86 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης (τ_s) και ταχύτητας καθίζησης (w) για απιονισμένο και θαλασσινό νερό -ίζημα 17.....	305
Πίνακας 3-87 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης (τ_s) και ταχύτητας καθίζησης (w) για θαλασσινό νερό -ίζημα A1.....	306
Πίνακας 3-88 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης (τ_s) και ταχύτητας καθίζησης (w) για θαλασσινό νερό -ίζημα B2.....	306

Πίνακας 3-89 Συνθήκες 1 ^{ου} πειράματος οξυγόνωσης –αποξυγόνωσης.....	307
Πίνακας 3-90 Αθροιστικά αποτελέσματα διαλυτών μετάλλων από πειράματα με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 13.....	308
Πίνακας 3-91 Αθροιστικά αποτελέσματα ολικών και αιωρούμενων μετάλλων από πειράματα με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 13.....	309
Πίνακας 3-92 Αποτελέσματα διαλυτών μετάλλων από πειράματα με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 13.....	312
Πίνακας 3-93 Αποτελέσματα ολικών μετάλλων από πειράματα με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 13.....	313
Πίνακας 3-94 Αποτελέσματα αιωρούμενων μετάλλων από πειράματα με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 13.....	314
Πίνακας 3-95 Συνθήκες 2 ^{ου} πειράματος με συσκευή Microcosm.....	316
Πίνακας 3-96 Αποτελέσματα διαλυτών μετάλλων από δοκιμές με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 24.....	317
Πίνακας 3-97 Αποτελέσματα ολικών μετάλλων από δοκιμές με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 24.....	317
Πίνακας 3-98 Αποτελέσματα αιωρούμενων μετάλλων από δοκιμές με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 24.....	318
Πίνακας 3-99 Συνθήκες 3 ^{ου} πειράματος με συσκευή Microcosm.....	322
Πίνακας 3-100 Αποτελέσματα διαλυτών μετάλλων από δοκιμές με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό-Ίζημα θέσης 17.....	323
Πίνακας 3-101 Αποτελέσματα ολικών μετάλλων από δοκιμές με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό-Ίζημα θέσης 17.....	323
Πίνακας 3-102 Αποτελέσματα αιωρούμενων μετάλλων από δοκιμές με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 17.....	324
Πίνακας 3-103 Συνθήκες 4 ^{ου} πειράματος με συσκευή Microcosm.....	326
Πίνακας 3-104 Αποτελέσματα διαλυτών μετάλλων από πείραμα σε δύο φάσεις με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 17.....	327
Πίνακας 3-105 Αποτελέσματα διαλυτών μετάλλων από πείραμα σε δύο φάσεις με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 17 εμπλουτισμένο με μέταλλα.....	329

Πίνακας 3-106 Συνθήκες 5 ^{ov} πειράματος με συσκευή Microcosm.....	332
Πίνακας 3-107 Συγκεντρώσεις ιόντων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό με τιμή pH:2.5, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση- Ίζημα θέσης 17.....	333
Πίνακας 3-108 Συγκεντρώσεις διαλυτών μετάλλων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό με τιμή pH: 2.5, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση- Ίζημα θέσης 17.....	333
Πίνακας 3-109 Συγκεντρώσεις ιόντων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό με τιμή pH:2.5, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση- Ίζημα θέσης 24.....	334
Πίνακας 3-110 Συγκεντρώσεις διαλυτών μετάλλων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό με τιμή pH:2.5, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση- Ίζημα θέσης 24.....	334
Πίνακας 3-111 Συνθήκες 6 ^{ov} πειράματος με συσκευή Microcosm.....	336
Πίνακας 3-112 Συγκεντρώσεις ιόντων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό σε διάφορες τιμές pH, με εφαρμοζόμενη διατμητική τάση 1 cm/s- Ίζημα θέσης 17.....	337
Πίνακας 3-113 Συγκεντρώσεις ιόντων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό σε διάφορες τιμές pH, με εφαρμοζόμενη διατμητική τάση 1 cm/s - Ίζημα θέσης 24.....	337
Πίνακας 3-114 Συγκεντρώσεις διαλυτών μετάλλων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό σε διάφορες τιμές pH, με εφαρμοζόμενη διατμητική τάση 1 cm/s - Ίζημα θέσης 17.....	338
Πίνακας 3-115 Συγκεντρώσεις διαλυτών μετάλλων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό σε διάφορες τιμές pH, με εφαρμοζόμενη διατμητική τάση 1 cm/s - Ίζημα θέσης 24.....	340
Πίνακας 3-116 Συγκεντρώσεις ολικών μετάλλων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό σε διάφορες τιμές pH, με εφαρμοζόμενη διατμητική τάση 1 cm/s - Ίζημα θέσης 17.....	342
Πίνακας 3-117 Συγκεντρώσεις ολικών μετάλλων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό σε διάφορες τιμές pH, με εφαρμοζόμενη διατμητική τάση 1 cm/s-Ίζημα θέσης 24.....	342
Πίνακας 4-1 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα ιζήματα από τις θέσεις 5, 24, 22, 17, 7 σε mg/kg DS.....	352
Πίνακας 4-2 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) - L/S = 2 L/kg (Σύμφωνα με το πρότυπο EN12457/1) στα ιζήματα από τις θέσεις 24, 22, 17 και 7 από λιμάνι Πειραιά....	354
Πίνακας 4-3 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (μg/L) - L/S = 2 L/kg (Σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/1) στα ιζήματα από τις θέσεις 24, 22,17, 5 και 7 από λιμάνι Πειραιά....	355
Πίνακας 4-4 Μετρήσεις τοξικότητας.....	355
Πίνακας 4-5 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα ιζήματα από τις θέσεις 10, 31, 13, 24, 17 της τρίτης δειγματοληψίας (25/4/2007) σε mg/kg DS.....	356
Πίνακας 4-6 Οριακές τιμές μετάλλων διάφορων κανονισμών.....	360

Περίληψη

Σκοπός της έρευνας ήταν η διερεύνηση της φυσικής εξασθένησης των βαρέων μετάλλων σε θαλάσσια ιζήματα. Η φυσική εξασθένηση επηρεάζεται από πολλές διεργασίες και παραμέτρους. Στην παρούσα διατριβή προσεγγίστηκε, προσδιορίζοντας τα διαθέσιμα, δυνητικά διαθέσιμα και κινητικά μέταλλα που πιθανόν να μεταφερθούν από το ίζημα προς το υδάτινο περιβάλλον. Μελετήθηκε η επίπτωση συγκεκριμένων διεργασιών που συνθέτουν τη φυσική εξασθένηση όπως της έκπλυσης, της διάβρωσης, της όξυνσης και των μεταβολών του δυναμικού οξειδοαναγωγής της υδάτινης στήλης, στη μεταφορά μετάλλων από το ίζημα προς την υδάτινη στήλη.

Τα θαλάσσια ιζήματα που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονταν κυρίως από τον λιμένα Πειραιά. Αρχικά προσδιορίστηκε η ολική συγκέντρωση των μετάλλων στο ίζημα και οι τιμές συγκρίθηκαν με τα όρια παρέμβασης του Ολλανδικού Κανονισμού ως μια αρχική εκτίμηση των επιπέδων ρύπανσης. Τα ιζήματα βρέθηκαν επιβαρημένα με βαρέα μέταλλα και σε αρκετές περιπτώσεις υπήρχε υπέρβαση των ορίων παρέμβασης του Ολλανδικού Κανονισμού. Στη συνέχεια, εξετάστηκε ο τρόπος δέσμευσης των μετάλλων στα ιζήματα ώστε να γίνει εκτίμηση του δυνητικά διαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων λόγω μεταβολών των περιβαλλοντικών συνθηκών. Για τον σκοπό αυτό αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων, ώστε να προσδιοριστεί η κατανομή των μετάλλων σε διάφορα κλάσματα. Τα προσδιοριζόμενα κλάσματα αντιπροσωπεύουν διαφορετικές γεωχημικές φάσεις του ιζήματος οι οποίες επηρεάζονται με διαφορετικό τρόπο από μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών. Τα προσδιοριζόμενα κλάσματα των μετάλλων είναι τα εξής: το ανταλλάξιμο κλάσμα, το κλάσμα των δεσμευμένων σε ανθρακικά, το κλάσμα των δεσμευμένων σε οξειδία του μαγγανίου, το κλάσμα των δεσμευμένων σε οξειδία του σιδήρου και το κλάσμα των δεσμευμένων σε οργανικό υλικό και σε θειούχα.

Στα δείγματα εντοπίστηκε χαρακτηριστική κατανομή των μετάλλων στις εξεταζόμενες γεωχημικές φάσεις. Σε όλα τα δείγματα, ο χαλκός βρέθηκε κυρίως στο κλάσμα του οργανικού υλικού. Ο μόλυβδος εκχυλίστηκε και στα πέντε κλάσματα, όμως στην πλειοψηφία των εξεταζόμενων δειγμάτων, περισσότερο από το 50% του μολύβδου βρέθηκε δεσμευμένο με τα οξειδία του σιδήρου. Και στην περίπτωση του ψευδαργύρου τα μεγαλύτερα ποσοστά του εκχυλίσιμου κλάσματος προσδιορίστηκαν στο κλάσμα των οξειδίων του σιδήρου.

Επιπλέον, εφαρμόστηκαν δοκιμές έκπλυσης για να εξεταστούν η κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων. Αρχικά εφαρμόστηκαν δοκιμές έκπλυσης με απιονισμένο νερό, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/1, ώστε να εκτιμηθεί η άμεσα εκλυόμενη και διαθέσιμη ποσότητα των μετάλλων από το ίζημα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ένα πολύ μικρό ποσοστό της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων στο ίζημα, εκλύεται στην υδάτινη στήλη. Για τον χαλκό τα ποσοστά κυμάνθηκαν από 0,03 έως 0,18%, για τον μόλυβδο από 0,01 έως 0,38%, και για τον ψευδάργυρο από 0,01 έως 0,10%.

Λόγω των πολλών διεργασιών που συνθέτουν τη φυσική εξασθένηση, των πολλών παραμέτρων που την επηρεάζουν, καθώς και του αργού ρυθμού εξέλιξής της, η φυσική εξασθένηση προσεγγίστηκε με περισσότερο επιθετικές διαδικασίες. Το ίζημα υποβλήθηκε σε συνεχή ανάδευση, τακτική οξυγόνωση και διαδοχικές εκπλύσεις με απιονισμένο και

θαλασσινό νερό. Συσχετίζοντας την αθροιστική συγκέντρωση των μετάλλων στο έκπλυμα μετά την ολοκλήρωση των διαδοχικών εκπλύσεων, με την ολική συγκέντρωση των μετάλλων στο ίζημα, προκύπτει ότι το ποσοστό του χαλκού που εκλύεται με την έκπλυση είναι 0,06%, για τον μόλυβδο 0,02% και για τον ψευδάργυρο 0,27%.

Στις διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης με θαλασσινό νερό παρατηρείται ότι σε όλους τους κύκλους έκπλυσης, εκλύεται μικρή αλλά σταθερή συγκέντρωση των μετάλλων. Η επίδραση της αλατότητας και των χλωριόντων του θαλασσινού νερού στην κινητοποίηση των μετάλλων είναι σημαντική κυρίως για τον ψευδάργυρο και τον χαλκό. Ωστόσο στην περίπτωση του μολύβδου η συγκέντρωσή του που εκλύεται στο θαλασσινό νερό είναι μικρότερη από αυτήν που εκλύεται στο απιονισμένο νερό. Η συνολική ποσότητα του μολύβδου που εκχυλίσθηκε στο θαλασσινό νερό ήταν το 24% της αντίστοιχης ποσότητας που εκλύεται στο απιονισμένο νερό.

Συσχετίζοντας την αθροιστική συγκέντρωση των μετάλλων στο έκπλυμα μετά την ολοκλήρωση των διαδοχικών εκπλύσεων, με την ολική συγκέντρωση των μετάλλων στο ίζημα προκύπτει ότι το ποσοστό του χαλκού που εκλύεται κατά την έκπλυση είναι 0,41%, για τον μόλυβδο 0,01% και για τον ψευδάργυρο 2,26%.

Επιπλέον στην παρούσα διατριβή διερευνήθηκε ο ρόλος του pH στην κινητοποίηση των μετάλλων από τα ιζήματα. Αν και αναμενόταν η μείωση του pH του μέσου έκπλυσης να οδηγήσει σε αύξηση της κινητικότητας και της συγκέντρωσης των μετάλλων που εκχυλίζονται από τα στερεά προς την υδάτινη στήλη, εντούτοις τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όσο χαμηλή και να ήταν η αρχική τιμή του pH του προστιθέμενου μέσου έκπλυσης (αρχική τιμή pH εκχυλιστικού μέσου: 4,0-5,0-6,0-6,5-7,0-8,0), μετά την ανάμειξη με το ίζημα και την ολοκλήρωση της δοκιμής έκπλυσης, το έκπλυμα αποκτούσε ουδέτερη προς αλκαλική τιμή pH περί της τιμής 8 (7,4-8,1). Η συγκέντρωση των εκλυόμενων μετάλλων στο τέλος των δοκιμών έκπλυσης ήταν μικρή. Κατά την εφαρμογή μέσου έκπλυσης με αρχική τιμή pH 4,0, η εκλυόμενη ποσότητα των μετάλλων ήταν για τον μόλυβδο 0,002%, για τον χαλκό 0,020% και για τον ψευδάργυρο 0,076% των ολικών συγκεντρώσεών τους στο ίζημα.

Η αύξηση της οξύτητας δεν προκάλεσε την αντίστοιχη αύξηση στην εκχυλισσιμότητα των μετάλλων, ακόμα και για τον ψευδάργυρο, ένα από τα μέταλλα που θεωρούνται περισσότερο κινητικά. Η εξουδετέρωση των προστιθέμενων υδρογονοκατιόντων και η αύξηση του τελικού pH αποδίδεται στη ρυθμιστική ικανότητα του ιζήματος κυρίως λόγω της παρουσίας των ανθρακικών, αλλά και άλλων συστατικών του ιζήματος. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι η ποσότητα του μετάλλου που θα εκχυλιστεί εξαρτάται και από τα χαρακτηριστικά και τα συστατικά του ιζήματος τα οποία επηρεάζουν την τελική τιμή του pH που θα αποκτήσει το μέσο έκπλυσης.

Αντίστοιχη ρυθμιστική ικανότητα των ιζημάτων στις μεταβολές του pH παρατηρήθηκε και στα πειράματα διερεύνησης της επίδρασης μεταβολών του pH στην εκλυόμενη συγκέντρωση μετάλλων, που έγιναν με τη συσκευή διάβρωσης Microcosm.

Για να διερευνηθούν οι επιφερόμενες αλλαγές, λόγω μεταβολών των περιβαλλοντικών συνθηκών, στη διαθεσιμότητα των μετάλλων πραγματοποιήθηκαν δοκιμές έκπλυσης με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό, και εφαρμόστηκε η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων στα ιζήματα πριν και μετά τις δοκιμές έκπλυσης. Αυτό που

διαπιστώθηκε κατά την οξείδωση των ιζημάτων είναι ότι η κινητικότητα των μετάλλων δεν επηρεάζεται από ήπιες μεταβολές περιβαλλοντικών συνθηκών. Στην προκειμένη περίπτωση αναμενόταν τα μέταλλα που βρίσκονταν προσροφημένα και συγκρατούνταν στο οργανικό υλικό, να εκλυθούν και να μεταφερθούν στην υδάτινη φάση λόγω οξείδωσης των οξειδώσιμων υλικών. Παρολαυτά παρέμειναν μη κινητικά και διαθέσιμα και δεν μεταφέρθηκαν στην υδάτινη στήλη. Εφαρμόζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων διαπιστώθηκε ανακατανομή και δέσμευση των εκλυόμενων μετάλλων από άλλα συστατικά των ιζημάτων, όπως τα ανθρακικά και τα οξείδια του σιδήρου. Για τον χαλκό, υπό οξειδωτικές συνθήκες, παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του κλάσματος που είναι δεσμευμένος με τα ανθρακικά, και αντίστοιχη μείωση της συγκέντρωσης του κλάσματος όπου είναι δεσμευμένος με το οργανικό υλικό. Αντίστοιχη αύξηση των ανθρακικών παρατηρήθηκε και για τον ψευδάργυρο.

Επιπροσθέτως, εφαρμόστηκε η δοκιμή τοξικότητας AVS-SEM που έχει προταθεί από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) για τον τοξικολογικό χαρακτηρισμό των ιζημάτων.

Πραγματοποιήθηκαν συσχετίσεις μεταξύ των εφαρμοζόμενων μεθόδων ώστε να διερευνηθεί η αντικατάσταση της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων από πιο απλές εκχυλίσεις. Οι συγκεντρώσεις των εκλυόμενων μετάλλων σε διάλυμα 1 M υδροχλωρικού οξέος συσχετίστηκαν με τις συγκεντρώσεις των κλασμάτων που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων και προέκυψε ότι υπάρχει καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δύο μεθόδων. Επομένως, θα μπορούσε να αποτελέσει εναλλακτική των μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων. Σε περίπτωση, όμως, που χρειάζονται περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη φύση και τον τρόπο δέσμευσης των μετάλλων στο ίζημα, τη χημική συμπεριφορά και τις πιθανές περιβαλλοντικές συνέπειες των μετάλλων στα ιζήματα, τότε θα πρέπει να εφαρμόζεται η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων.

Επιπροσθέτως, διερευνήθηκε η διεργασία της διάβρωσης και των επιπτώσεών της στην τύχη και στη μεταφορά των μετάλλων στο περιβάλλον, χρησιμοποιώντας τη συσκευή διάβρωσης Microcosm η οποία έχει βαθμονομηθεί να εφαρμόζει ομοιόμορφη διατμητική τάση στην επιφάνεια του ιζήματος. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε το φαινόμενο της διάβρωσης και προσδιορίστηκαν η κρίσιμη διατμητική τάση διάβρωσης και εναπόθεσης, η επίδραση της χρονικής διάρκειας της ανάδευσης στη διάβρωση του ιζήματος, η επίδραση της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης στη μεταφορά μετάλλων προς την υδάτινη στήλη καθώς και η επίδραση μεταβολών των περιβαλλοντικών συνθηκών ως προς το pH και το διαλυτό οξυγόνο της υδάτινης στήλης, στην έκλυση μετάλλων.

Τέλος, παρουσιάζεται μια μεθοδολογία χαρακτηρισμού των βυθοκορημάτων από τον επιβατικό λιμένα Πειραιά, προτείνοντας και συνδυάζοντας τις μεθόδους που εφαρμόστηκαν σε αυτή τη διατριβή ώστε να καθοριστεί η διαθεσιμότητα των μετάλλων, κάτι που παίζει καθοριστικό ρόλο στον τρόπο τελικής διάθεσης των ιζημάτων. Η εφαρμογή της μεθοδολογίας λήψης απόφασης έδειξε ότι η διάθεση στο θαλάσσιο περιβάλλον δεν είναι η κατάλληλη τεχνική για τα περισσότερο ρυπασμένα ιζήματα. Η εναπόθεση σε κατάλληλα

διαμορφωμένους χώρους για μη επικίνδυνα απόβλητα αποτέλεσε τη βιώσιμη επιλογή για τα περισσότερα ιζήματα.

Το έργο υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα Γ' Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης και συγχρηματοδοτήθηκε κατά:

- 80% της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση-Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
- 20% της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο-Υπουργείο Ανάπτυξης-Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας.

Abstract

The aim of this thesis is to examine the natural attenuation of heavy metals in marine sediments. Natural attenuation is influenced by many mechanisms and factors. In this thesis it is examined by the determination of potential available and mobile metals transferred from the sediment to the water column. The effects of the specific natural attenuation processes of elutriation, erosion, acidification and changes in Redox potential of the water column on the leaching of metals from the sediment to the water column were studied.

Sediment samples were collected from several stations in the inner port of Piraeus, Greece. Initially, the total concentrations of metals in the sediments were determined as an evaluation of the extent of the contamination. Samples were contaminated with heavy metals in concentrations often exceeding intervention limits posed by the Dutch authorities. Following this, a sequential extraction procedure was developed for the assessment of the potential available fraction of the metals as affected by various environmental conditions. The modified version of the Tessier scheme developed, employed five sequential extraction steps in which extraction solutions with increasing extractability were applied in sequence. This sequential extraction procedure was applied so as to determine five binding fractions of heavy metals in the sediments: the exchangeable fraction, the bound to carbonates fraction, the bound to manganese oxides fraction, the bound to iron oxides fraction and the bound to organic matter fraction of metals. These fractions are likely to be affected by various environmental conditions and are considered potentially mobile and bioavailable. Whether mobilization will actually occur, depends on a large number of additional environmental factors. Sequential extraction experiments were performed on an adequate number of samples to permit the recognition of prevailing patterns in metal partitioning. Copper was extracted almost entirely in the organic matter phase, indicating the high affinity of copper to organic matter and sulfides. The amount extracted in the other four phases was insignificant. Lead was primarily bound to the reducible iron oxide phase and to a lesser extent to carbonates and organic matter. More than 50% of lead was bound to iron oxides. Zinc was bound to both the iron oxide and the organic matter fraction, but it was primarily associated with iron oxides.

A number of leaching procedures were applied for the assessment of the mobility and availability of the metals. First, the standard EN 12457/1 with deionised water was applied for the assessment of the direct available and leachable portion of the metals in the sediment. The concentration of metals leached into the deionised water was low and was a small percentage of the concentration of the total metals in the sediments. In the case of copper, the percentage of the leachable metal was between 0,03 and 0,18% of the total metal. For lead 0,10-0,38%, and for zinc 0,01 and 0,10% of the total metal was leachable.

Natural attenuation was simulated by a sequential leaching procedure with continuous agitation and regular oxygenation. Two series of experiments took place, the first one with deionised water and the second with seawater as the leachant solution. With deionised water as the leachant, correlation of the concentration of metals in the leachant with the concentration of total metals in the sediment, gave 0,06%, 0,02% and 0,27%, for copper, lead and zinc respectively.

In the case of the sequential leaching procedure with seawater, a small, compared to the total concentration of metals in the sediment, but stable concentration of metals was leached. It is considered that the salinity and the chlorides of the seawater contribute to the increased mobility of metals, for zinc and copper. However in the case of lead, the amount leached in the seawater is smaller than that leached into the deionised water.

Specifically, the percentage of copper, lead and zinc leached using seawater was 0,41%, 0,01% and 2,26%, respectively.

The role of pH in the mobility of metals and their transfer from the sediment to the water column was examined by submitting sediments to a modified elutriation test, using leachants with different pH values (initial pH of the leachants used: 4.0, 5.0, 6.0, 6.5, 7.0, 8.0). In all cases, the pH of the water column after mixing with the sediment became neutral or even alkaline, and the release of the metals into the water column was very low. When the initial pH of the leachant applied was 4,0, the percentage of copper, lead and zinc leached was 0,020%, 0,002% and 0,076% of the total metal, respectively. This behaviour of the marine sediments was attributed to their alkalinity and buffer capacity which eliminates the changes and the consequences when the pH of the water column is altered. Therefore in addition to environmental conditions, the mass of metals leached, also depends on the characteristics and the constituents of the sediment. Analogous conclusions were drawn from a series of experiments with the Microcosm erosion device in which the influence of pH changes on the erosion and the mobility of metals was determined.

The influence of the dissolved oxygen of the water column on metal mobility was investigated. During elutriation tests with oxygenated and deoxygenated seawater, sediments were subjected to elutriation for 24 h with oxygenated and deoxygenated seawater. No significant quantities of metals were released, indicating that metal mobility is not affected by mild interventions in environmental conditions caused by resuspension in oxygenated water or short-term storage under anoxic conditions. The redistribution and the changes in the partitioning of metals among the binding phases were investigated. Under aerobic conditions the concentration of metals associated with carbonates increased with a concurrent decrease in the concentration of metals bound to organic matter and to a lesser extent to iron oxides. This effect was most pronounced for copper, and to a lesser extent for zinc. It was attributed to the oxidation of organic matter and sulfides in the presence of dissolved oxygen. The results emphasize the importance of the presence of carbonates and other binding phases which minimize the consequences when conditions of the water column are altered.

Additionally, the test of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity of the marine sediments was applied.

Metals mobilised in a leaching procedure with 1 M hydrochloric acid indicated good correlation with the concentration of the metals in the fractions determined by the sequential extraction procedure. Both methods can be used for the assessment of potential bioavailability and mobility of metals and can applied as a screening tool for environmental and management purposes. Indeed, in some cases partial extraction with 1 M hydrochloric acid could be an alternative for the sequential extraction procedure, since it is simple, quick, economical, more

easily applicable in the case of many samples, and targets the more labile and mobile phases of the metals of the sediment. However, the differences in the characteristics of sediments and the information about the fractionation of metals achieved with the sequential extraction procedure which categorizes metals into different chemical forms likely to be released under various environmental conditions, do not allow its general substitution with the acid leaching tests.

The consequence of the erosion procedure on the fate and transport of metals in the environment was investigated. Erosion was studied using the Gust Microcosm apparatus which was calibrated to apply a uniform shear stress on the sediment/water interface. Using the erosion apparatus the following were investigated: the effect of the duration of stirring to the erosion, the effect of the applied shear stress to the resuspension and to the transport of metals to the water column, the effect of the changes in the environmental conditions to the erosion and the concentration of dissolved metals, as well as the critical shear stress of erosion and deposition was determined. During resuspension, metal concentrations in the water column closely followed the concentration of suspended solids. However, the concentration of metals in the dissolved phase was always very low.

A methodology of evaluating the management options for dredged sediments, (a) disposal to the open sea; (b) disposal in confined facilities; (c) disposal on land to a non-hazardous waste landfill; (d) disposal on land to a hazardous waste landfill, on the basis of an array of characterization tests was applied for the sediments of Piraeus port. The application of the decision-making model indicated that disposal to open sea was not feasible for the more contaminated sediments. Disposal in confined facilities proved a viable option for most of the sediments, whereas all sediment were characterized as non hazardous and can therefore be accepted in a non-hazardous waste landfill.

This thesis is part of the 03ED research project, “Toxicity Assessment of Marine Sediments”, implemented within the framework of the “Reinforcement Programme of Human Research Manpower” (PENED) and co-financed by National and Community Funds (20% from the Greek Ministry of Development-General Secretariat of Research and Technology and 80% from E.U.-European Social Fund).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1. Εισαγωγή

Η ρύπανση από μέταλλα, ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων αλλά και φυσικών μηχανισμών, αποτελεί παγκόσμιο πρόβλημα, εξαιτίας της διατάραξης των φυσικών διεργασιών στο υδάτινο περιβάλλον και των συνεπακόλουθων συνεπειών της. Μέταλλα, οργανικοί ρύποι και άλλες τοξικές ουσίες μεταφέρονται από την υδάτινη στήλη στις επιφάνειες σωματιδίων και μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης (Hagopian-Schlekat et al., 2001) και άλλων χημικών αλληλεπιδράσεων, καταβυθίζονται και συσσωρεύονται στα ιζήματα του πυθμένα. Τα θαλάσσια ιζήματα αποτελούν τον τελικό χώρο καταβύθισης των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον έχοντας τον ρόλο του αποδέκτη αλλά και δυνητικής εστίας ρύπανσης.

Τα μέταλλα είναι πιθανόν να μην παραμείνουν δεσμευμένα στο ίζημα και να μετακινηθούν προς το νερό των πόρων λόγω φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Για παράδειγμα, όταν μεταβάλλονται οι περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως το pH ή η συγκέντρωση του διαλυτού οξυγόνου, ή όταν πραγματοποιούνται άλλου είδους μεταβολές, λόγω χάριν επαναιώρηση σωματιδίων του ιζήματος προς την υπερκείμενη στήλη στα οποία είναι προσροφημένα τα μέταλλα ή λόγω βιολογικής δραστηριότητας, π.χ. βιοανάδευσης, τότε πιθανόν να μεταφερθούν από το ίζημα στη διεπιφάνεια υγρού-ιζήματος ή στην υδάτινη στήλη.

Μεταφορά μετάλλων προς την υδάτινη στήλη μπορεί να σημειωθεί στην περίπτωση ισχυρών υδρογεωλογικών συμβάντων, καθώς και κατά τις εργασίες εκβάθυνσης του πυθμένα λιμανιών ή ποταμών, λόγω διαταραχής, επαναιώρησης, διασποράς και πιθανής οξειδωσης των σωματιδίων του ιζήματος, με συνέπεια την έκλυση των μετάλλων που ήταν δεσμευμένα ή προσροφημένα σε αυτά.

Η ρύπανση από βαρέα μέταλλα και η εκτίμηση της κινητικότητας και διαθεσιμότητας των μετάλλων των ιζημάτων στους θαλάσσιους οργανισμούς αποτελούν σημαντικό θέμα Δημόσιας Υγείας, προκαλώντας ανησυχία λόγω της τοξικότητας των μετάλλων, της μεταφοράς τους, της πιθανής βιοσυσώρευσης και βιομεγέθυνσής τους στην τροφική αλυσίδα, και τελικά της έκθεσης του ανθρώπου σε αυτά. Εκτός από την κινητικότητα των μετάλλων, κατά τον καθορισμό κριτηρίων ποιότητας στα ιζήματα, είναι σημαντικό να λαμβάνεται υπόψη και η συγκέντρωση των μετάλλων στο ίζημα, διότι τα ιζήματα μπορούν να αποτελέσουν πηγή μετάλλων σε βενθικούς οργανισμούς λόγω άμεσης επαφής και κατανάλωσης των ιζημάτων από τους οργανισμούς (Lee et al., 2000). Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο ίζημα είναι σημαντικά υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στην υδάτινη στήλη, οπότε, η συγκέντρωση των μετάλλων στο ίζημα μπορεί να αποτελέσει

ιδιαίτερα επιβαρυντικό παράγοντα για την επιβίωση των βενθικών οργανισμών σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους στην υδάτινη στήλη (Forstner, 2004).

Η διαχείριση των ρυπασμένων ιζημάτων αποτελεί ζήτημα ζωτικής σημασίας. Για αυτό τον σκοπό έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές αποκατάστασης και διαχείρισης ρυπασμένων ιζημάτων οι οποίες αναφέρονται στον πίνακα 1-1 και διακρίνονται σε επιτόπιες (*in situ*) και στις εκτός περιοχής (*ex situ*) τεχνικές αποκατάστασης.

Πίνακας 1-1 Τεχνικές αποκατάστασης ρυπασμένων ιζημάτων (USEPA, 2005a)

<i>In situ</i> τεχνικές	<i>Ex situ</i> τεχνικές
<p>Κάλυψη πυθμένα:</p> <ul style="list-style-type: none"> -μονοστρωματική με κοκκώδες υλικό, π.χ. καθαρό ιζημα, άμμος ή χαλίκι -πολυστρωματική κάλυψη με κοκκώδες υλικό -συνδυασμός γεωφάσματος και καλύμματος από κοκκώδες υλικό -με ενεργό υλικό κάλυψης -με πρόσθετα/βελτιωτικά βιοαποδόμησης 	<p>Βυθοκόρηση</p> <p>Υδραυλική, μηχανική ή συνδυασμός εκσκαφής και μεταφοράς βυθοκορήματος στις ακτές</p> <p>Επεξεργασία βυθοκορήματος και/ή απομάκρυνση νερού</p> <p>Απόρριψη βυθοκορήματος σε χώρους ταφής/απόθεσης αποβλήτων, κατάλληλες εγκαταστάσεις κατακράτησης ιζημάτων ή σε άλλους χώρους</p>
<p>Παρακολούθηση φυσικής αποκατάστασης (Natural Recovery)</p> <p>Φυσική απομόνωση ή άλλες διεργασίες</p> <p>Χημικές μετατροπές</p> <p>Βιολογικές μετατροπές</p>	<p>Εκσκαφή (αφού έχει προηγηθεί εκτροπή ή αποστράγγιση)</p>

Η φυσική εξασθένηση είναι ένας φυσικός τρόπος εξυγίανσης ρυπασμένων περιοχών (Brady et al., 2003) και ιζημάτων η οποία μπορεί να διαρκέσει μεγάλο χρονικό διάστημα. Κατά τη φυσική εξασθένηση οι ρύποι στα ιζήματα είτε ακινητοποιούνται είτε οι συγκεντρώσεις τους μειώνονται με την πάροδο του χρόνου. Πραγματοποιείται με φυσικές και βιογεωχημικές διεργασίες, όπως τη διασπορά, την αραίωση, την εξάτμιση, τη βιολογική αποδόμηση, τη ρόφηση, τη χημική και βιολογική σταθεροποίηση των ρύπων. Ως μέθοδος αποκατάστασης μπορεί να εφαρμοστεί σε περιπτώσεις ρύπανσης χαμηλής επικινδυνότητας υπό στενή επιτήρηση και παρακολούθηση (USEPA, 1999). Η αποτελεσματικότητα της φυσικής εξασθένησης εξαρτάται από τη γεωλογία, την υδρολογία και τη μικροβιολογία του υπεδάφους (Mulligan and Yong, 2004).

Ως μέθοδος αποκατάστασης, η φυσική εξασθένηση έχει μελετηθεί κυρίως για οργανικούς ρύπους, όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο, το ξυλόλιο, τους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, τα εντομοκτόνα (Mulligan and Yong, 2004) σε έδαφος και ιζήματα (Perelo, 2010, Jaraula et al., 2008, Rios and Nudelman, 2008, Yang et al., 2008, Himmelheber

et al., 2007, Braeckevelt et al., 2007, Kennedy et al., 2006, Snape et al., 2006, Pakdeesusuk et al., 2005, Yu et al., 2005, An et al., 2004, Davis and Erickson, 2004, Mackle and Jaffe, 2004, Carey et al., 2003, Lee et al., 2003, Davis et al., 2002, Delille and Pelletier, 2002, Witt et al., 2002, Mayer et al., 2001, Brauner and Widdowson, 2001, Lerner et al., 2000, Kennedy et al., 1999, Lorah and Olsen, 1999, Landmeyer et al., 1998, Stapleton and Sayler, 1998, Sturchio et al., 1998), δίνοντας μεγαλύτερη βαρύτητα στη διεργασία της βιολογικής αποδόμησης (Da Silva et al., 2009, Yang et al., 2009, Field and Sierra-Alvarez, 2008, Powell et al., 2007, Broholm et al., 2005, Scow and Hicks, 2005).

Η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί για τη φυσική εξασθένηση των μετάλλων σε σύγκριση με αυτή των οργανικών ρύπων είναι περιορισμένη. Η φυσική εξασθένηση των μετάλλων έχει εξεταστεί για την περίπτωση ρυπασμένων περιοχών λόγω μεταλλευτικής δραστηριότητας (Meck et al., 2011, Sracek et al., 2011, Vazquez et al., 2011, Krishna et al., 2010, Romero et al., 2010, Filella et al., 2009, Sarmiento et al., 2009, Manaka et al., 2007, Van Roy et al., 2006) κυρίως για το αρσενικό (An et al., 2011, Bruneel et al., 2011, Asta et al., 2010, Villalobos et al., 2010, Choi et al., 2009, Stollenwerk et al., 2007, Wang and Mulligan, 2006), για την περίπτωση υπόγειων υδροφορέων (He et al., 2010, Root et al., 2009, Heidrich et al., 2004, Richmond et al., 2001) και ρυπασμένου εδάφους, τονίζοντας τη σημασία του οργανικού υλικού στον περιορισμό της κινητικότητας των μετάλλων και στην προστασία των υπόγειων υδάτων (Clemente et al., 2008). Επιπλέον, έχει διεξαχθεί έρευνα σε βυθοκορήματα προερχόμενα από κανάλι όπου μελετήθηκε η κατανομή των μετάλλων αμέσως μετά τη βυθοκόρηση αλλά και μετά από 12, 18 και 24 μήνες έπειτα από τη διάθεση του βυθοκορήματος στο έδαφος. Βάσει των συμπερασμάτων αυτής της έρευνας, ήταν δύσκολο να εκτιμηθεί μακροπρόθεσμα η φυσική εξασθένηση των μετάλλων στους χώρους απόθεσης, καθώς η κατανομή των μετάλλων παρουσίαζε εποχιακή διακύμανση χωρίς να ακολουθεί μια συγκεκριμένη τάση (Piou et al., 2009). Επιπρόσθετα μελετήθηκε και η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από βακτήρια σε θαλάσσια συστήματα (Arias et al., 2003). Επίσης, έχει γίνει οικοτοξικολογική εκτίμηση των επιπτώσεων της φυσικής εξασθένησης ρυπασμένων υλικών (με βαρέα μέταλλα, PAHs) σε χώρους απόθεσης στη δυτική Βαλτική Θάλασσα (Leire et al., 2005).

Γίνεται λοιπόν κατανοητό ότι η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί για να μελετηθούν διεργασίες που σχετίζονται με τη φυσική εξασθένηση των μετάλλων σε θαλάσσια ιζήματα είναι πολύ περιορισμένη.

Σε ό,τι αφορά τα τεχνικά πρωτόκολλα, έχουν δημιουργηθεί αρκετά για τη φυσική εξασθένηση, όπως αναφέρεται σε άρθρο των Mulligan και Yong, π.χ. το τεχνικό πρωτόκολλο για την εκτίμηση της φυσικής εξασθένησης χλωριωμένων διαλυτών σε υπόγεια νερά (USEPA, 1998), το πρωτόκολλο από την αμερικανική εταιρεία δοκιμών υλικών (ASTM) που εφαρμόζεται στη περίπτωση ρύπανσης υπόγειων υδάτων εξαιτίας πετρελαιοειδών και αποκατάστασης με φυσική εξασθένηση (ASTM, 2010). Επίσης έχει συνταχθεί και η Οδηγία της Υπηρεσίας OSWER της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος, EPA (USEPA, 1999) η οποία αναφέρεται στην εφαρμογή της φυσικής εξασθένησης με παρακολούθηση για την αποκατάσταση εδάφους και υπόγειων υδάτων λόγω διαρροής υπόγειων αποθηκευτικών δεξαμενών. Για τους ανόργανους ρύπους αναφέρεται ότι έχει εκδοθεί τεχνικός οδηγός από

την υπηρεσία ενέργειας (Department of Energy: DOE) για την παρακολουθούμενη φυσική εξασθένηση (monitored natural attenuation), όπου δίνεται καθοδήγηση αναφορικά με τη ρόφιση, τη δέσμευση και την απομόνωση (sequestration) των ανόργανων στοιχείων, παραθέτοντας εξ ορισμού τιμές (default values) συντελεστών ρόφισης και προτείνοντας την εφαρμογή των διαδοχικών εκχλίσεων για να εκτιμηθεί η μη αναστρέψιμη πρόσληψη (Mulligan and Yong, 2004).

Και η EPA έχει εκδόσει έγγραφο σχετικό με την παρακολουθούμενη φυσική εξασθένηση (USEPA, 2001a), όπου γίνεται προσπάθεια ανάπτυξης τεχνικών για την εκτίμηση της φυσικής εξασθένησης ανόργανων στοιχείων. Τα περισσότερα από τα πρωτόκολλα αφορούν τα υπόγεια νερά και το ρυπασμένο χώμα. Όμως για τα ιζήματα δεν έχουν συνταχθεί τεχνικά πρωτόκολλα. Οι διεργασίες που πραγματοποιούνται στο χώμα μπορεί να διαφοροποιούνται από αυτές των ιζημάτων. Τα ιζήματα διαφέρουν από το χώμα, κυρίως διότι μπορούν να μεταφερθούν (Mulligan and Yong, 2004) επηρεάζοντας τη βιολογική αποδόμηση και άλλες διεργασίες εξασθένησης που πραγματοποιούνται στον πυθμένα. Τα τεχνικά πρωτόκολλα που έχουν δημιουργηθεί για το ρυπασμένο χώμα και τα υπόγεια νερά, δεν είναι επαρκή για να χρησιμοποιηθούν για ρυπασμένα ιζήματα που προέρχονται από ποτάμια, λίμνες και θαλάσσια συστήματα, επειδή οι διεργασίες μεταφοράς του ρύπου είναι μοναδικές για τα ιζήματα (USEPA, 2001).

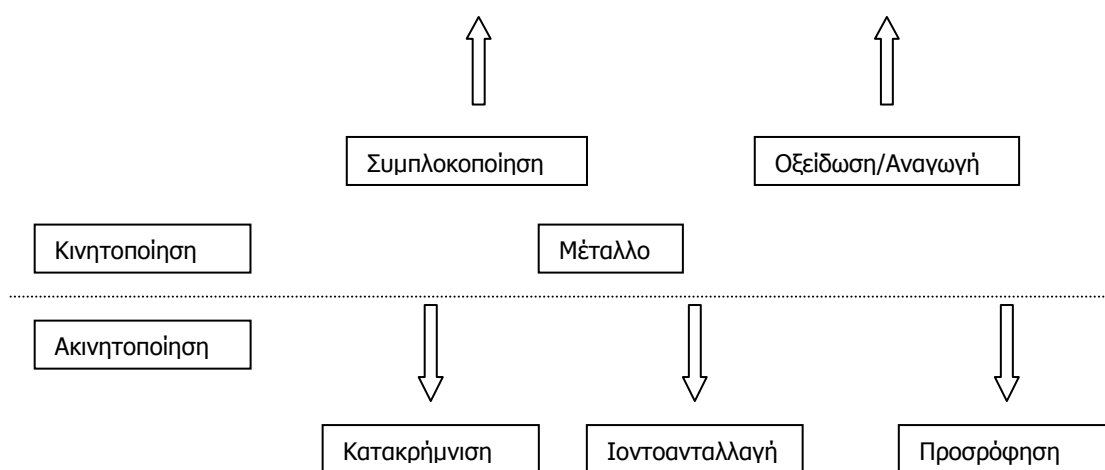
Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις όπου είναι απαραίτητο να εφαρμοστεί η τεχνική της βυθοκόρησης, της εκσκαφής και απομάκρυνσης ιζήματος από τον πυθμένα ενός λιμανιού, μιας λίμνης ή ενός ποταμού. Η εκσκαφή ιζημάτων στα λιμάνια είναι απαραίτητη ώστε να επιτευχθεί το κατάλληλο βάθος για την κίνηση των πλοίων, για τη βελτίωση των συνθηκών ναυσιπλοΐας, ενώ στα ποτάμια κυρίως για την αποτροπή πλημμυρών. Σε αυτή την περίπτωση, μαζί με τα ιζήματα απομακρύνονται και ρύποι που έχουν εγκλωβιστεί και δεσμευτεί σε αυτά. Είναι σημαντική η κατανόηση της συμπεριφοράς των ρύπων στα ιζήματα, ώστε να καθορισθεί ο μετέπειτα τρόπος διαχείρισης των ρυπασμένων βυθοκορημάτων. Τόσο στη βυθοκόρηση όσο και στη φυσική εξασθένηση, είναι πολύ σημαντικό να εκτιμηθούν το βιοδιαθέσιμο κλάσμα (Adriano et al., 2005) και το περιβαλλοντικά διαθέσιμο κλάσμα των μετάλλων και όχι η ολική τους συγκέντρωση, διότι πρόκειται για ανθεκτικούς και επίμονους ρύπους. Η ποσότητα του μετάλλου που δεν συγκρατείται από το ίζημα αναφέρεται ως περιβαλλοντικά διαθέσιμη και παραμένει διαθέσιμη σε όλες τις διεργασίες μεταφοράς, κατανομής και κατάληξης στο περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένων και των αλληλεπιδράσεων με τους οργανισμούς.

Στην περίπτωση των μετάλλων, είναι δύσκολο να προβλεφθούν η κινητικότητα και η διαθεσιμότητά τους με απευθείας μετρήσεις (Carpuyens et al., 2004b). Επιπλέον, η κινητικότητα και η διαθεσιμότητα των μετάλλων στο ίζημα εξαρτώνται σημαντικά από αρκετούς παράγοντες που αναπτύσσονται σε επόμενο κεφάλαιο. Συνοπτικά, αναφέρονται οι εξής παράγοντες:

- τα χαρακτηριστικά του ιζήματος τα οποία αλληλεπιδρούν με τα μέταλλα, όπως το περιεχόμενο ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), η ικανότητα ιοντοανταλλαγής του ιζήματος, το περιεχόμενο οργανικό υλικό, το δυναμικό οξειδοαναγωγής και το pH,

- η βιολογική δραστηριότητα (π.χ. βιοανάδευση: bioturbation),
- το είδος του οργανισμού που προσλαμβάνει το μέταλλο,
- οι περιβαλλοντικές συνθήκες (το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η αλατότητα),
- η οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου,
- τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της υδάτινης στήλης (Vasile et al., 2010).

Οι μηχανισμοί που ελέγχουν τη διαλυτότητα και την κινητικότητα των μετάλλων απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα. Οι μηχανισμοί που αυξάνουν τη διαλυτότητα των μετάλλων σχετίζονται με τον σχηματισμό σύμπλοκων ενώσεων με ανιόντα όπως Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- και οργανικούς υποκαταστάτες, ενώ οι μηχανισμοί που περιορίζουν τη διαλυτότητά τους σχετίζονται με τους μηχανισμούς δέσμευσης στα στερεά, στους οποίους περιλαμβάνονται η προσρόφηση στην επιφάνεια και η ανταλλαγή κατιόντων (Johnson et al., 1996). Οι προαναφερθέντες μηχανισμοί παραθέτονται στο Σχήμα 1-1 και αναλύονται εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 1-1 Διάγραμμα μηχανισμών που ελέγχουν τη διαλυτότητα των μετάλλων (Johnson et al., 1996)

Τα ιζήματα που προέρχονται από τον πυθμένα λιμανιών συνήθως είναι ανοξικά και σημαντικό κλάσμα των μετάλλων βρίσκεται προσροφημένο στο οργανικό υλικό και ενωμένο με θειούχα ιόντα, σχηματίζοντας σταθερές ενώσεις. Εάν τα ανοξικά ιζήματα εκτεθούν στην ατμόσφαιρα, ανάλογα με τη διάρκεια έκθεσης, είναι πιθανόν να αλλάξουν η κατανομή και ο τρόπος δέσμευσης των μετάλλων στο ιζήμα. Αυτές οι μεταβολές στην κατανομή των μετάλλων ενδεχομένως να παρουσιαστούν σε συστήματα στα οποία συντελούνται περιοδικές αλλαγές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox), π.χ. σε περιοχές που πλήττονται από μουσώνες, ή και κατά τις εργασίες βυθοκόρησης και εκσκαφής ιζημάτων από τον πυθμένα των λιμανιών (Calmano et al., 1993, Carpuyns et al., 2004b).

Επίσης, μεταβολές των οξειδοαναγωγικών συνθηκών μπορούν να λάβουν χώρα και κατά την επιφανειακή εναπόθεση των ιζημάτων. Κατά την επιφανειακή εναπόθεση των βυθοκορημάτων σε κατάλληλα διαμορφωμένους χώρους, είναι πολύ πιθανό τα ιζήματα να υποστούν χημικές μεταβολές και κυρίως οξείδωση. Τα θειούχα οξειδώνονται σταδιακά, με αποτέλεσμα τα δεσμευμένα μέταλλα να γίνονται περισσότερο κινητικά, και είτε να ανακατανέμονται σε άλλα συστατικά του ιζήματος, όπως ανθρακικά, άργιλοι, ή στα πρόσφατα καταβυθιζόμενα (υδρο)οξειδία (Lions et al., 2007), είτε να μεταφέρονται στην υδάτινη στήλη.

Οι αλλαγές στον τρόπο δέσμευσης των μετάλλων στα ιζήματα και στον τρόπο έκλυσής τους περιλαμβάνουν τις παρακάτω διεργασίες (Calmano et al., 1993):

- ρόφηση και εκρόφηση των μετάλλων από τα στερεά
- σχηματισμός ενώσεων με τα ανθρακικά και διαλυτοποίηση των μετάλλων που είναι δεσμευμένα με τα ανθρακικά
- σχηματισμός σύμπλοκων ενώσεων με τα μέταλλα και αποσύνθεση των διαλυτών και αδιάλυτων οργανικών ενώσεων
- σχηματισμός των υδροξειδίων των μετάλλων και διαλυτοποίηση αυτών των ενώσεων
- ρόφηση και καταβύθιση των μετάλλων από οξειδία του σιδήρου και μαγγανίου, κυρίως σε οξειδωτικό περιβάλλον με ουδέτερο pH
- κατακρήμνιση των θειούχων ενώσεων των μετάλλων σε ισχυρά αναγωγικό περιβάλλον και διαλυτοποίησή τους ως θειικά υπό οξειδωτικές συνθήκες.

Σκοπός της έρευνας αυτής είναι η μελέτη της διαδικασίας της φυσικής εξασθένησης των μετάλλων σε θαλάσσια ιζήματα, από τη σκοπιά της κινητικότητας και διαθεσιμότητας των μετάλλων από το ίζημα προς την υδάτινη στήλη. Μελετάται η επίπτωση συγκεκριμένων διεργασιών που συνθέτουν τη φυσική εξασθένηση όπως της έκπλυσης, της διάβρωσης, της όξυνσης και των μεταβολών του δυναμικού οξειδοαναγωγής της υδάτινης στήλης, στη μεταφορά μετάλλων από το ίζημα προς την υδάτινη στήλη. Επιπλέον, εξετάζεται η επίδραση των παραγόντων που την επηρεάζουν, με ιδιαίτερη έμφαση στη διερεύνηση της κατανομής των μετάλλων στις γεωχημικές φάσεις του ιζήματος. Τα κλάσματα των μετάλλων τα οποία εξετάζονται –ανταλλάξιμα μέταλλα, μέταλλα δεσμευμένα σε ανθρακικά, μέταλλα δεσμευμένα σε οξειδία μαγγανίου και σιδήρου, μέταλλα δεσμευμένα σε οργανικό υλικό και θειούχα- εκτιμούν το δυνητικά διαθέσιμο κλάσμα των μετάλλων λόγω μεταβολών των περιβαλλοντικών συνθηκών. Με αυτόν τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα εκτίμησης της διαθεσιμότητας των μετάλλων συναρτήσει των περιβαλλοντικών παραγόντων που μπορούν να επηρεάσουν και να ευνοήσουν την έκλυσή τους στην υδάτινη στήλη. Επιπλέον, σε περιπτώσεις όπου είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί βυθοκόρηση, επειδή δεν υπάρχει σαφές νομοθετικό πλαίσιο για τον χαρακτηρισμό των βυθοκορημάτων και τη διαχείρισή τους, προτείνεται μεθοδολογία χαρακτηρισμού των ιζημάτων, ώστε να καθοριστεί ο τρόπος

διαχείρισης και τελικής διάθεσής τους. Είναι σημαντικό κατά την κατάστροψη σχεδίου λήψης απόφασης για τη διαχείριση των ιζημάτων να συμπεριληφθεί ο προσδιορισμός της κατανομής των μετάλλων στις γεωχημικές φάσεις, διότι δίνει πληροφορίες που αφορούν τη δυνητική κινητικότητα, διαθεσιμότητα ή τοξικότητα των μετάλλων (Rauret, 1998).

Η δομή της διατριβής είναι η ακόλουθη:

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο στο οποίο αναπτύσσονται οι μηχανισμοί συγκράτησης και έκλυσης των ρύπων από το ίζημα, τα συστατικά του ιζήματος που συμβάλλουν σε αυτούς τους μηχανισμούς καθώς και οι παράμετροι που επηρεάζουν την κινητικότητα και τη διαθεσιμότητα των μετάλλων, διεργασίες και παράγοντες που επηρεάζουν τη φυσική εξασθένηση. Επιπλέον, γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση των μεθόδων που εφαρμόζονται για την εκτίμηση της διαθεσιμότητας των μετάλλων, εστιάζοντας κυρίως σε δοκιμές εκχύλισης, έκπλυσης και στις μεθόδους των διαδοχικών εκχυλίσεων. Δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στο διαθέσιμο κλάσμα των μετάλλων και στον προσδιορισμό του, διότι αυτό είναι το κλάσμα που σχετίζεται με τη φυσική εξασθένηση. Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφονται οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν στην παρούσα διατριβή. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν και παρατίθενται η συζήτηση των αποτελεσμάτων. Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται μεθοδολογία για τη λήψη απόφασης διαχείρισης βυθοκορημάτων. Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο συνοψίζονται τα βασικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή καθώς και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

1.2. Φυσική εξασθένηση

Η φυσική εξασθένηση (natural attenuation) αποτελεί έναν φυσικό τρόπο εξυγίανσης ρυπασμένων ιζημάτων και μπορεί να εφαρμοστεί σε περιπτώσεις χαμηλού κινδύνου, υπό στενή επιτήρηση. Η φυσική εξασθένηση στηρίζεται σε φυσικές, βιολογικές και χημικές διεργασίες, όπως αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα, όπου οδηγούν σε μείωση των συγκεντρώσεων των ρύπων στο χώμα ή στα υπόγεια νερά, όπως ορίζεται στο ISO 11074:2005, 6.1.9.

Πίνακας 1-2 Διεργασίες φυσικής εξασθένησης (USEPA, 2005a)

Φυσικές διεργασίες	Ίζηματογένεση (sedimentation), διάβρωση (erosion), κατακρήμνιση (precipitation), μεταγωγή (advection), διάχυση, διάλυση, διασκορπισμός
Βιολογικές διεργασίες	Βιολογική αποδόμηση, βιομετατροπή, φυτοεξυγίανση, βιολογική σταθεροποίηση
Χημικές διεργασίες	Οξειδωση/αναγωγή, ρόφηση ή άλλες διεργασίες που καταλήγουν σε σταθεροποίηση ή μειωμένη βιοδιαθεσιμότητα

Χωρίς να λαμβάνονται ειδικά μέτρα απορρύπανσης, οι μηχανισμοί δρουν για να μειωθεί η μάζα, η τοξικότητα, η κινητικότητα, ο όγκος ή η συγκέντρωση των ρύπων στο έδαφος, στα υπόγεια νερά ή στο ίζημα. Στην περίπτωση των μετάλλων δεν είναι δυνατή η καταστροφή τους, όμως μέσω των φυσικών διεργασιών μπορεί να ακινητοποιηθούν ή να αδρανοποιηθούν ή να προκληθεί χρονική καθυστέρηση της μεταφοράς τους (USEPA, 1999).

Οι διεργασίες της φυσικής εξασθένησης λαμβάνουν χώρα στο περιβάλλον, αλλά διαφοροποιείται ο βαθμός αποτελεσματικότητας, ο οποίος εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του ρύπου καθώς και από τα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του εδάφους και του ιζήματος. Ωστόσο, η τοξικότητα, η κινητικότητα ή το επίπεδο των ρύπων θα πρέπει να μειωθεί σε τέτοιο βαθμό ώστε να μην αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και τα οικοσυστήματα (Nyer and Duffin, 1997). Στην περίπτωση των ανόργανων ρύπων, οι αντιδράσεις ρόφησης και οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είναι κυρίως υπεύθυνες για τη μείωση της κινητικότητας, της τοξικότητας ή της βιοδιαθεσιμότητας των ανόργανων ρύπων (USEPA, 1999).

Η φυσική εξασθένηση μπορεί να μειώσει τις επιπτώσεις που μπορεί να προκληθούν από τα ρυπασμένα ιζήματα με διάφορες διεργασίες, ως εξής:

- Ο ρύπος, μέσω αβιοτικών διεργασιών και αντιδράσεων βιολογικής αποδόμησης, μετατρέπεται σε λιγότερο τοξικό ρύπο π.χ. με τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μπορεί να αλλάξει το σθένος των ανόργανων ρύπων και να μετατραπούν σε λιγότερο διαλυτές και επομένως, λιγότερο ευκίνητες μορφές.
- Λόγω διεργασιών ρόφησης ή άλλων αντιδράσεων (π.χ. ανταλλαγής κατιόντων, συμπλοκοποίησης) μεταξύ του ρύπου και της επιφάνειας των σωματιδίων του ιζήματος, μειώνεται η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων.
- Μειώνοντας τη συγκέντρωση των ρύπων στα επιφανειακά ιζήματα μέσω διεργασιών ταφής (burial) ή ανάμειξης με καθαρότερο ίζημα, μειώνονται τα επίπεδα του ρύπου.
- Μειώνοντας τη συγκέντρωση των ρύπων στα επιφανειακά ιζήματα μέσω φυσικών μηχανισμών μεταφοράς ρύπων, μειώνεται η έκθεση στο ρύπο (USEPA, 2005a).

Στους φυσικούς μηχανισμούς μεταφοράς των ρύπων περιλαμβάνονται:

- η διασπορά σωματιδίων που φέρουν προσροφημένους ρύπους,
- η διάχυση λόγω διαφοράς συγκέντρωσης, όπου πραγματοποιείται μεταφορά του ρύπου από σημεία υψηλής συγκέντρωσης προς περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης έως ότου οι συγκεντρώσεις να εξισωθούν,
- η μεταγωγή (advection) των ρύπων, όταν ο ρύπος παρασύρεται από την κίνηση της υπερκείμενης υδάτινης στήλης.

Οι φυσικές διεργασίες υποβάθμισης των ρύπων επηρεάζονται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και από παραμέτρους όπως το pH, τη θερμοκρασία, το δυναμικό οξειδοαναγωγής κλπ.

Για να εκτιμηθεί η φυσική εξασθένηση είναι διαφορετικές οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για τους οργανικούς και τους ανόργανους ρύπους (Adriano et al., 2005). Στην περίπτωση των οργανικών ρύπων, η πιο κοινή χρησιμοποιούμενη παράμετρος είναι η ολική συγκέντρωση ή η ποσότητα των οργανικών σε μια περιοχή, όπου η φυσική εξασθένηση μπορεί να διαρκέσει μήνες ή και χρόνια, ανάλογα με τις ιδιότητες του ρύπου και τα χαρακτηριστικά της περιοχής. Τα μέταλλα, όμως, έχουν διαφορετική συμπεριφορά. Είναι ανθεκτικοί και επίμονοι ρύποι, οπότε σε αυτή την περίπτωση, η παράμετρος που είναι περισσότερο σχετική με τη φυσική εξασθένηση είναι το βιοδιαθέσιμο κλάσμα.

Αν και η φυσική εξασθένηση χαρακτηρίζεται ως μία βραδεία τεχνική αποκατάστασης ρυπασμένων ιζημάτων (εδαφών), παρολαυτά, υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα αυτής της επιλογής εξυγίανσης, όπως και στις περισσότερες επιτόπιες (*in situ*) τεχνικές εξαιτίας του χαμηλού κόστους, της αποφυγής σχηματισμού δευτερευόντων αποβλήτων και της μείωσης του κινδύνου που εκτίθενται οι εργαζόμενοι στις τεχνικές εκτός περιοχής αποκατάστασης (*ex situ*) (USEPA, 1999).

Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται αναφορά σε σημαντικές παραμέτρους που χαρακτηρίζουν τα ιζήματα και επηρεάζουν τον τρόπο δέσμευσης των μετάλλων σε αυτά, όπως το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η ρυθμιστική ικανότητα και οι γεωχημικές φάσεις του ιζήματος.

1.3. Χαρακτηριστικά ιζημάτων

Τα ιζήματα παίζουν σημαντικό ρόλο στην υγεία του οικοσυστήματος και στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αυτό. Αποτελούνται από αδιάλυτα προϊόντα αποσάθρωσης και βιολογικής δραστηριότητας. Τα φυσικά ιζήματα χαρακτηρίζονται από μεγάλη ετερογένεια με διαφορετική σύσταση και προέλευση και αποτελούνται κυρίως από ανόργανα και οργανικά συστατικά καθώς και νερό (WEF, 2002).

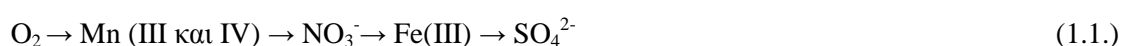
Το μέγεθος των κόκκων επηρεάζει τη συμπεριφορά και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ρύπου-ιζήματος, καθώς και τη μεταφορά του στο υδάτινο σύστημα. Γενικά, τα μέταλλα και ο οργανικός άνθρακας έχουν την τάση να προσροφώνται στα λεπτόκοκκα σωματίδια των ιζημάτων λόγω μεγάλης ειδικής επιφάνειας (Griggs et al., 1978). Συνεπώς δεσμεύονται λιγότερο στην άμμο σε σχέση με την άργιλο ή την ιλύ (Yu et al., 2001a). Το μέγεθος των κόκκων που φαίνεται να κυριαρχεί σε περιοχές απόθεσης και συνδέεται με τους ρύπους είναι τα σωματίδια που είναι μικρότερα από 63 μm (Forstner and Salomons, 1980).

Σημαντικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν τα ιζήματα και επηρεάζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιζήματος και μετάλλων εκτός της κοκκομετρίας είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η ρυθμιστική ικανότητα και η σύσταση του ιζήματος.

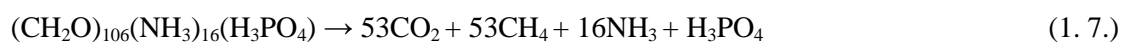
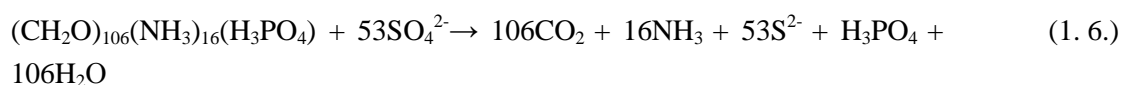
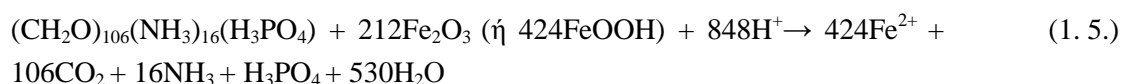
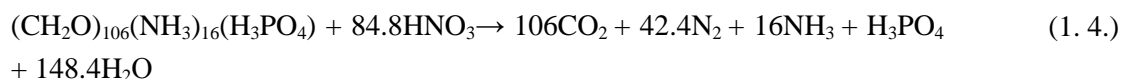
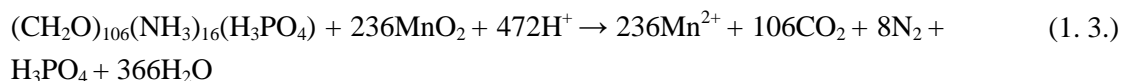
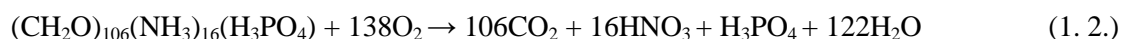
1.3.1. Δυναμικό οξειδοαναγωγής

Το οξειδοαναγωγικό καθεστώς του ιζήματος αποτελεί μια σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει τα θαλάσσια ιζήματα. Συνδέεται με την ποσότητα οξυγόνου που είναι διαλυμένο στο μεσοδιαστηματικό νερό των κόκκων και περιγράφεται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής (E_h) το οποίο μετράται σε mV. Σε γενικές γραμμές οι οξειδωτικές συνθήκες (υψηλό E_h μέχρι 400-800 mV) χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου ενώ οι αναγωγικές συνθήκες (χαμηλό E_h μέχρι -200 mV) από απουσία οξυγόνου.

Η επιφανειακή ζώνη του ιζήματος αποτελεί ένα δυναμικό, χημικό και βιολογικό σύστημα ευαίσθητο στις μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Charman et al., 1998). Έχει διαπιστωθεί ότι οι μικροοργανισμοί που είναι παρόντες στα ιζήματα καταναλώνουν τα οξειδωτικά συστατικά με την ακόλουθη σειρά (1.1.) (Froelich et al., 1979) και αντίστοιχα, σταδιακά, μειώνεται το δυναμικό οξειδοαναγωγής του συστήματος:



Στα θαλάσσια ιζήματα, το κύριο συστατικό που οξειδώνεται είναι ο οργανικός άνθρακας. Το οργανικό υλικό αποδίδεται από τον εξής χημικό τύπο $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)$, και οι αντιδράσεις που πραγματοποιεί ο οργανικός άνθρακας με τα παραπάνω οξειδωτικά μέσα περιγράφονται από τις παρακάτω σχέσεις 1.2-1.7 (Froelich et al., 1979):



Η οξειδωτική κατάσταση του συστήματος του ιζήματος προσδιορίζεται από τον κύριο δέκτη ηλεκτρονίων σε κάθε στρώμα (Salomons et al., 1987). Στο οξειδωτικό στρώμα, όπου πραγματοποιείται κυρίως οξείδωση, ο κύριος δέκτης ηλεκτρονίων είναι το οξυγόνο με δυναμικό οξειδοαναγωγής $E_h = 200-800$ mV. Σε οξυγονωμένο περιβάλλον λαμβάνει χώρα η 1^η αντίδραση (1.2.). Όταν το οξυγόνο εξαντληθεί, σχηματίζεται το υποξικό στρώμα όπου τα νιτρικά, το μαγγάνιο και ο σίδηρος δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων. Στο υπόξινο (suboxic) περιβάλλον πραγματοποιούνται η 2^η (1.3.), η 3^η (1.4.) και η 4^η (1.5.) αντίδραση (Froelich et al., 1979). Αυτή η ζώνη χαρακτηρίζεται από χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου και υψηλή συγκέντρωση σιδήρου και μαγγανίου στο νερό των πόρων, καθώς και από υψηλούς ρυθμούς

αναγωγής. Στην προκειμένη περίπτωση, υπό υποξικές συνθήκες, η αναγωγή του Fe^{3+} προς Fe^{2+} προκαλεί τη διάλυση των οξειδίων/υδροξειδίων του σιδήρου και την έκλυση των μετάλλων με τα οποία ήταν δεσμευμένα (Warren and Haack, 2001). Επομένως, η συγκέντρωση των μετάλλων στο νερό των πόρων που συνδέονταν με τα οξυ-υδροξείδια του σιδήρου, αυξάνεται. Στο ανοξικό στρώμα λαμβάνει χώρα η 5^η αντίδραση (1.6.). Στο ανοξικό στρώμα, οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής είναι αρνητικές και λαμβάνει χώρα κυρίως αναγωγή των θεικών ιόντων σε θειούχα. Στα βαθιά ανοξικά ιζήματα οι συγκεντρώσεις των διαλυτών μετάλλων είναι χαμηλές λόγω της καταβύθισής τους ως αδιάλυτα θειούχα (Emerson et al., 1984, Shaw et al., 1990). Όταν εξαντληθούν τα αποθέματα των θεικών, τότε η μεθανογένεση αποτελεί την κύρια οξειδοαναγωγική αντίδραση. Στο θαλάσσιο περιβάλλον, η αντίδραση της μεθανογένεσης, που περιγράφεται με την 6^η αντίδραση (1.7.), μπορεί να λάβει χώρα σε μεγάλα βάθη εξαιτίας των μεγάλων αποθεμάτων θεικών ιόντων στο θαλασσινό νερό.

Για τις παραπάνω αντιδράσεις έχουν ληφθεί αρκετές παραδοχές, όπως, ο χημικός τύπος του οργανικού υλικού, ότι το οργανικό υλικό αποτελεί το μοναδικό δότη ηλεκτρονίων καθώς και ότι οι μόνοι δέκτες ηλεκτρονίων στα θαλάσσια ιζήματα είναι οι εξής: O_2 , NO_3^- , Fe_2O_3 ή FeOOH , Fe_2O_3 , MnO_2 και SO_4^{2-} .

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ιζήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις παρακάτω παραμέτρους:

- το μέγεθος των κόκκων του ιζήματος: όσο μεγαλύτερη είναι η διάμετρος τους τόσο καλύτερη είναι η κυκλοφορία του νερού στο εσωτερικό του ιζήματος άρα και η οξυγόνωσή του. Επομένως λεπτόκοκκα υλικά (ιλύς-άργιλος) αναμένεται να έχουν μικρότερες τιμές E_h σε σχέση με τα αμώδη ιζήματα
- το οργανικό φορτίο: η αποδόμησή του από βακτήρια οδηγεί σε ταχεία κατανάλωση του οξυγόνου. Έτσι ιζήματα με υψηλό οργανικό περιεχόμενο έχουν συνήθως πολύ χαμηλό E_h
- η περιεκτικότητα του υπερκείμενου θαλασσινού νερού σε οξυγόνο: Αν το θαλασσινό νερό έχει μικρή περιεκτικότητα σε οξυγόνο τότε η δυνατότητά του να εφοδιάσει το μεσοδιαστηματικό νερό με οξυγόνο είναι μικρή.

Τέλος, το χρώμα του ιζήματος σχετίζεται με την οξειδωτική κατάσταση του ιζήματος, την οξειδωτική βαθμίδα των ενώσεων του σιδήρου, και από το είδος και τη μορφή των περιεχόμενων οργανικών ενώσεων. Αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στην επιφάνεια των ιζημάτων προσδίδει στην επιφάνεια των ιζημάτων καφέ χρώμα. Ο καφέ-κόκκινος χρωματισμός αποτελεί ένδειξη της παρουσίας υδροξειδίου του σιδήρου, ο γκρίζος χρωματισμός επιβεβαιώνει την παρουσία θειούχου σιδήρου και οργανικής ύλης σε λεπτό διαμερισμό, ενώ ο σκούρος γκρίζος ή μαύρος χρωματισμός εμφανίζεται σε ιζήματα πλούσια σε οργανικό υλικό. Συνεπώς, στο μαύρο στρώμα ιλύος των ιζημάτων, που βρίσκεται βαθύτερα, επικρατούν αναγωγικές συνθήκες, σχετίζεται με αυξημένο οργανικό περιεχόμενο και συνήθως, με αυξημένες συγκεντρώσεις μετάλλων (Κανελλοπούλου, 2004).

1.3.2. Ρυθμιστική ικανότητα ιζημάτων

Η ρυθμιστική ικανότητα ενός διαλύματος ή ενός περιβαλλοντικού υλικού όπως του ιζήματος εκφράζει κατά κάποιο τρόπο την αντίσταση που προβάλλει το υλικό στη μεταβολή της τιμής του pH (Παρισιάκης, 1996). Η ρυθμιστική ικανότητα των ιζημάτων αποδίδεται όχι μόνο στις υψηλές συγκεντρώσεις των ανθρακικών (Calmano et al., 1993) και στη διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου αλλά και σε άλλα συστατικά, όταν η συγκέντρωση των ανθρακικών είναι χαμηλή, όπως στο οργανικό υλικό, στην άργιλο λόγω υψηλής ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC) (Lions et al., 2007), σε οξείδια/υδροξείδια αλουμινίου και σιδήρου, και σε άλλες γεωχημικές φάσεις του ιζήματος.

Οι πιο σημαντικές ρυθμιστικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα. Για όσο διάστημα υπάρχει διαθέσιμο CaCO_3 , τα προστιθέμενα υδρογονοκατιόντα καταναλώνονται με αντιδράσεις διαλυτοποίησής του, όπως περιγράφεται στην παρακάτω αντίδραση και το pH του ιζήματος παραμένει σταθερό, περίπου 8 (Cappuyns et al., 2004b).

Πίνακας 1-3 Σημαντικές ρυθμιστικές αντιδράσεις στα ιζήματα (Calmano et al., 1993)

$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	
ή	(1. 8.)
$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	(1. 9.)
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	(1. 10.)

Παρουσία αυτών των συστατικών, εξουδετερώνονται οι μεταβολές του pH που πιθανόν να προκληθούν π.χ. λόγω οξυνισμού της υδάτινης στήλης, οπότε ρυθμίζεται η τιμή του pH στην αρχική του τιμή, με αποτέλεσμα να μην εμφανίζονται οι συνέπειες που προκαλούνται κατά τη μείωση της τιμής του pH.

Όταν όμως εξαντληθούν τα ανθρακικά, μια απότομη μείωση του pH λαμβάνει χώρα, έως ότου τα προστιθέμενα υδρογονοκατιόντα να δεσμευθούν από κάποια άλλη διαθέσιμη θέση. Πιθανόν να γίνει αντικατάσταση βασικών κατιόντων (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) από H^+ και Al^{3+} ή μπορεί να δεσμευθούν από διαθέσιμες θέσεις αργιλικών σωματιδίων, διεργασίες που προσδίδουν στη ρυθμιστική ικανότητα του ιζήματος (Vanbreemen et al., 1983). Όταν εξαντληθούν και οι διαθέσιμες θέσεις των αργιλικών σωματιδίων, επιπλέον προσθήκη υδρογονοκατιόντων οδηγεί σε μείωση της τιμής του pH.

Στα βυθοκορήματα, οι αλλαγές του pH επηρεάζονται από την ικανότητα εξουδετέρωσης οξέων (acid neutralizing capacity: ANC) και την ικανότητα παραγωγής οξέων (acid producing capacity: APC) του ιζήματος (Calmano et al., 1993, Cappuyns et al., 2004b). Μεγαλύτερο κίνδυνο έκλυσης μετάλλων παρουσιάζουν ιζήματα με χαμηλή ικανότητα

εξουδετέρωσης οξέων π.χ. ιζήματα με χαμηλό περιεχόμενο ανθρακικών, ενώ τα ιζήματα με υψηλή ρυθμιστική ικανότητα δεν εμπνέουν ανησυχία (Adriano et al., 2005).

Η δυνατότητα παραγωγής οξέος (acid producing potential: APP) και η ικανότητα κατανάλωσης οξέος (acid consuming capacity: ACC), καθώς και η τεχνική διαδοχικών εκχυλίσεων (BCR) χρησιμοποιήθηκαν κατά τη μακροπρόθεσμη εκτίμηση ρύπανσης λάσπης (Kersten and Forstner, 1991) προερχόμενη από το λιμάνι του Αμβούργου, όπου προέκυψε ότι το δείγμα της λάσπης είχε σημαντική ικανότητα οξυνισμού.

Υπάρχουν μερικοί παράγοντες που ελέγχουν την APP και περιλαμβάνουν το θειούχο σίδηρο, το οξυγόνο, το τρισθενές ιόν σιδήρου και τα βακτήρια που οξειδώνουν τον σίδηρο. Αυτοί οι παράγοντες παίζουν σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις παραγωγής οξέων. Η άμεση αβιοτική οξείδωση του θειούχου σιδήρου από το οξυγόνο μαζί με την οξείδωση του σιδήρου, την υδρόλυση και την καταβύθιση του $FeOOH$, κυριαρχεί σε υψηλές τιμές pH (Kersten and Forstner, 1991).

Καταλήγοντας, η ρυθμιστική ικανότητα των ιζημάτων επηρεάζει την κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων, όταν μεταβάλλονται οι περιβαλλοντικές συνθήκες. Συνεπώς, θα μπορούσε να συμπεριληφθεί κατά την πρόγνωση της μεσοπρόθεσμης και μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς των μετάλλων (Forstner, 2004), ακόμα και στην περίπτωση που εξετάζεται ο τρόπος διαχείρισης βυθοκορημάτων, εάν πρόκειται να γίνει διάθεση ή επαναχρησιμοποίηση αυτών (Lager et al., 2005).

1.3.3. Γεωχημικές φάσεις δέσμευσης μετάλλων στα ιζήματα

Ο ρόλος της σύστασης του ιζήματος στην κατανομή των μετάλλων στα ιζήματα (El Bilali et al., 2002, Rasmussen et al., 1998) έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας από πολλούς ερευνητές. Τα ιζήματα προσφέρουν αρκετές θέσεις δέσμευσης για τα μέταλλα και τα οργανικά συστατικά. Τα μέταλλα κατανέμονται στα ιζήματα σε διάφορες μορφές ως: διαλυτά ελεύθερα ιόντα, διαλυτές οργανικές και ανόργανες ενώσεις, εύκολα ανταλλάξιμα ιόντα, κατακρημνίσματα υδροξειδίων των μετάλλων, κατακρημνίσματα υδροξειδίων σιδήρου και μαγγανίου, ανθρακικά, άμορφες αργιλοπυριτικές ενώσεις τα οποία μπορεί να έχουν επικαλυφθεί με οξείδια σιδήρου/μαγγανίου και οργανικό υλικό, αδιάλυτες οργανικές σύμπλοκες ενώσεις, αδιάλυτες θειούχες ενώσεις καθώς και δεσμευμένα στις υπολειπόμενες φάσεις. Στα ρυπασμένα χώματα και ιζήματα τα μέταλλα είναι περισσότερο κινητικά (Rauret, 1998). Τα περισσότερο διαθέσιμα είδη είναι τα ελεύθερα ιόντα των μετάλλων. Παρολαυτά, η διαθεσιμότητα και η κινητικότητα των μετάλλων ενισχύεται από αντιδράσεις συμπλοκοποίησης με υποκαταστάτες καθώς και από αντιδράσεις οξείδωσης αναερόβιων ιζημάτων (Chapman et al., 1998).

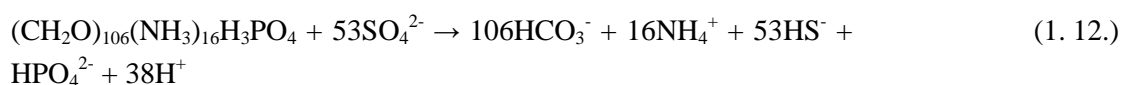
Στο αερόβιο στρώμα των ιζημάτων οι σημαντικότερες φάσεις δέσμευσης των μετάλλων είναι τα οξείδια, τα οξείδια-υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου ($FeOOH$, $MnOOH$) και το σωματιδιακό οργανικό υλικό (Chapman et al., 1998).

Ο οργανικός άνθρακας έχει την ικανότητα να προσροφά μέταλλα σε οξειδωτικές και ανοξικές συνθήκες, ενώ τα σουλφίδια αποτελούν τα βασικά στοιχεία με τα οποία αντιδρούν τα μέταλλα μόνο υπό ανοξικές συνθήκες (Hagorian-Schlekat et al., 2001). Όμως, όλα τα μέταλλα δεν παρουσιάζουν την ίδια τάση δέσμευσης από τα συστατικά του ιζήματος, π.χ. έχει βρεθεί ότι συγκεκριμένα μέταλλα (Hg, As, Sb, Pb, Cu, Cd, και Zn) παρουσιάζουν θετική συσχέτιση με τον οργανικό άνθρακα ενώ το αργίλιο (Al) αρνητική (El Bilali et al., 2002). Σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε ιζήματα από τον Κόλπο της Ελευσίνας διαπιστώθηκε η θετική συσχέτιση των συγκεντρώσεων διάφορων μετάλλων (Cu, Cd, Mn) με τον οργανικό άνθρακα (Κανελλοπούλου, 2004). Σε άλλη έρευνα βρέθηκαν περισσότερα μέταλλα που είχαν θετική συσχέτιση με το οργανικό υλικό όπως ο Hg, As, Sb, Pb, Ni, Cr, Cu, Cd, και Zn (Rasmussen et al., 1998).

Επομένως, ο προσδιορισμός των διαφορετικών τρόπων δέσμευσης των μετάλλων είναι σημαντικός διότι δίνει πληροφορίες σχετικά με την κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων (Rauret, 1998).

1.3.3.1. Ενώσεις θείου

Τα ιόντα θείου (S^{2-}) συνήθως προέρχονται από την αποδόμηση οργανικών ενώσεων που περιέχουν θείο αλλά και από την αναγωγή των θεικών, που βρίσκονται στο θαλασσινό νερό, από βακτήρια υπό αναερόβιες συνθήκες (Oliveira et al., 2006). Τα θειούχα βρίσκονται στα ανοξικά ιζήματα σε διάφορες μορφές, σε διαλυτή μορφή στο μεσοδιαστημικό νερό και σε ορυκτολογική μορφή ως θειούχες ενώσεις σιδήρου και άλλων μετάλλων. Υπό ανοξικές συνθήκες, η διαλυτοποίηση του οργανικού υλικού, από βακτήρια, κατά την αναγωγή των θεικών ιόντων προς HS^- , όπως περιγράφεται από την παρακάτω 1^η αντίδραση (1.11), (απλουστευμένη μορφή της 2^{ης} αντίδρασης (1.12)) (Luff and Moll, 2004, El Bilali et al., 2002) οδηγεί στον σχηματισμό των H_2S / HS^- (Lesven et al., 2010).



Με τον σχηματισμό των H_2S / HS^- , τα δυνητικά τοξικά μέταλλα σχηματίζουν αδιάλυτες θειούχες ενώσεις όπως, ZnS, Fe₂S, CdS, HgS κ.α. (El Bilali et al., 2002) με αποτέλεσμα να μην είναι διαθέσιμα στους οργανισμούς (Morse, 1994). Θα γίνει αναφορά μόνο στα θειούχα-AVS, διότι αυτά εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή.

Τα AVS (Acid Volatile Sulfide), αποτελούν ένα από τα χημικά συστατικά που ελέγχουν την κινητικότητα των μετάλλων στο μεσοδιαστημικό νερό ή νερό των πόρων των ανοξικών ιζημάτων (Forstner, 2004). Τα AVS ορίζονται λειτουργικά, και εκλύονται ως υδρόθειο (H_2S) κατά τη χώνευση του ιζήματος με υδροχλωρικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Ditoto et al., 1990), υπό αναερόβιες συνθήκες. Δεν είναι έγκυρο να υποτεθεί ότι τα AVS = FeS, αν και θεωρείται ότι η πλειοψηφία των θειούχων στα ιζήματα είναι με τη μορφή του θειούχου σιδήρου στο στερεό (USEPA, 2000). Στα AVS περιλαμβάνονται, κυρίως, τα άμορφα και τα

μετρίως κρυσταλλικά μονοσουλφίδια (π.χ. FeS) και αποτελούνται από ελεύθερα θειούχα, μονοσουλφίδια σιδήρου (FeS), οργανικό θειούχο, Fe₃S₄, MnS, καθώς και θειούχες ενώσεις άλλων δισθενών μετάλλων (Ditoro et al., 1990). Στα μέταλλα που εκχυλίζονται ταυτόχρονα με τα AVS μπορεί να περιλαμβάνονται και μέταλλα, μερικώς ή ολικά, δεσμευμένα με (υδρο)οξειδία, με οργανικό υλικό, με κολλοειδή (Brumbaugh et al., 1994, Rickard and Morse, 2005) και με ανθρακικά.

Το S²⁻ ανταγωνίζεται επιτυχώς όλους τους άλλους διαλυτούς ή μη υποκαταστάτες, και σχηματίζει με τα μέταλλα αδιάλυτες θειούχες ενώσεις (Ditoro et al., 1990). Έτσι, τα AVS ελέγχουν την κινητικότητα των μετάλλων στα ιζήματα εξαιτίας του σχηματισμού αδιάλυτων θειούχων ενώσεων των μετάλλων (Oliveira et al., 2006) και είναι ίσως η κυρίαρχη φάση που αντιδρά με τα μέταλλα στα ανοξικά ιζήματα (Zhuang et al., 1994).

Συνήθως, η ζώνη του ιζήματος που παράγει τα AVS είναι η ζώνη με το μαύρο χρώμα λίγο πιο κάτω από τη διεπιφάνεια του νερού-ιζήματος. Το μαύρο χρώμα συμβατικά σχετίζεται με ενώσεις του θειούχου σιδήρου, (FeS και Fe₃S₄). Σε υψηλές συγκεντρώσεις AVS, η μαύρη ζώνη αναδύει μυρωδιά υδρόθειου (Morse et al., 1987, Rickard and Morse, 2005). Βέβαια, το μαύρο χρώμα από μόνο του, κυρίως, όταν δεν κοκκινίζει με έκθεση του ιζήματος στον αέρα, δεν αποτελεί επαρκή απόδειξη παρουσίας των ενώσεων FeS ή Fe₃S₄ (Rickard and Morse, 2005).

Οι ενώσεις FeS και MnS είναι οι πιο ασταθείς ενώσεις, έχουν υψηλότερα γινόμενα διαλυτότητας (K_{sp}) σε σχέση με των άλλων θειούχων μετάλλων, με αποτέλεσμα τα μέταλλα να εκτοπίζουν τον Fe και το Mn και να σχηματίζουν αδιάλυτη ένωση MeS, όπως απεικονίζεται στις παρακάτω αντιδράσεις. Έτσι, όταν δισθενή μέταλλα (Cu, Cd, Pb, Ni, Zn) διαλύονται στο νερό των πόρων του ιζήματος, τότε προκαλείται η διάλυση του FeS στο στερεό, εκλύονται θειούχα ιόντα και σχηματίζονται αδιάλυτες θειούχες ενώσεις των αντίστοιχων μετάλλων (MeS) οι οποίες έχουν μικρότερη διαλυτότητα σε σχέση με το FeS, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο τη διαθεσιμότητα των μετάλλων στους βενθικούς οργανισμούς (USEPA, 2005b).



Γενικά, τα ιζήματα που προέρχονται από τον πυθμένα λιμανιών, είναι ανοξικά και σημαντικό κλάσμα των μετάλλων, βρίσκεται ενωμένο με τα θειούχα και το οργανικό υλικό. Η τάση σχηματισμού των ενώσεων αυξάνεται με την εξής σειρά: Zn<Cd<Pb<Cu. Όταν τα μέταλλα έχουν σχηματίσει ενώσεις με τα θειούχα, τότε είναι σταθερά και αδιάλυτα. Στον πίνακα 1-4 δίνονται τα γινόμενα διαλυτότητας των θειούχων μετάλλων.

Πίνακας 1-4 Γινόμενο διαλυτότητας θειούχων ενώσεων των μετάλλων (USEPA, 2005b)

Θειούχες ενώσεις μετάλλων	Log ₁₀ K _{sp,2} ^α	Log ₁₀ K _{sp} ^β
FeS	-3.64	-22.39
NiS	-9.23	-27.98
ZnS	-9.64	-28.39
CdS	-14.10	-32.85
PbS	-14.67	-33.42
CuS	-22.19	-40.94

^α K_{sp,2} για την αντίδραση $M^{2+} + HS^- \leftrightarrow MS_{(s)} + H^+$

^β K_{sp} για την αντίδραση $M^{2+} + S^{2-} \leftrightarrow MS_{(s)}$

Τέλος, και τα AVS είναι ευαίσθητα στην οξείδωση και μπορεί να υποστούν σημαντικές μεταβολές στη συγκέντρωσή τους σε διάστημα μερικών ημερών εξαιτίας περιοδικών μεταβολών, υποξικών/ ανοξικών συνθηκών στο υπερκείμενο νερό (Rickard and Morse, 2005) με αποτέλεσμα σε διαφορετικές χρονικές περιόδους να προκύπτουν διαφορετικά αποτελέσματα και συμπεράσματα σχετικά με την πιθανή τοξικότητα των μετάλλων στα ιζήματα.

1.3.3.2. Αργιλικά ορυκτά

Ο όρος αργιλικά ορυκτά συνήθως αναφέρεται σε μια ομάδα αργιλοπυριτικών ορυκτών που περιέχουν Al, Si, O και OH. Τα αργιλικά ορυκτά είναι άφθονα στα αποσαθρωμένα υλικά και διαφέρουν ως προς τη χημική τους σύσταση και την ικανότητα ιοντοανταλλαγής. Οι άργιλοι είναι υπεύθυνες για πολλές από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους και των ιζημάτων. Η κρυσταλλική δομή όλων των συνηθισμένων αργιλικών ορυκτών χαρακτηρίζεται από μια στρωματοειδή δομή. Διαλυμένα ιόντα μπορούν εύκολα να εισέλθουν στις θέσεις μεταξύ των στρωμάτων και να εκτοπίσουν τα αρχικά, ανταλλάξιμα ιόντα (Κελεπερτζής, 2007).

1.3.3.3. Άνθρακας στα ιζήματα

Στο ίζημα και στο χώμα, υπάρχουν τρεις βασικές μορφές του άνθρακα:

- 1) στοιχειακός άνθρακας,
- 2) οργανικός άνθρακας,
- 3) ανόργανος άνθρακας, όπου βρίσκεται κυρίως υπό τη μορφή ανθρακικών ενώσεων, π.χ. του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) και του δολομίτη (CaMg(CO₃)₂).

1.3.3.3.1. Ο οργανικός άνθρακας

Το ιζήμα και το χώμα περιέχουν μια μεγάλη ποικιλία από οργανικά υλικά, από απλούς υδρογονάνθρακες έως πιο σύνθετες οργανικές ενώσεις π.χ. πρωτεΐνες και οργανικά οξέα (USEPA, 2002). Στο χώμα, λόγω των αερόβιων συνθηκών που επικρατούν, το οργανικό υλικό αποσυντίθεται γρήγορα, οπότε είναι μικρό το περιεχόμενο του χώματος σε οργανικό υλικό. Από την άλλη, τα ιζήματα χαρακτηρίζονται από αναερόβιες συνθήκες με αποτέλεσμα να συσσωρεύουν οργανικό υλικό στο πέρασμα του χρόνου.

Στην περίπτωση του χώματος, το οργανικό υλικό προέρχεται κυρίως από τα νεκρά φυτά, τα φύλλα, τα κλαδιά, τις ρίζες (Haider et al., 2005) καθώς και από τους ζωικούς οργανισμούς, όπου παράγονται διάφορα είδη οξέων. Το οργανικό υλικό στο θαλάσσιο περιβάλλον προέρχεται από μεταφορά οργανικής ύλης από τη στεριά καθώς και από την πρωτογενή παραγωγή στο θαλάσσιο περιβάλλον η οποία συνεισφέρει στη ροή του οργανικού άνθρακα στα ιζήματα (Gavriil and Angelidis, 2006).

Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες φυσικού οργανικού υλικού, το ασταθές (άμεσα αποδομήσιμο) και το ανθεκτικό (δύσκολα αποδομήσιμο). Οι υδρογονάνθρακες, τα λίπη, τα σάκχαρα και οι πρωτεΐνες αποτελούν το ασταθές οργανικό υλικό (Danovaro et al.1993). Γενικά, το οργανικό υλικό παρουσιάζει την ικανότητα να σχηματίζει υδατοδιαλυτές αλλά και μη υδατοδιαλυτές ενώσεις με τα ιόντα μετάλλων, να προσροφά φυσικά απαντώμενα και ανθρωπογενούς προέλευσης οργανικά συστατικά, να απορροφά και να εκλύει θρεπτικά στοιχεία για τα φυτά (USEPA, 2002).

Ο ρόλος του οργανικού άνθρακα και των ενώσεών του είναι διπλός. Από τη μία, οι οργανικές ενώσεις μπορεί να αυξήσουν την προσρόφηση των μετάλλων στο χώμα. Από την άλλη όμως, είναι δυνατόν να παράγονται οργανικά οξέα στο χώμα προερχόμενα από τις ρίζες των φυτών και από τους μικροοργανισμούς (Schwab et al., 2005), όπου το 'χαλαρό' υδρογόνο της λειτουργικής ομάδας είναι ικανό να πραγματοποιήσει αντιδράσεις ανταλλαγής με βασικά κατιόντα, και να προκαλέσει οξυνισμό του χώματος (Kubova et al., 2008).

Ο οργανικός άνθρακας μπορεί να διαχωριστεί σε σωματιδιακό και διαλυτό οργανικό άνθρακα. Ο σωματιδιακός οργανικός άνθρακας παρουσιάζει μεγάλη τάση δέσμευσης με τα μέταλλα. Η συνεισφορά του είναι σημαντική είτε στα αερόβια ιζήματα είτε στα αναερόβια ιζήματα όταν η γραμμομοριακή συγκέντρωση των μετάλλων είναι μεγαλύτερη από αυτή των AVS (Mahony et al., 1996). Καθώς τα μη χουμικά συστατικά, όπως οι υδρογονάνθρακες, οι πρωτεΐνες, τα αμινοξέα, τα λίπη, έχουν σχετικά μικρό χρόνο παραμονής, διότι αποδομούνται εύκολα από μικροοργανισμούς, το μεγαλύτερο μέρος του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα αποτελείται από τα χουμικά οξέα (Chapman et al., 1998).

Τέλος, ο διαλυτός οργανικός άνθρακας είναι περισσότερο βιοδιαθέσιμος και η βιοδιαθεσιμότητά του σχετίζεται άμεσα με το ποσοστό του αλειφατικού άνθρακα. Οι ευθείες αλυσίδες στους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες είναι πιο εύκολο να διασπαστούν από τους μικροοργανισμούς (Sun et al., 1997). Επιπλέον, η διαλυτότητα του διαλυτού οργανικού άνθρακα αυξάνει με την αύξηση του pH.

Παρακάτω περιγράφονται οι χουμικές ενώσεις, που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα στο ίζημα.

1.3.3.3.2. Χουμικές ενώσεις

Οι χουμικές ενώσεις σχηματίζονται από τη διάσπαση του οργανικού υλικού των φυτών (Wu et al., 2002) και την αποσύνθεση των νεκρών οργανισμών (Buffle, 1990). Δεν έχουν ομοιογενή χημική δομή, ενώ η χημική τους σύσταση εξαρτάται από την προέλευσή τους.

Τα χουμικά συστατικά αποτελούν κυρίαρχο συστατικό του οργανικού κλάσματος και παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαλυτότητα, στην κινητικότητα, στη μεταφορά, στη συγκέντρωση και στη συσσώρευση των μετάλλων στα φυτά και στις ρίζες (Santamaria-Fernandez et al., 2003).

Τα χουμικά συστατικά φέρουν ηλεκτρικό φορτίο (Schnitzer and Daniel, 2005). Περιέχουν ένα μεγάλο αριθμό από ιονιζόμενες θέσεις με αποτέλεσμα να δεσμεύουν τα μέταλλα και τα οργανικά συστατικά λόγω ισχυρών αντιδράσεων συμπλοκοποίησης (Filella et al., 2005). Το ηλεκτρικό τους φορτίο, για τις φυσικά απαντώμενες τιμές του pH, είναι αρνητικό λόγω του διαχωρισμού των υδροξυλίων, καρβοξυλίων και φαινολικών ομάδων (Filella et al., 2005). Εξαιτίας των πολλών και λειτουργικών ομάδων που περιέχουν στο μόριό τους, όπως αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα, και φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα για τα χουμικά οξέα, έχουν την ικανότητα να αλληλεπιδρούν με οργανικούς (π.χ. PCBs, PAHs) καθώς και με ανόργανους ρύπους (π.χ. με τα μέταλλα) (McDonald et al., 2004).

Πίνακας 1-5 Σημαντικές λειτουργικές ομάδες φουλβικών και χουμικών οξέων (McDonald et al., 2004)

Δομή λειτουργικών ομάδων	
Καρβοξυλικό οξύ	(Ar-)R-CO ₂ H
Φαινολικό OH	Ar-OH
Αλκοόλη OH	(Ar-)R-CH ₂ -OH
Αιθέρας	(Ar-)R-CH ₂ -O-CH ₂ -R
Κετόνη	(Ar-)R-C=O(-R)
Αλδεΐδη	(Ar-)R-C=O(-H)
Εστέρας	(Ar-)R-C=O(-OR)

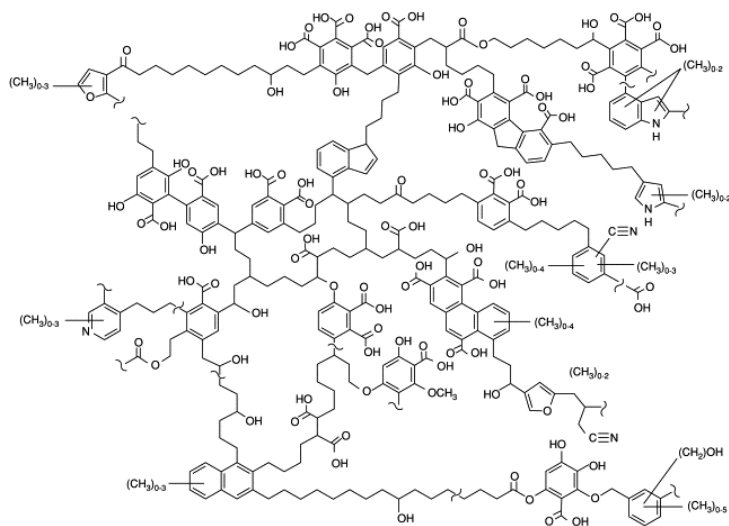
Οι αντιδράσεις μεταξύ των χουμικών ενώσεων και των μετάλλων οφείλονται κυρίως στις καρβοξυλικές (-COOH) και φαινολικές ομάδες (Lu et al., 2000). Είναι μεγάλη η περιβαλλοντική σημασία των χουμικών ενώσεων διότι συμμετέχουν σε διάφορες διεργασίες στο ίζημα, στο χώμα και στα φυσικά νερά συμβάλλοντας στη ρύθμιση του pH (Massini, 1993, Rozenbaha et al., 2002), στη διαδρομή και κατάληξη των ρύπων στα υδάτινα

συστήματα, στη διαμόρφωση της συμπεριφοράς τους, στην κινητικότητα, στη βιοδιαθεσιμότητα και τοξικότητα των μετάλλων (McDonald et al., 2004), καθώς και στην αποδόμηση και μεταφορά υδρόφοβων οργανικών χημικών ουσιών.

Τα χουμικά συστατικά κατηγοριοποιούνται στα εξής:

- τα χουμικά οξέα που είναι αδιάλυτα σε χαμηλές τιμές pH ($\text{pH} < 2$) και καθιζάνουν, αλλά είναι διαλυτά σε αλκαλικές τιμές pH,
- τα φουλβικά οξέα, με μικρότερο μοριακό βάρος από τα χουμικά οξέα, τα οποία είναι διαλυτά σε όλες τις τιμές του pH,
- τη χουμίνη όπου περιέχει περισσότερα αρωματικά συστατικά, αδιάλυτη σε όλες τις τιμές του pH με χαμηλή ικανότητα δέσμευσης (Schnitzer and Daniel, 2005, Filella et al., 2005, Xing et al., 2005, Santamaria-Fernandez et al., 2003).

Τα χουμικά οξέα είναι μεγαλύτερα σε μέγεθος σε σχέση με τα φουλβικά οξέα (Thurman et al., 1982). Οι διαφορές μεταξύ χουμικών και φουλβικών οξέων, αποδίδονται σε διαφορές στο μοριακό βάρος, στον αριθμό των λειτουργικών ομάδων (καρβοξύλιο, OH, φαινολικό) και στην έκταση του πολυμερισμού. Τα φουλβικά οξέα έχουν περισσότερες λειτουργικές ομάδες σε σχέση με τα χουμικά οξέα οπότε παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάση να δεσμεύουν μέταλλα (Zhong and Wang, 2008). Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται ενδεικτικά η χημική δομή χουμικών ενώσεων όπου παρατηρείται ότι οι αρωματικοί κύκλοι είναι σημαντικά δομικά συστατικά των χουμικών συστατικών, τα οποία συνδέονται με αλειφατικές αλυσίδες. Τα κενά που σχηματίζονται στη δομή των χουμικών ενώσεων δίνουν τη δυνατότητα στα χουμικά συστατικά, να εγκλωβίσουν οργανικά και ανόργανα συστατικά του χώματος (Schnitzer and Daniel, 2005).



Σχήμα 1-2 Απεικόνιση της δομής των χουμικών οξέων (Αναπαραγωγή από Schnitzer and Daniel, 2005)

Συμπερασματικά, συνήθως το οργανικό υλικό παρουσιάζει θετική συσχέτιση με τα βαρέα μέταλλα (Griggs et al., 1978). Πιθανόν, όμως, σε ορισμένες περιοχές να μην προκύπτει

θετική συσχέτιση του οργανικού υλικού και των μετάλλων, εξαιτίας του διαφορετικού είδους των οργανικών μορίων, που μπορεί να επηρεάσει τη συμπλοκοποιό ικανότητά του (Gavriil and Angelidis, 2006).

1.3.3.3. Ανθρακικές ενώσεις

Η συμβολή των ανθρακικών ενώσεων του ιζήματος έχει αναφερθεί στην παράγραφο όπου αναπτύσσεται η ρυθμιστική ικανότητα των ιζημάτων.

1.3.3.4. Οξειδία και υδροξείδια μαγγανίου και σιδήρου

Από περιβαλλοντικής απόψεως, τα (υδρο)οξειδία του μαγγανίου (Mn(III, IV)) είναι σημαντικές ενώσεις, εξαιτίας της ικανότητάς τους να προσροφούν, και σε κάποιες περιπτώσεις, να οξειδώνουν συγκεκριμένα μέταλλα, όπως το Cr(III) σε Cr(IV), το Co(II) σε Co(III), το As(III) σε As(V) και το Se(IV) σε Se(VI) (Matocha and Daniel, 2005).

Στα αερόβια ιζήματα, τα FeOOH και MnOOH, αλλά και ο σωματιδιακός οργανικός άνθρακας, αποτελούν μία από τις κυρίαρχες φάσεις δέσμευσης των μετάλλων. Σε ορισμένα ιζήματα, η ρόφηση των μετάλλων ελέγχεται από τα άμορφα οξειδία σιδήρου και μαγγανίου και από τον σωματιδιακό οργανικό άνθρακα. Τα οξειδία του μαγγανίου είναι ιδιαίτερα ενεργά, προσροφούν ισχυρά πολλά ιόντα και εμπλέκονται σε πολλές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις επηρεάζοντας την κινητικότητα πολλών ρύπων.

Γενικά, τα μέταλλα έχουν διαφορετικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν διαφορετική τάση προσρόφησης στις διάφορες γεωλογικές φάσεις.

Σε έρευνά τους οι Tessier et al. κατέληξαν ότι στην περίπτωση ιζημάτων σε λίμνη με ουδέτερο pH, τα μέταλλα –χαλκός, μόλυβδος, ψευδάργυρος, κάδμιο, νικέλιο- ήταν άμεσα δεσμευμένα από την ομάδα υδροξυλίων σε φυσικά απαντώμενο FeOOH και MnOOH (Tessier et al., 1996). Όταν εξετάστηκε ο γκαιίτης (FeO(OH)) ως προσροφητικό μέσο, διαπιστώθηκε ότι ο χαλκός, το κάδμιο και ο μόλυβδος λόγω διαφορετικών χημικών ιδιοτήτων, ανταγωνίζονταν για την προσρόφηση σε αποπρωτονιομένες θέσεις επιφάνειας του FeO(OH) και δεσμεύονταν με διαφορετικές δυνάμεις (Pinilla et al., 2005). Τα προς εξέταση μέταλλα παρουσίασαν διαφορετική έλξη για την επιφάνεια του FeO(OH) και διαπιστώθηκε η εξής σειρά: Cu>>Cd>Pb.

Τέλος, τα μέταλλα που προσροφώνται στα οξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου, είναι ευαίσθητα στις μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Οι αναγωγικές συνθήκες ευνοούν την έκλυση μετάλλων που βρίσκονται δεσμευμένα σε οξειδία και υδροξείδια μαγγανίου και σιδήρου διότι η αναγωγική μορφή του σιδήρου και μαγγανίου (Fe²⁺, Mn²⁺) σε ανοξικές ή υποοξικές συνθήκες (όταν η συγκέντρωση του οξυγόνου στο νερό των πόρων είναι πολύ χαμηλή) είναι διαλυτή στο νερό των πόρων (Shaw et al., 1990), ενώ σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου βρίσκονται με τη μορφή αδιάλυτων οξειδίων του Mn⁴⁺ και Fe³⁺.

1.4. Πηγές μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον

Τα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της Γης τα οποία όμως δεν καταστρέφονται. Τα μέταλλα χαρακτηρίζονται ως σοβαροί ρύποι εξαιτίας του μικρού ρυθμού απομάκρυνσης, της εν δυνάμει τοξικότητας στην υδάτινη ζωή, της σταθερότητάς τους και της πιθανής βιοσυσσώρευσής τους (Bryan and Langston, 1992, Tack and Verloo, 1995). Η συσσώρευση των μετάλλων στους οργανισμούς εξαρτάται όχι μόνο από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των στοιχείων αλλά και από τους ίδιους τους οργανισμούς και τις βιολογικές διεργασίες που εφαρμόζουν για την αποτοξίνωσή τους από τα μέταλλα.

Τα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον και στα λιμάνια μπορεί να είναι φυσικής αλλά και ανθρωπογενούς προέλευσης. Στις πηγές ανθρωπογενούς προέλευσης περιλαμβάνονται τα αστικά απόβλητα, τα απόβλητα βιομηχανιών και άλλων δραστηριοτήτων, η θαλάσσια κυκλοφορία καθώς και οι εργασίες που πραγματοποιούνται στο χώρο του λιμένα.

1.4.1. Φυσικής προέλευσης

Φυσικές διεργασίες όπως η διάβρωση πετρωμάτων, η μεταφορά σωματιδίων και μετάλλων με τα ποτάμια, η υποθαλάσσια ηφαιστειακή δραστηριότητα καθώς και η ατμοσφαιρική κατακρήμνιση σκόνης επιβαρημένη με μέταλλα, οδηγούν στη μεταφορά και συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Τα μέταλλα, σε αντίθεση με τους επικίνδυνους οργανικούς ρύπους, δεν αποδομούνται. Μερικά μέταλλα, όπως το Cr, As, Se και ο Hg, είναι δυνατόν να αλλάξουν οξειδωτική κατάσταση, μειώνοντας την κινητικότητα και την τοξικότητά τους. Τα μέταλλα ακινητοποιούνται με μηχανισμούς προσρόφησης και κατακρήμνισης.

Στο υγρό κλάσμα του χώματος ή των ιζημάτων, τα μέταλλα βρίσκονται είτε ως ελεύθερα ιόντα (π.χ. Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}) είτε ως διαλυτές ενώσεις με ανόργανους ή οργανικούς υποκαταστάτες σύμπλοκων (π.χ. CdSO_4 , ZnCl^+ , CdCl_3^-) ή δημιουργούν δεσμούς με ανόργανα και οργανικά κolloειδή υλικά. Στους πιο κοινούς ανόργανους υποκαταστάτες με τους οποίους συνδέονται τα μέταλλα περιλαμβάνονται οι εξής: SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , CO_3^{2-} . Στους οργανικούς υποκαταστάτες περιλαμβάνονται αλειφατικές και αρωματικές ενώσεις, αμινοξέα, διαλυτά και φουλβικά οξέα (McLean and Bledsoe, 1992).

Με τη συμπλοκοποίηση οι μεταλλικές ενώσεις που σχηματίζονται πιθανόν να είναι θετικά ή αρνητικά ή ουδέτερα φορτισμένες (π.χ. CdCl^{3+} , CdCl^+ , CdCl_2). Επομένως, το σχηματιζόμενο σύμπλοκο του μετάλλου μπορεί να προσροφηθεί ασθενώς ή πιο ισχυρά στην επιφάνεια του χώματος, σε σχέση με το ελεύθερο ιόν.

1.4.2. Ανθρωπογενούς προέλευσης

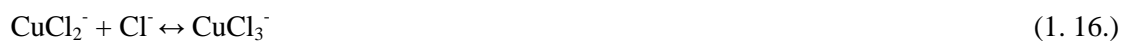
Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες αυξάνουν την κινητικότητα των μετάλλων. Στις ανθρωπογενείς πηγές που είναι υπεύθυνες για την είσοδο των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον περιλαμβάνονται τα απόβλητα από βιομηχανίες (χαλυβουργία, εργοστάσια

παραγωγής λιπασμάτων, βιομηχανία υφασμάτων, χρωμάτων, βυρσοδεψία, διυλιστήρια πετρελαίου κ.α.) και μεταλλευτικά απόβλητα, οι χρήσεις των μετάλλων, η έκλυση στερεών αποβλήτων και ρυπασμένων εδαφών καθώς και τα αστικά λύματα. Πηγή ανθρωπογενούς προέλευσης του καδμίου, του μολύβδου και του ψευδαργύρου, αποτελεί και η κίνηση των αυτοκινήτων (Tokalioglu et al., 2003).

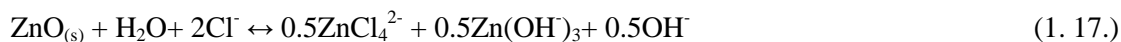
Στον χώρο των λιμανιών η ρύπανση προέρχεται από τα πλοία, την κίνηση και τον ελλιμενισμό των πλοίων, τη συντήρησή τους και τον ανεφοδιασμό τους με καύσιμα, τα υφαλοχρώματα που εφαρμόζονται στα πλοία, στις κατασκευές και στα λιμενικά έργα. Επιπλέον ρύπανση προκαλείται από τις εργασίες αποθήκευσης και φόρτωσης φορτίων καθώς και κατά τις εργασίες εκβάθυνσης και βυθοκόρησης για τη συντήρηση, την ανάπτυξη και την επέκταση του λιμανιού.

Τα υφαλοχρώματα προστατεύουν τα ύφαλα των πλοίων από αποθέσεις φυτοπλαγκτόν και μικροοργανισμών εκλύοντας βιοκτόνες ουσίες. Οι αποθέσεις και οι επικαθίσεις των οργανισμών έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας των πλοίων και των σκαφών και κατά συνέπεια την αύξηση της κατανάλωσης καυσίμων. Ωστόσο, θα πρέπει να εφαρμόζονται και αντιδιαβρωτικά υφαλοχρώματα ώστε να προστατεύονται οι επιφάνειες και από τη διάβρωση. Τα σωματίδια που δημιουργούνται από τα υφαλοχρώματα κατά τις εργασίες συντήρησης των πλοίων π.χ. κατά το τρίψιμο και την αμμοβολή, αλλά και από τα παροπλισμένα πλοία, αποτελούν μία σημαντική ετερογενή πηγή ρύπανσης στο παράκτιο και θαλάσσιο περιβάλλον. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, σημαντική ποσότητα σωματιδίων, εμπλουτισμένη με μέταλλα όπως ψευδάργυρο, μολύβδο, κάδμιο, χρώμιο και χαλκό, να μεταφέρεται στην ατμόσφαιρα, στο θαλασσινό νερό αλλά και στα ιζήματα (Turner et al., 2008).

Τα οξειδία του χαλκού είναι τα περισσότερο αποτελεσματικά και ευρέως εφαρμοζόμενα. Η χημική ενεργοποίηση των υφαλοχρωμάτων στην περίπτωση του χαλκού, βασίζεται στη χρήση του Cu_2O , διαλυτού σε θαλασσινό νερό, σε συνδυασμό και με άλλα βιοκτόνα (Yebrá et al., 2004). Η διάλυση του Cu_2O περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Όταν στο θαλασσινό νερό υπάρχει διαλυτό οξυγόνο, τότε ο χαλκός των παραπάνω ενώσεων οξειδώνεται προς Cu^{2+} . Στην περίπτωση του ψευδαργύρου, γίνεται η υπόθεση ότι πραγματοποιείται η εξής αντίδραση (Yebrá et al., 2006):



Η έκλυση του χαλκού και του ψευδαργύρου από τα αντίστοιχα οξειδία των υφαλοχρωμάτων, εμφανίζεται να είναι εξαρτώμενη από το τετράγωνο της συγκέντρωσης των χλωριόντων.

1.5. Κατανομή των μετάλλων στη θάλασσα

Είναι σημαντικό να εκτιμηθεί η χημική κατανομή των μετάλλων διότι καθορίζει τη συμπεριφορά τους και τη διαθεσιμότητά τους στους οργανισμούς. Τα μέταλλα κατανέμονται κυρίως σε δύο φάσεις, τη διαλυτή και τη σωματιδιακή. Η διαλυτή φάση περιλαμβάνει τα μέταλλα στη μορφή ιοντικών ριζών, συμπλόκων, ενωμένα με διαλυτές οργανικές ουσίες καθώς και τα μέταλλα προσροφημένα σε μικρά κolloειδή σωματίδια μεγέθους μικρότερου από 0,45 μm, ενώ η σωματιδιακή φάση ή το αιωρούμενο κλάσμα περιλαμβάνει σωματίδια με μέγεθος διαμέτρου μεγαλύτερη των 0,45 μm.

Ο τρόπος κατανομής των μετάλλων στις διάφορες φάσεις εξαρτάται και ρυθμίζεται από διάφορες διεργασίες που είτε συγκρατούν τα βαρέα μέταλλα στο στερεό, είτε συντελούν στην έκλυση των μετάλλων προς την υδάτινη στήλη καθιστώντας τα μέταλλα διαλυτά και περισσότερο βιοδιαθέσιμα. Επιπλέον, ο τρόπος κατανομής ρυθμίζεται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του θαλασσινού νερού και τις μεταβολές που υφίστανται αυτά τα χαρακτηριστικά.

1.6. Κατανομή των μετάλλων στο ίζημα

Τα χημικά που απαντώνται στο έδαφος αλληλεπιδρούν με συστατικά του εδάφους με έναν δυναμικό τρόπο που καταλήγει στη συγκράτηση ποσότητας του χημικού, καθιστώντας το μη διαθέσιμο για να αλληλεπιδράσει με τους βιολογικούς δέκτες (Lanno et al., 2004). Η ποσότητα του χημικού που δεν συγκρατείται, θα μπορούσε να αναφέρεται και ως περιβαλλοντικά διαθέσιμη όπου παραμένει διαθέσιμη σε όλες τις διεργασίες μεταφοράς, κατανομής και κατάληξης στο περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένου και των αλληλεπιδράσεων με οργανισμούς. Το διαλυτό κλάσμα στο χώμα θεωρείται περιβαλλοντικά διαθέσιμο, το οποίο μόλις απορροφηθεί από τους οργανισμούς, μέσω των εξωτερικών μεμβρανών, μεταβολίζεται και είτε αποβάλλεται είτε συσσωρεύεται στους ιστούς.

Τα μέταλλα στο ίζημα μπορεί να ανιχνεύονται στα εξής κλάσματα (Salomons, 1995):

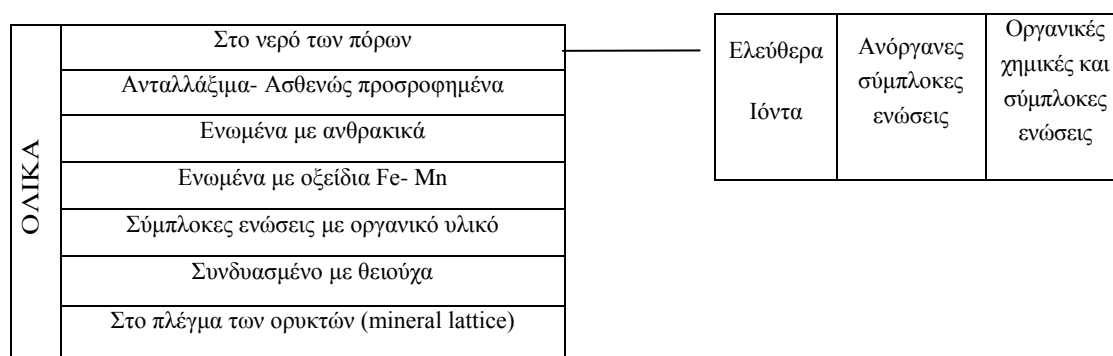
- διαλυτά στο νερό των πόρων
- ανταλλάξιμα: ασθενώς προσροφημένα είτε με απλή ιοντοανταλλαγή στην επιφάνεια των λεπτόκοκκων και κolloειδών υλικών είτε με προσρόφηση
- ενωμένα με ανθρακικά: τα μέταλλα αντιδρούν και ενώνονται με τα ανθρακικά ιόντα και κατακρημνίζονται ως αδιάλυτα ανθρακικά άλατα στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις είναι υψηλές και υπάρχει υπέρβαση της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας των ανθρακικών αλάτων
- προσροφημένα σε οξείδια /υδροξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου
- ενωμένα με θειικά ή οξείδια
- προσροφημένα σε άργιλο

- ενωμένα ή προσροφημένα στο οργανικό υλικό: η οργανική ύλη στα ιζήματα, όπως έχει αναπτυχθεί σε προηγούμενη παράγραφο, είναι φυσικής προέλευσης και προέρχεται κυρίως από φυτικά και ζωικά υπολείμματα.

- ενωμένα με σουλφίδια

- ενσωματωμένα στο πλέγμα ορυκτών όπως τα πυριτικά άλατα (silicates).

Στο παρακάτω σχήμα αναφέρονται οι φάσεις στις οποίες βρίσκονται τα μέταλλα. Η κάθε μορφή έχει διαφορετική δυναμική κινητικότητα, επηρεάζοντας τη βιοδιαθεσιμότητα και την τοξικότητα του μετάλλου. Στον παρακάτω πίνακα αναφέρεται η σχετική κινητικότητα των διάφορων κλασμάτων των μετάλλων.



Σχήμα 1-3 Χημικές μορφές μετάλλων στο στερεό

Πίνακας 1- 6 Σχετική κινητικότητα και διαθεσιμότητα των κλασμάτων των μετάλλων (Salomons, 1995)

Κλάσματα μετάλλων	Κινητικότητα
Ανταλλάξιμα (διαλυτά) κατιόντα	Υψηλή. Αλλαγές στη σύσταση των κατιόντων μπορεί να προκαλέσουν έκλυση μετάλλων λόγω αντιδράσεων ιοντοανταλλαγής.
Μέταλλα που συνδέονται με οξείδια σιδήρου και μαγγανίου	Μέτρια. Αλλαγές οξειδοαναγωγικών συνθηκών (προς αναγωγικές συνθήκες) μπορεί να προκαλέσουν έκλυση μετάλλων, αλλά εάν υπάρχουν θειούχα τότε σχηματίζονται αδιάλυτες θειούχες ενώσεις των μετάλλων.
Μέταλλα που συνδέονται με οργανικό υλικό	Μέτρια. Έκλυση μετάλλων μετά από αποσύνθεση του οργανικού υλικού.
Μέταλλα που συνδέονται με θειούχα	Ισχυρά εξαρτώμενη από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Παρουσία οξυγόνου, πραγματοποιείται οξείδωση των θειούχων και πιθανή έκλυση μετάλλων.
Μέταλλα δεσμευμένα στην κρυσταλλική φάση	Πολύ αργή. Μόνο μετά από διεργασίες αποσάθρωσης.

Για να διερευνηθούν η περιβαλλοντική σημασία, η βιοδιαθεσιμότητα και η εν δυνάμει τοξικότητα των μετάλλων στους υδάτινους οργανισμούς, αναπτύχθηκαν διάφορες διαδικασίες διαδοχικών εκχυλίσεων ώστε να προσδιοριστεί η κατανομή των μετάλλων που είναι προσροφημένα σε διαφορετικά συστατικά του ιζήματος. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι η μέθοδος του Tessier (Tessier et al. 1979) και η μέθοδος BCR (Thomas et al., 1994).

Το άθροισμα του ευκίνητου και ανταλλάξιμου κλάσματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση των περιβαλλοντικά διαθέσιμων στοιχείων. Ωστόσο, και τα κλάσματα των μετάλλων που είναι δεσμευμένα με τα οξείδια του μαγγανίου, του σιδήρου και με το οργανικό υλικό μπορούν να αποτελέσουν δυνητικά διαθέσιμα λόγω άμεσων βακτηριολογικών μεταβολικών διεργασιών και περιβαλλοντικών μεταβολών π.χ. χημικής διαλυτοποίησης εξαιτίας της μείωσης της τιμής του pH καθώς και μεταβολών του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Morse, 1994). Το υπολειπόμενο κλάσμα αποτελεί το πιο σταθερό κλάσμα (Tessier et al., 1979, Peng et al., 2009b). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διάχυση των εκλυόμενων μετάλλων στην υδάτινη στήλη ή την απομάκρυνσή τους από την υδάτινη στήλη λόγω προσρόφησης ή συγκαταβύθισης με άλλες ανόργανες ουσίες.

1.7. Συχνότερα απαντώμενα μέταλλα

Στις παρακάτω παραγράφους θα αναφερθούν για τα περισσότερα από τα μέταλλα που μελετήθηκαν, για το κάθε ένα ξεχωριστά -ψευδάργυρο, μόλυβδο, χαλκό, υδράργυρο, κάδμιο, νικέλιο, χρώμιο- κάποια σημαντικά σημεία, αναφορικά με τα χαρακτηριστικά τους, τις χρήσεις τους, τις δυσμενείς επιπτώσεις τους στον άνθρωπο και στους οργανισμούς, και τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον. Για κάποια μέταλλα – τον ψευδάργυρο, τον μόλυβδο και τον χαλκό- γίνεται εκτενέστερη αναφορά επειδή αυτά τα μέταλλα μελετήθηκαν περισσότερο στην παρούσα διατριβή.

1.7.1. Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι ένα από τα πιο κοινά στοιχεία που απαντώνται στο φλοιό της Γης σε συγκεντρώσεις 20-200 ppm (κατά βάρος). Είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο αλλά και τα φυτά (Kubova et al., 2008), όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να γίνει τοξικός. Ο ψευδάργυρος μετρίως βιοσυσσωρεύεται στους υδατικούς οργανισμούς, δεν συγκεντρώνεται στα φυτά και δεν βιομεγενθύνεται μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Τα ιζήματα αποτελούν σημαντική πηγή έκθεσης των μικροοργανισμών στον ψευδάργυρο. Οι βενθικοί οργανισμοί εκτίθενται στο σωματιδιακό αλλά και στον διαλυτό ψευδάργυρο του νερού των πόρων και του υπερκείμενου νερού. Στις δυσμενείς βιολογικές επιπτώσεις από την έκθεση σε ψευδάργυρο περιλαμβάνονται η μείωση της βενθικής βιοποικιλότητας και αφθονίας, η αύξηση της θνησιμότητας και οι αλλαγές στη συμπεριφορά (USPHS, 2005a). Η βιολογική δραστηριότητα επιδρά στην κινητικότητα του ψευδαργύρου στο υδάτινο

περιβάλλον, αν και οι οργανισμοί περιέχουν χαμηλή ποσότητα ψευδαργύρου σε σχέση με τη συγκέντρωσή του στα ιζήματα.

Η τοξικότητα του ψευδαργύρου στα ιζήματα μετριάζεται από την παρουσία διάφορων συστατικών των ιζημάτων, όπως για παράδειγμα του οργανικού υλικού και των θειούχων, όπου έχει βρεθεί ότι μπορούν να μειώσουν τη διαθεσιμότητα και την τοξικότητα του ψευδαργύρου (Sibley et al., 1996).

❖ Εφαρμογές ψευδαργύρου

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος έχει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία. Οι βασικότερες βιομηχανικές πηγές του ψευδαργύρου είναι τα χυτήρια, οι μεταλλευτικές δραστηριότητες, η επεξεργασία μεταλλευμάτων και οι εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Ο μεταλλικός ψευδάργυρος μαζί με άλλα μέταλλα σχηματίζει κράματα όπως τον ορείχαλκο ή τον μπρούντζο. Μια κοινή εφαρμογή του ψευδαργύρου είναι κατά τη γαλβανοποίηση, όταν εφαρμόζεται ως επίστρωση στον χάλυβα και στον σίδηρο αλλά και σε άλλα μέταλλα ώστε να εμποδιστεί η διάβρωσή τους και ο σχηματισμός σκουριάς (Perkins and Bornholdt, 1977). Στο θαλάσσιο περιβάλλον, ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται για καθοδική προστασία ως θυσιαζόμενη άνοδος, ώστε να προστατεύονται οι κατασκευές στα λιμάνια και τα πλοία από τη διάβρωση. Ο ψευδάργυρος υφίσταται οξειδωση δημιουργώντας μια προστατευτική επικάλυψη από τα προϊόντα διάβρωσής του, τα οξειδία και υδροξειδία ψευδαργύρου, πάνω στο μέταλλο που προστατεύει. Ωστόσο αυτή η τεχνική επιφέρει τη διαλυτοποίηση της ανόδου, δηλαδή του ψευδαργύρου, με αποτέλεσμα να προκαλείται ρύπανση στο θαλασσινό νερό και στα θαλάσσια ιζήματα (Rousseau et al., 2009). Σε σχετικά πειράματα του Rousseau, σημειώθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στο νερό καθώς και στα επιφανειακά ιζήματα λόγω καθοδικής προστασίας, ενώ δεν φάνηκε να επηρεάζει το επίπεδο των συγκεντρώσεων άλλων μετάλλων –του χαλκού, του χρωμίου, του μολύβδου- στο ίζημα (Rousseau et al., 2009).

Επιπλέον, ο ψευδάργυρος αποτελεί συστατικό σε αντιδιαβρωτικά χρώματα και στα ελαστικά. Τα οξειδία του ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται στις λευκές μπογιές, στα κεραμικά, στην παρασκευή ελαστικού και σε άλλα προϊόντα. Οι ενώσεις του ψευδαργύρου, όπως ο χλωριούχος και ο θειικός ψευδάργυρος, χρησιμοποιούνται για τη συντήρηση του ξύλου. Τέλος, ο ψευδάργυρος αποτελεί συστατικό των λιπασμάτων (USPHS, 2005a).

❖ Ο ψευδάργυρος στο περιβάλλον

Ο ψευδάργυρος είναι ένα από τα πιο κοινά στοιχεία που απαντώνται στο φλοιό της Γης. Στη φύση δεν βρίσκεται ως στοιχειακός ψευδάργυρος αλλά στην οξειδωτική κατάσταση +2, κυρίως ως οξειδία του ψευδαργύρου ή σφαλερίτη (ZnS).

Ο ψευδάργυρος εισέρχεται στον αέρα, στο νερό και στο χώμα λόγω φυσικών διεργασιών και ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Οι φυσικές εκπομπές του ψευδαργύρου και των ενώσεών του στον αέρα οφείλονται κυρίως σε αερομεταφορά σωματιδίων του χώματος, σε εκπομπές ηφαιστειών και σε πυρκαγιές δασών. Παρολαυτά, η μεγαλύτερη ποσότητα του ψευδαργύρου εισέρχεται στο περιβάλλον λόγω ανθρωπογενούς εκπομπής του ψευδαργύρου και των ενώσεών του στην ατμόσφαιρα από εξορυκτικές δραστηριότητες, κατά τον καθαρισμό μεταλλευμάτων μολύβδου και καδμίου, από εγκαταστάσεις παραγωγής ψευδαργύρου και

χάλυβα, από χυτήρια, και κατά την καύση αποβλήτων. Στον αέρα ο ψευδάργυρος βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις κυρίως σε μορφή σωματιδίων λεπτής σκόνης. Ο χρόνος ζωής του στον αέρα είναι της τάξεως ημερών. Αυτή η σκόνη στο τέλος κατακάθεται στο έδαφος και στο νερό. Έτσι, στα υδατικά συστήματα εισάγεται μέσω της αέριας εναπόθεσης ή των επιφανειακών απορροών και καταβυθίζεται στον πυθμένα ποταμιών και λιμνών (Environment Canada, 1998a). Παρολαυτά, ένα μικρό ποσοστό παραμένει είτε διαλυτό στο νερό είτε στα αιωρούμενα σωματίδια.

❖ Επιπτώσεις ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο στοιχείο στον άνθρωπο και στα ζώα, για τη λειτουργία μεγάλου αριθμού μεταλλοενζύμων. Η ανεπάρκεια σε ψευδάργυρο έχει συσχετισθεί με προβλήματα όπως τη δερματίτιδα, την ανορεξία, προβλήματα ανάπτυξης, δυσκολίας επούλωσης πληγών, μειωμένης αναπαραγωγικής ικανότητας και πνευματικής λειτουργίας. Έχουν δημοσιευθεί ανασκοπήσεις που αναφέρονται στο τοξικολογικό προφίλ του ψευδαργύρου (USPHS, 2005a) και στις επιπτώσεις του ψευδαργύρου στα ασπόνδυλα, στα ψάρια, στα ζώα και στον άνθρωπο (Eisler, 1993).

Η έκθεση στον ψευδάργυρο μπορεί να γίνει με την αναπνοή, τη διατροφή (τρόφιμα, νερό) ή με επαφή με το δέρμα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η δερματική έκθεση στον ψευδάργυρο και στις ενώσεις του δεν προκαλούν σημαντικές επιπτώσεις. Δερματική έκθεση επιτυγχάνεται ακόμα και με τα αντηλιακά, τις κρέμες και τα αποσμητικά όπου περιέχεται στα συστατικά τους. Συνήθως ο γενικός πληθυσμός εκτίθεται στον ψευδάργυρο με την κατάποση και απομακρύνεται από το ανθρώπινο σώμα μέσω της ούρησης.

Τα επίπεδα του ψευδαργύρου που προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία είναι πολύ υψηλότερα από την προτεινόμενη επιτρεπόμενη ποσότητα πρόσληψης, 11 mg/day για τον άντρα και 8 mg/day για τη γυναίκα. Βραχυπρόθεσμη πρόσληψη μεγάλης ποσότητας ψευδαργύρου προκαλεί ναυτία και εμετό ενώ η πρόσληψη μεγάλων ποσοτήτων για αρκετούς μήνες μπορεί να προκαλέσει αναιμία και βλάβη στο πάγκρεας. Σημαντική επίδραση προκαλούν οι ατμοί του ψευδαργύρου και των ενώσεών του, κυρίως του χλωριούχου ψευδαργύρου που είναι περισσότερο διαβρωτικός, προκαλώντας δύσπνοια, βήχα, οξεία πνευμονίτιδα αλλά και το θάνατο σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Πάντως, υπάρχουν διαφορές στην τοξικότητα μεταξύ των διάφορων ενώσεων του ψευδαργύρου όταν η έκθεση γίνεται με την αναπνοή (USPHS, 2005a). Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) ταξινομεί τον ψευδάργυρο και τις ενώσεις του στην ομάδα Δ, δηλαδή δεν έχει ταξινομηθεί για την πρόκληση καρκίνου στον άνθρωπο.

❖ Μεταφορά, κατανομή και κατάληξη ψευδαργύρου στο περιβάλλον

Ο ψευδάργυρος και οι ενώσεις του βρίσκονται σε αρκετούς βράχους και σε ανθρακικά ιζήματα. Η διάβρωση αυτών των υλικών (weathering) οδηγεί στον σχηματισμό διαλυτών συστατικών και στη μεταφορά τους στην υδάτινη στήλη. Η διάβρωση λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων προκαλεί την είσοδο του 70% του ψευδαργύρου στο νερό από το χώμα, ενώ το υπόλοιπο 30% αποδίδεται σε γεωλογικές και φυσικές διεργασίες. Ωστόσο, επιτυγχάνεται, σε μεγάλο βαθμό διασπορά του ψευδαργύρου στο νερό, με αποτέλεσμα να είναι απίθανη η συσσώρευση της συγκέντρωσής του στο υδάτινο περιβάλλον.

Στο νερό, ο ψευδάργυρος βρίσκεται κυρίως στην οξειδωτική κατάσταση +2 υπό τη μορφή ενυδατωμένου ιόντος $(Zn(H_2O)_6)^{2+}$, ανόργανων και οργανικών σύμπλοκων και άλλων διαλυτών ειδών. Ο διαλυτός ψευδάργυρος αποτελείται από τα ελεύθερα ιόντα και από τις διαλυτές ενώσεις με κυμαινόμενο βαθμό σταθερότητας. Ο ψευδάργυρος έχει την τάση να αντιδρά με όξινα, βασικά και ανόργανα συστατικά. Παρουσία οξέων, διαλύεται και σχηματίζεται ενυδατωμένο κατιόν δισθενούς ψευδαργύρου, ενώ παρουσία ισχυρών βάσεων σχηματίζονται ενώσεις με υδροξυλίοντα, ψευδαργυρικά ανιόντα (zincate) π.χ. $(Zn(OH)_3)^-$, $((Zn(OH)_4)^{2-})$, $(Zn(OH)_4(H_2O)_2)^{2-}$ (Paquin et al., 2002, Heijerick et al., 2002). Ο αιωρούμενος ψευδάργυρος μπορεί να διαλυτοποιηθεί λόγω μεταβολών στις συνθήκες του νερού ή να παραμείνει ροφημένος στο αιωρούμενο υλικό. Το ελεύθερο ιόν (Zn^{2+}) έχει την τάση να προσροφάται και να μεταφέρεται μέσω των αιωρούμενων σωματιδίων σε μη ρυπασμένα νερά, ενώ σε ρυπασμένα νερά με υψηλή συγκέντρωση σε ψευδάργυρο, για τιμές $pH > 8$, είναι δυνατή η απομάκρυνσή του μέσω κατακρήμνισης με υδροξείδια. Από την άλλη, οι χαμηλές τιμές του pH , χαμηλότερες από 7, και η υψηλή ιοντική δύναμη του διαλύματος έκπλυσης ευνοούν την εκρόφιση. Έτσι, σε υψηλές τιμές αλατότητας λαμβάνει χώρα ανταγωνισμός με άλλα κατιόντα για τις θέσεις δέσμευσης προκαλώντας την εκρόφιση του ψευδαργύρου από το αιωρούμενο υλικό και την αύξηση της συγκέντρωσής του στο αλμυρό νερό (Tessier et al., 1993).

Επιπλέον, η μεταφορά του ψευδαργύρου στο υδάτινο περιβάλλον ελέγχεται και από τα ανιόντα. Στα φυσικά νερά, παράγοντες δέσμευσης, όπως τα χουμικά οξέα, τα ανθρακικά και τα υδροξείδια, δεσμεύουν τον ψευδάργυρο. Ο ανθρακικός ψευδάργυρος είναι διαλυτός σε καθαρό νερό σε συγκέντρωση μικρότερη από 107 mg/L ψευδαργύρου, ενώ τα υδροξείδια είναι διαλυτά σε συγκέντρωση μικρότερη από 0,2 mg/L ψευδαργύρου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, για τιμή του pH υψηλότερη από 8, οι περισσότερες ανόργανες ενώσεις που αναμένεται να βρίσκονται στο νερό, όπως είναι οι βασικές ανθρακικές $(Zn_2(OH)_2CO_3)$, τα υδροξείδια $(Zn(OH)_2)$ και τα πυριτικά $(ZnSiO_4)$ να κατακρημνίζονται.

Στα ιζήματα, ο ψευδάργυρος υποβάλλεται σε αντιδράσεις κατακρήμνισης-διαλυτοποίησης, συμπλοκοποίησης-διάσπασης και προσρόφησης-εκρόφισης. Παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στα σωματίδια και στα οξείδια του σιδήρου, του μαγγανίου και στο οργανικό υλικό (Environment Canada, 1998a). Από αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί σε σωματίδια προερχόμενα από εκβολές ποταμών έχει προκύψει ότι τα οξείδια και το σωματιδιακό οργανικό υλικό συνεισφέρουν στη ρόφιση του ψευδαργύρου (Turner et al., 2004). Σε χαμηλότερες τιμές του pH , σε όξινα ιζήματα και χώματα, ο ψευδάργυρος είναι διαθέσιμος ως ελεύθερο ιόν, ενώ σε αλκαλικά χώματα, αλληλεπιδρά και δεσμεύεται από οργανικούς υποκαταστάτες συμπλόκων. Σε αρκετές περιπτώσεις στα ιζήματα, από εφαρμογή της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων προκύπτει παρόμοια κατανομή των μετάλλων στις διάφορες γεωχημικές φάσεις, παρά τη διαφορετική προέλευση και τα διαφορετικά χαρακτηριστικά τους. Έτσι, ο ψευδάργυρος ανιχνεύεται στην ανταλλάξιμη και αναγώγιμη φάση (Kirkelund et al., 2010) αλλά κυρίως στην αναγώγιμη φάση (Piou et al., 2009).

Στο χώμα και στα ιζήματα, μεταβολές στις περιβαλλοντικές συνθήκες όπως μείωση της τιμής του pH , αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής, μπορεί να προκαλέσουν αλλαγές στην κατανομή του ψευδαργύρου που είναι δεσμευμένος με τα ανόργανα συστατικά και τα

συστατικά που αναφέρθηκαν προηγουμένως, και αύξηση της διαθεσιμότητάς του (CCME, 1999) αυξάνοντας σημαντικά τα επίπεδα του διαλυτού ψευδαργύρου και την κινητικότητά του, παρουσιάζοντας παρόμοια συμπεριφορά με το κάδμιο (Gambrell et al., 1991). Έχει προκύψει από διάφορες δοκιμές έκπλυσης που έχουν εφαρμοστεί σε ιζήματα (Lions et al., 2007) ότι ο ψευδάργυρος και το κάδμιο παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη κινητικότητα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μέταλλα (Tack et al., 1996a, Stephens et al., 2001).

Αξίζει να αναφερθεί ότι ο ψευδάργυρος δεν επηρεάζεται άμεσα από τις μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής, ωστόσο επηρεάζεται και μεταβάλλεται το σθένος και η δραστηριότητα των ενώσεων και των υποκαταστατών που αντιδρούν με τον ψευδάργυρο. Η αναγωγική διαλυτοποίηση των (υδρο)οξειδίων του σιδήρου και μαγγανίου υπό υποοξικές και αναγωγικές συνθήκες, οδηγεί στην έκλυση του ψευδαργύρου στην υδάτινη φάση. Η διατήρηση αυτών των συνθηκών, παρουσία θειούχων ιόντων, οδηγεί σε ανακατανομή του ψευδαργύρου και στον σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων θειούχου ψευδαργύρου, περιορίζοντας την κινητικότητά του (USPHS, 2005a).

1.7.2. Μόλυβδος

Ο μόλυβδος είναι μη απαραίτητο ιχνοστοιχείο όπου σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξικός για τους υδρόβιους οργανισμούς. Οι οργανικές ενώσεις του μολύβδου είναι πιο τοξικές στους υδρόβιους οργανισμούς από ότι είναι οι ανόργανες ενώσεις του (Eisler, 1988). Ο μόλυβδος σπανίως βρίσκεται στη φύση στη στοιχειακή του μορφή (Pb^0). Συνήθως βρίσκεται ως ιόν, μονοσθενές (Pb^+), δισθενές (Pb^{2+}) που αποτελεί και την πιο κοινή μορφή, και τετρασθενές (Pb^{4+}). Τα πιο σημαντικά ορυκτά που περιέχουν μόλυβδο είναι PbS , $PbSO_4$ και $PbCO_3$. Ο μεταλλικός μόλυβδος χρησιμοποιείται ευρέως εξαιτίας του χαμηλού σημείου ζέσεως και της ανθεκτικότητάς του στη διάβρωση. Όταν εκτίθεται στον αέρα ή στο νερό, σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα από ενώσεις μολύβδου που προστατεύουν το μέταλλο από περαιτέρω προσβολή. Ο μόλυβδος διαμορφώνεται, σχηματοποιείται εύκολα και συνδυάζεται με άλλα μέταλλα για τον σχηματισμό κραμάτων.

Τα ιζήματα αποτελούν σημαντικές περιοχές έκθεσης των μικροοργανισμών στον μόλυβδο. Η προσρόφηση του μολύβδου στο οργανικό υλικό, στην άργιλο, η συγκαταβύθιση και η ρόφηση στα (υδρο)οξείδια του σιδήρου και στα οξείδια του μαγγανίου, αυξάνονται με την αύξηση της τιμής του pH. Ο μόλυβδος βιοσυσσωρεύεται στα φυτά και στα ζώα αλλά δεν βιομεγενθύνεται στην τροφική αλυσίδα (Prosi, 1989, USPHS, 2007).

Οι διηθηματοφάγοι οργανισμοί (filter-feeding animals), όπως τα μύδια, είναι ικανοί να συσσωρεύσουν μεγάλες ποσότητες μολύβδου. Συνεπώς οι βενθικοί οργανισμοί στα ιζήματα μπορεί να παρουσιάσουν υψηλότερη συγκέντρωση μολύβδου σε σχέση με τα είδη στα υψηλότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας.

❖ Εφαρμογές μολύβδου

Ο μόλυβδος και τα κράματά του, χρησιμοποιούνται σε μπαταρίες, συσσωρευτές αυτοκινήτων, σφαίρες, πυρομαχικά, καλώδια, σε φύλλα θωράκισης ως προστατευτικό κάλυμμα, σε σωληνώσεις καθώς και στο υλικό συγκόλλησης στις ενώσεις των σωλήνων στα

συστήματα υδροδότησης. Έτσι, μικρές ποσότητες μολύβδου μπορεί να μεταναστεύσουν από τις σωληνώσεις όταν το νερό είναι όξινο ή μαλακό. Επιπλέον, ενώσεις μολύβδου χρησιμοποιούνται σε βαφές και χρώματα, αν και έχει μειωθεί η χρήση τους τα τελευταία χρόνια, στην παραγωγή γυαλιού, κεραμικών και πλαστικών. Ο οξικός μολύβδος αναφέρεται ως συστατικό σε υφαλοχρώματα και ο φωσφορικός μολύβδος ως σταθεροποιητής σε πλαστικά. Ο τετραμεθυλομόλυβδος και ο τετρααιθυλομόλυβδος χρησιμοποιήθηκαν ως αντικροτικά πρόσθετα στη βενζίνη για την αύξηση των οκτανίων, αποτελώντας σημαντική πηγή ρύπανσης ανθρωπογενούς προέλευσης στην ατμόσφαιρα. Η ανίχνευση του μολύβδου στο χόμα αποδίδεται κυρίως στην παλαιότερη χρήση του μολύβδου στη βενζίνη, γιατί και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις απαντώνται κοντά σε αυτοκινητόδρομους. Το αρσενικό του μολύβδου (lead arsenate) είχε χρησιμοποιηθεί ως ζιζανιοκτόνο και παρασιτοκτόνο στο παρελθόν αλλά απαγορεύθηκε η χρήση του το 1988. Άλλες πηγές, αποτελούν τα ορυχεία, οι χωματερές, τα εργοστάσια, τα μεταλλουργία που φτιάχνουν ή χρησιμοποιούν μολύβδο ή ενώσεις μολύβδου. Στην περίπτωση των ιζημάτων, πηγές του μολύβδου αποτελούν οι κατακρημνίσεις σκόνης που περιέχει μολύβδο, τα απόβλητα βιομηχανιών που επεξεργάζονται μολύβδο καθώς και τα ορυχεία (USPHS, 2007).

❖ Ο μολύβδος στο περιβάλλον

Ο φυσικά απαντώμενος μολύβδος στα ιζήματα έχει φανεί ότι έχει χαμηλή γεωχημική κινητικότητα (Prosi, 1989). Γενικά, ο μολύβδος στα πετρώματα σε κανονικές συνθήκες, δεν είναι διαθέσιμος αλλά γίνεται περισσότερο διαλυτός σε μετρίως όξινες συνθήκες (Gambrell et al., 1991). Συγκριτικά με άλλα μέταλλα (π.χ. χαλκό, ψευδάργυρο, κάδμιο, νικέλιο) και με άλλες φάσεις, ο μολύβδος παρουσιάζει μεγάλη τάση να προσροφάται στα οξείδια, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μειωμένη κινητικότητα.

Οι ανόργανες ενώσεις του μολύβδου (θειούχες, ανθρακικές και θεικές) είναι άφθονες στα ιζήματα αλλά έχουν μικρή διαλυτότητα στα φυσικά νερά. Όταν σε μαλακό νερό υπάρχουν θειικά ιόντα, τότε μειώνεται η συγκέντρωση του μολύβδου λόγω σχηματισμού θειικού μολύβδου, όπου λαμβάνει χώρα και για τιμές $pH < 5,4$. Όταν το $pH > 5,4$, ο ανθρακικός μολύβδος ($PbCO_3$, $Pb_2(OH)_2CO_3$) που σχηματίζεται μειώνει την ποσότητα του διαλυτού μολύβδου.

Σε φυσιολογικές τιμές του pH του θαλασσινού νερού, για $pH > 7$, ο μολύβδος βρίσκεται κυρίως ως $PbCO_3$ και χλωριούχος μολύβδος (Prosi, 1989). Η προσρόφηση του μολύβδου στα αιωρούμενα σωματίδια είναι σημαντική με αποτέλεσμα να είναι υψηλή η συγκέντρωσή του σε αυτά τα σωματίδια ενώ παράλληλα μειώνεται η διαθεσιμότητα των ιοντικών μορφών.

Ο διαλυτός μολύβδος δεν επηρεάζεται σημαντικά από μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Υπό αναγωγικές συνθήκες, μετριάζεται η διαθεσιμότητά του διότι δεσμεύεται ισχυρά από τα θειούχα και το αδιάλυτο οργανικό υλικό, ενώ σε καλά οξειδωμένες συνθήκες ακινητοποιείται κατακρημνιζόμενος από οξείδια του σιδήρου (CCME, 1999d). Η αλατότητα δεν επιδρά σημαντικά στα επίπεδα του διαλυτού μολύβδου (Gambrell et al., 1991).

❖ Επιπτώσεις του μολύβδου

Έχουν δημοσιευθεί ανασκοπήσεις που αναφέρονται στο τοξικολογικό προφίλ του μολύβδου (USPHS, 2007) και στις επιπτώσεις του στα ασπόνδυλα, στα ψάρια, στα ζώα και στον άνθρωπο (Eisler, 1988). Ο μολύβδος είναι τοξικό μέταλλο (Kubova et al., 2008). Οι επιπτώσεις του μολύβδου είναι οι ίδιες είτε πρόκειται για εισπνεόμενος είτε για καταπόσιμος. Το ανθρώπινο σώμα δεν μετατρέπει τον μολύβδο σε κάποια άλλη μορφή. Οι επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα των ενηλίκων και των παιδιών είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να προκαλέσει σημαντικές βλάβες στον εγκέφαλο και στα νεφρά καθώς να επιφέρει και θάνατο. Έκθεση των αντρών σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλεί βλάβες στα όργανα που είναι υπεύθυνα για την παραγωγή σπέρματος μειώνοντας τη γονιμότητα. Στις εγκύους, υψηλή συκέντρωση μολύβδου μπορεί να οδηγήσει σε αποβολή. Έκθεση των παιδιών, ακόμα και σε χαμηλά επίπεδα μολύβδου, μπορεί να επιδράσει στη νοητική και φυσιολογική ανάπτυξη του παιδιού. Δεν υπάρχουν αρκετά στοιχεία που να οδηγούν στο συμπέρασμα ότι είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) κατατάσσει τον μολύβδο στην ομάδα 2B, δηλαδή ενδεχομένως είναι καρκινογόνος για τον άνθρωπο, τις ανόργανες ενώσεις του μολύβδου στην ομάδα 2A, ως πιθανόν καρκινογόνες για τον άνθρωπο, ενώ τις οργανικές ενώσεις τις κατατάσσει στην ομάδα 3, δηλαδή δεν ταξινομούνται ως καρκινογόνες για τον άνθρωπο λόγω ανεπάρκειας στοιχείων από μελέτες σε ανθρώπους και ζώα.

Οι μόνες ενώσεις του μολύβδου που διαπερνούν εύκολα το δέρμα είναι τα πρόσθετα τις βενζίνης. Όταν ο μολύβδος εισαχθεί στο σώμα, μεταφέρεται μέσω του αίματος στους ιστούς και σε όργανα όπως το συκώτι, τα νεφρά, τους πνεύμονες, το μυαλό, τη σπλήνα, τους μύες και την καρδιά. Μόλις προσληφθεί και κατανεμηθεί στα όργανα, ο μολύβδος που δεν αποθηκεύεται στα οστά, απομακρύνεται με τα ούρα. Από το σώμα ενός ενήλικα απομακρύνεται περίπου το 99% σε διάστημα μερικών βδομάδων αλλά στην περίπτωση των παιδιών απομακρύνεται μόλις το 32%. Τα παιδιά απορροφούν περίπου το 50% του καταπόσιμου μολύβδου. Μετά από μερικές εβδομάδες μεταφέρεται στα οστά και στα δόντια. Είναι δυνατόν, κάποια ποσότητα του μολύβδου να απομακρυνθεί από τα οστά και να μεταφερθεί στο αίμα και σε άλλα όργανα.

❖ Μεταφορά, κατανομή και κατάληξη μολύβδου στο περιβάλλον

Το σωματιδιακό υλικό, ρυπασμένο με μολύβδο, εκλύεται στην ατμόσφαιρα, διασκορπίζεται και κατακρημνίζεται στο έδαφος. Οι οργανικές ενώσεις του μολύβδου που χρησιμοποιήθηκαν ως αντικροτικά στη βενζίνη υφίστανται φωτοχημική αποδόμηση. Ο μέσος χρόνος παραμονής του σωματιδιακού μολύβδου στην ατμόσφαιρα είναι 10 μέρες. Μικρές ποσότητες μολύβδου εισάγονται στα ποτάμια, στις λίμνες και στις θάλασσες όταν τα σωματίδια μεταφέρονται με τη βροχή ή με άλλους τρόπους.

Όταν ο μολύβδος καταλήξει στο χώμα προσκολλάται ισχυρά στα σωματίδια και μπορεί να παραμείνει στο πάνω στρώμα του εδάφους για πολλά χρόνια, εκτός σε περίπτωση όξινης βροχής, όποτε τότε υπάρχει ο κίνδυνος να μεταφερθεί στα υπόγεια νερά. Η διαδρομή και η κατάληξη του μολύβδου στο χώμα επηρεάζεται από μηχανισμούς προσρόφησης στις επιφάνειες των ορυκτών, κατακρήμισης των διαλυτών μορφών και σχηματισμού σχετικά σταθερών οργανομεταλλικών ενώσεων με το οργανικό υλικό του χώματος. Η κατανομή του

μολύβδου στο χώμα επηρεάζεται από τις ιδιότητες του χώματος. Σχεδόν όλες οι μορφές του μολύβδου που ελευθερώνονται στο χώμα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως $PbSO_4$, $PbCO_3$, PbS , $Pb(OH)_2$, $PbCrO_4$, και $PbClBr$ μετατρέπονται με χημικές και βιοτικές διεργασίες σε ροφήμενες μορφές στο χώμα (Chaney et al. 1988).

Οι ιλύες, η άργιλος, τα οξείδια του σιδήρου και μαγγανίου και το οργανικό υλικό του χώματος έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύσουν ηλεκτροστατικά τα μέταλλα καθώς και χημικά (USPHS, 2007). Αν και ο μόλυβδος ροφάται ισχυρά από το οργανικό υλικό στο χώμα, παρολαυτά μπορεί να εισαχθεί στα επιφανειακά νερά λόγω διεργασιών διάβρωσης των επιβαρημένων με μόλυβδο σωματιδίων του χώματος.

Σε αρκετές περιπτώσεις στα ιζήματα, εφαρμόζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων προκύπτει μία χαρακτηριστική κατανομή των μετάλλων στις διάφορες γεωχημικές φάσεις, μολονότι τη διαφορετική προέλευσή τους και τα διαφορετικά χαρακτηριστικά τους. Όμως στην περίπτωση του μολύβδου αυτό δεν ισχύει διότι ανιχνεύεται σχεδόν σε όλα τα κλάσματα στο αναγώγιμο, στο οξειδώσιμο και στο υπολειπόμενο κλάσμα (Kirkelund et al., 2010). Βέβαια, σε αρκετές περιπτώσεις φαίνεται η μεγάλη τάση του μολύβδου να προσροφάται στα οξείδια του σιδήρου, όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 3 της διατριβής.

1.7.3. Χαλκός

Ο χαλκός είναι ένα κοκκινωπό μέταλλο φυσικά απαντώμενο σε βράχους, στο χώμα, στο νερό, στα ιζήματα και, σε χαμηλά επίπεδα, στον αέρα. Όταν οι διαλυτές ενώσεις του χαλκού εκλύονται στις λίμνες και στα ποτάμια, προσκολλάται σε σωματίδια μέσα στο νερό σε διάστημα μίας μέρας τα οποία εφόσον οι συνθήκες και το μέγεθος των σωματιδίων το επιτρέπουν, καθιζάνουν στον πυθμένα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαθεσιμότητα και η κινητικότητα του χαλκού. Ο χαλκός, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο στους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου, όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να γίνει τοξικός στους υδρόβιους οργανισμούς. Επίσης, αποτελεί πολύ σημαντικό στοιχείο για την ανάπτυξη των φυτών, οπότε απαντάται σε φυτά και ζώα. Παρολαυτά, αυξημένες συγκεντρώσεις στον φυτικό ιστό μπορεί να προκαλέσουν φυτοτοξικότητα (Kubova et al., 2008). Ο χαλκός δεν βιοσυσσωρεύεται ούτε βιομεγενθύνεται στην τροφική αλυσίδα (USPHS, 2004).

❖ Εφαρμογές χαλκού

Ο χαλκός είτε ως μέταλλο είτε σε κράματα μετάλλων, π.χ. του ορείχαλκου, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία κατασκευής καλωδίων, σωληνώσεων και άλλων μεταλλικών προϊόντων. Στους εσωτερικούς χώρους, είναι δυνατή η έκλυση χαλκού, κυρίως από διεργασίες καύσης (π.χ. από τα θερμαντικά σώματα κηροζίνης). Χρησιμοποιείται για τη συντήρηση του δέρματος και των υφασμάτων, για τη συντήρηση των ξύλων στα γεωργικά λιπάσματα, για την αντιμετώπιση ασθενειών των φυτών, ως αλγοκτόνο (θειικός χαλκός) για τον έλεγχο της ανάπτυξης αλγών και, τέλος, αποτελεί τον δραστικό παράγοντα στα υφαλοχρώματα που εφαρμόζονται σε πλοία και σκάφη. Οι ενώσεις του χαλκού που χρησιμοποιούνται στη

γεωργία και συνήθως είναι διαλυτές στο νερό, είναι περισσότερο επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία.

❖ Ιδιότητες χαλκού

Το δισθενές κατιόν του χαλκού είναι η πιο σημαντική οξειδωτική κατάσταση του χαλκού. Γενικά, απαντάται στο νερό και όταν εισάγεται στο περιβάλλον, δεσμεύεται από ανόργανες και οργανικές ουσίες που υπάρχουν στο νερό, στο χώμα ή στο ίζημα. Οι μηχανισμοί της συμπλοκοποίησης, της προσρόφησης και της κατακρήμνισης, ελέγχουν τη συγκέντρωση του ελεύθερου δισθενούς χαλκού στο νερό. Στα φυσικά νερά ο διαλυτός χαλκός απαντάται υπό τη μορφή ανθρακικών ενώσεων αντί ελεύθερων ενυδατωμένων δισθενών κατιόντων.

Η συγκέντρωση του διαλυτού χαλκού στο νερό εξαρτάται από παραμέτρους όπως το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του νερού, την παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} κ.α.), ανιόντων (OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) καθώς και οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών συμπλόκων. Για παράδειγμα, υψηλή σκληρότητα στο νερό μπορεί να προκαλέσει μειωμένη δέσμευση του χαλκού, αλλά και γενικότερα των μετάλλων, από τα φουλβικά οξέα λόγω μείωσης των διαθέσιμων θέσεων δέσμευσης. Στο θαλασσίνο νερό και στο μεσοδιαστημικό νερό των ιζημάτων, το ελεύθερο δισθενές ιόν του χαλκού είναι το περισσότερο διαθέσιμο και τοξικό από όλες τις ανόργανες ενώσεις του χαλκού. Παρολαυτά το ελεύθερο ιόν παρουσιάζει σημαντική τάση συμπλοκοποίησης και είναι λιγότερο διαθέσιμο σε υδρόβιους οργανισμούς λόγω παρουσίας φυσικών οργανικών συμπλοκοποιών συστατικών και υψηλών τιμών αλατότητας. Οι ενώσεις του χαλκού που κυριαρχούν στο θαλασσίνο νερό είναι $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ και CuCO_3 . Οι διαλυτότητες διάφορων ενώσεων του χαλκού στο νερό δίνονται στο υποκεφάλαιο 1.9.4.5. Εάν ο συνδυασμός του χαλκού και του ανιόντος οδηγεί στον σχηματισμό αδιάλυτου άλατος, τότε καθιζάνει άλας. Επιπλέον, ο χαλκός σχηματίζει σταθερές ενώσεις με οργανικούς υποκαταστάτες όπως τα χουμικά οξέα, όπου δεσμεύεται από τις ομάδες $-\text{NH}_2$ και $-\text{SH}$, αλλά σε μικρότερο βαθμό από τα $-\text{OH}$. Στα ιζήματα δεσμεύεται από τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου, στην άργιλο, και κυρίως από τα χουμικά οξέα στο οργανικό υλικό.

❖ Χαλκός στο περιβάλλον

Ο φυσικά απαντώμενος χαλκός στο περιβάλλον, βρίσκεται σε στοιχειακή μορφή, ως ελεύθερο μέταλλο καθώς και δεσμευμένος με άλλα στοιχεία σε χημικές ενώσεις που συνιστούν διάφορα ορυκτά. Οι περισσότερες ενώσεις του χαλκού εμφανίζονται με σθένος +1 και +2. Απαντάται σε πολλά ορυκτά όπως στον μαλαχίτη ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), αζουρίτη ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), χαλκοπυρίτη (CuFeS_2), Cu_2O , Cu_2S και Cu_5FeS_4 . Ο χαλκός εισάγεται στους υδάτινους αποδέκτες και από φυσικές πηγές (ηφαίστεια, αποδόμηση φυτών, πυρκαγιές δασών), από τη φυσική διάβρωση του χώματος και των πετρωμάτων, καθώς και λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (CCME, 1999c).

❖ Επιπτώσεις του χαλκού

Ο χαλκός είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την υγεία, την ανάπτυξη και τον μεταβολισμό όλων των ζώντων οργανισμών διότι ενσωματώνεται σε αρκετά μεταλλοένζυμα. Ωστόσο, η έκθεση σε υψηλότερες δόσεις μπορεί να είναι επιβλαβής. Ο χαλκός εισάγεται στο ανθρώπινο σώμα είτε κατά την πρόσληψη φαγητού ή νερού ή με εισπνοή σκόνης που περιέχει χαλκό π.χ.

από εργαζόμενους σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας χαλκού. Μακροπρόθεσμη έκθεση σε σκόνη χαλκού προκαλεί ενοχλήσεις στη μύτη, στο στόμα, στα μάτια, πονοκεφάλους, ναυτία και διάρροια. Η κατανάλωση νερού επιβαρυσμένου με χαλκό μπορεί να προκαλέσει ναυτία, εμετό ή διάρροια. Χρειάζονται μερικές μέρες για να απομακρυνθεί ο χαλκός από το σώμα μέσω της ούρησης και κυρίως των κοπράνων.

Σκόπιμη πρόσληψη πολύ υψηλών συγκεντρώσεων μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο συκώτι και στα νεφρά, ακόμα και θάνατο. Η ανεπάρκεια σε χαλκό μπορεί να προκαλέσει υποχρωμική αναιμία, λευκοπενία και οστεοπόρωση. Στη διατροφή, ο ψευδάργυρος επιδρά σημαντικά στην απορρόφηση του χαλκού, όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να οδηγήσει σε ανεπάρκεια χαλκού. Δεν είναι γνωστό εάν προκαλεί καρκίνο στον άνθρωπο, γι' αυτό ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) και η EPA δεν τον κατατάσσει ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο. Έχουν δημοσιευθεί ανασκοπήσεις που αναφέρονται στο τοξικολογικό προφίλ του χαλκού (USPHS, 2004) και στους κινδύνους που ενέχονται από την έκθεση των ασπόνδυλων, των ψαριών, των ζώων και του ανθρώπου στον χαλκό (Eisler, 1998).

❖ Μεταφορά, κατανομή και κατάληξη χαλκού στο περιβάλλον

Ο χαλκός εκλύεται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή του σωματιδιακού υλικού ή προσροφημένος σε σωματιδιακό υλικό. Ο χαλκός σε αυτή τη μορφή κατακρημνίζεται είτε στο νερό (λίμνες, ποτάμια, θάλασσες) είτε στο έδαφος. Στην υδάτινη στήλη, ένα σημαντικό ποσοστό του χαλκού προσροφάται μέσα σε μία ώρα από την εισαγωγή του, και στις περισσότερες περιπτώσεις οδηγείται σε ισορροπία μέσα σε 24 ώρες. Στην υδάτινη στήλη, στα ιζήματα και στο χώμα, ο χαλκός προσροφάται στο οργανικό υλικό, στα ανθρακικά, στα (υδρο)οξειδία σιδήρου και μαγγανίου και στην άργιλο. Σε ιζήματα προερχόμενα από εκβολές ποταμών, ο χαλκός απαντάται κυρίως στο οργανικό υλικό, εκτός της περίπτωσης που τα ιζήματα έχουν χαμηλό περιεχόμενο σε οργανικό υλικό.

Σε αρκετές περιπτώσεις στα ιζήματα, εφαρμόζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων προκύπτει μία συγκεκριμένη κατανομή των μετάλλων στις διάφορες γεωχημικές φάσεις, παρά τη διαφορετική προέλευση και τα διαφορετικά χαρακτηριστικά τους. Έτσι, ο χαλκός ανιχνεύεται κυρίως στο οργανικό υλικό, οπότε αυξάνοντας το περιεχόμενο των ιζημάτων σε οργανικό υλικό, μειώνεται η διαθεσιμότητά του διότι συγκρατείται ισχυρά στο ιζήμα (Kirkelund et al., 2010). Η τάση δέσμευσης που παρουσιάζει ο χαλκός στις διάφορες γεωχημικές φάσεις είναι η εξής: οργανικό υλικό > (υδρο)οξειδία σιδήρου > αργιλοπυρυτικά > άργιλος. Επομένως, ο χαλκός είναι λιγότερο κινητικός σε σχέση με το κάδμιο, τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο (Prusty et al., 1994) και η τοξικότητά του στα ιζήματα μετριάζεται και μειώνεται λόγω της δέσμευσής του στο οργανικό υλικό (Austen et al., 1994).

Δεν έχει φανεί να υπάρχει κάποια σημαντική εξάρτηση του χαλκού από το pH και την αλατότητα, ενώ φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής, δηλαδή υπό οξειδωτικές συνθήκες (Gambrell et al., 1991). Συνεπώς, ο χαλκός δεσμεύεται ισχυρά στο οργανικό υλικό και η κατανομή του επηρεάζεται ελάχιστα από τις μεταβολές στην τιμή του pH του νερού των πόρων του χώματος (USPHS, 2004) ή από μεταβολές του

pH στην περιοχή 4.5-7.5 που μπορεί να παρατηρηθούν σε ένα υδάτινο αποδέκτη (Wallstedt and Borg, 2005).

1.7.4. Υδράργυρος

Ο υδράργυρος είναι μη απαραίτητο ιχνοστοιχείο και σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι τοξικός στους υδρόβιους οργανισμούς (USPHS, 1999). Απαντάται με τρία σθένη οξείδωσης: στοιχειακός ή μεταλλικός Hg (Hg^0), μονοσθενές ιόν υδραργύρου-mercurous ion- (Hg_2^+), δισθενές ιόν υδραργύρου-mercuric ion- (Hg^{2+}) (CCME, 1999e).

Ο στοιχειακός ή μεταλλικός Hg (Hg^0) είναι ένα λαμπερό, λευκό-ασημένιο μέταλλο, υγρό σε θερμοκρασία δωματίου. Θεωρείται περισσότερο βιοδιαθέσιμος σε ορισμένους οργανισμούς εξαιτίας της διαλυτότητάς του στους λιπώδη ιστούς (Luoma, 1983). Ωστόσο και ο δισθενής Hg^{2+} είναι διαθέσιμος στα φυτά. Όμως σε αναγωγικές συνθήκες και παρουσία ελεύθερων θειούχων ιόντων, ο υδράργυρος σταθεροποιείται σχηματίζοντας ένα άκρως αδιάλυτο θειούχο κατακρήμνισμα.

Ο ανόργανος και οργανικός υδράργυρος υπάρχουν στο περιβάλλον σε διάφορες μορφές. Οι ανόργανες ενώσεις του υδραργύρου ή αλλιώς τα άλατα του υδραργύρου, σχηματίζονται όταν ο υδράργυρος αντιδράσει με στοιχεία όπως το χλώριο, το οξυγόνο ή το θείο (USPHS, 1999). Η πιο κοινή οργανική ένωση του υδραργύρου είναι ο μεθυλιωμένος υδράργυρος, ένας από τους περισσότερο τοξικούς ρύπους στη βιόσφαιρα. Ο μεθυλιωμένος υδράργυρος είναι διαλυτός, και περισσότερο κινητικός και βιοδιαθέσιμος σε σχέση με τον ανόργανο (Saouter et al., 1991). Γρήγορα εισάγεται στην υδάτινη τροφική αλυσίδα, όπου βιοσυσσωρεύεται και βιομεγενθύνεται. Υπάρχουν αρκετοί αερόβιοι και αναερόβιοι μικροοργανισμοί ικανοί να μεθυλιώσουν τον Hg^{2+} και να απομεθυλιώσουν τον μεθυλιωμένο υδράργυρο (Zhang and Planas, 1994). Ο οργανικός μεθυλιωμένος υδράργυρος συνήθως αποτελεί ένα μικρό κλάσμα του ολικού υδραργύρου στα ιζήματα και δημιουργεί δεσμούς με ανιόντα όπως τα χλωριόντα ή μεγάλα μόρια όπως τις πρωτεΐνες (CCME, 1999e).

❖ Εφαρμογές υδραργύρου

Ο υδράργυρος χρησιμοποιείται στην παρασκευή λαμπτήρων, συσσωρευτών, θερμομέτρων και μπαταριών, σε ηλεκτρικές συσκευές, σε χρώματα ως αντιμυκητιακός παράγοντας, στην παραγωγή χλωρίου και καυστικού νατρίου, στη βιομηχανία πολτού και χαρτιού. Απαντάται ως πρόσμιξη σε μεταλλεύματα και καύσιμα. Επίσης, ενώσεις υδραργύρου έχουν χρησιμοποιηθεί σε μυκητοκτόνα και σε υφαλοχρώματα (Eisler, 1987).

❖ Ο υδράργυρος στο περιβάλλον

Ο υδράργυρος είναι ένα φυσικά απαντώμενο μέταλλο όπου εισέρχεται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα της διάβρωσης των ορυκτών και των πετρωμάτων αλλά και λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Το 80% του υδραργύρου που εκλύεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι στοιχειακός υδράργυρος. Μικροοργανισμοί (βακτήρια, φυτοπλαγκτόν στους ωκεανούς και τα άλγη) μετατρέπουν τον ανόργανο υδράργυρο σε μεθυλιωμένο υδράργυρο. Ο μεθυλιωμένος υδράργυρος εισέρχεται στο νερό ή στο χώμα και παραμένει εκεί για μεγάλο χρονικό διάστημα, κυρίως όταν έχει προσκολληθεί σε μικρά σωματίδια στο χώμα ή στο νερό.

Ο υδράργυρος εισάγεται και συσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα. Ο ανόργανος υδράργυρος δεν συσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα σε κανένα βαθμό. Η μορφή του υδραργύρου που συσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα είναι ο μεθυλιωμένος υδράργυρος. Τα θαλάσσια ψάρια (καρχαρίες, ξιφίες) που ζουν περισσότερο και μπορούν να αποκτήσουν μεγάλο μέγεθος, συσσωρεύουν στο σώμα τους τις μεγαλύτερες ποσότητες υδραργύρου. Τα φυτά, ακόμα και εάν αναπτύσσονται σε ρυπασμένα εδάφη, δεν φαίνεται να προσλαμβάνουν τον μεθυλιωμένο υδράργυρο και γι'αυτό απαντάται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Εξαιρέση αποτελούν τα μανιτάρια όταν αναπτύσσονται σε χώματα ρυπασμένα με υδράργυρο (USPHS, 1999).

❖ Τρόποι έκθεσης του ανθρώπου στον υδράργυρο

Ο άνθρωπος εκτίθεται στον υδράργυρο είτε με εισπνοή ρυπασμένου αέρα είτε με την κατάποση νερού ρυπασμένου με υδράργυρο ή φαγητού ή με επαφή.

Ο μεταλλικός υδράργυρος δεν συσσωρεύεται στο σώμα. Μια μικρή ποσότητα παραμένει στο σώμα για αρκετό καιρό, βδομάδες ή και μήνες, ενώ η μεγαλύτερη ποσότητα του μεταλλικού υδραργύρου απομακρύνεται με την ούρηση. Ακόμα και στην περίπτωση κατάποσης μεγάλης ποσότητας μεταλλικού υδραργύρου (240 g), πολύ μικρή ποσότητα θα παραμείνει στο σώμα διότι η μεγαλύτερη ποσότητα του μεταλλικού υδραργύρου απομακρύνεται με τα ούρα. Όμως, όταν γίνει εισπνοή ατμών υδραργύρου, τότε το μεγαλύτερο μέρος (80%) εισέρχεται στο αίμα μέσω των πνευμόνων και γρήγορα μεταφέρεται και συσσωρεύεται σε άλλα όργανα του σώματος όπως στον εγκέφαλο και τα νεφρά. Όταν ο μεταλλικός υδράργυρος ανιχνεύεται στο αίμα εγκύου, τότε μεταφέρεται και στο έμβρυο.

Οι ανόργανες ενώσεις του υδραργύρου όπως ο χλωριούχος υδράργυρος, δεν εξατμίζονται και εάν γίνει κατάποσή τους, σε ποσοστό μικρότερο από το 10% απορροφάται στη γαστρεντερική οδό. Το δέρμα μπορεί να αποτελέσει μια άλλη είσοδος του ανόργανου υδραργύρου στο σώμα. Ο ανόργανος υδράργυρος συσσωρεύεται κυρίως στα νεφρά και δεν εισέρχεται εύκολα στον εγκέφαλο όπως οι ατμοί υδραργύρου. Οι ανόργανες ενώσεις του υδραργύρου στο αίμα εγκύου, δεν μεταφέρονται εύκολα από το αίμα της εγκύου στο έμβρυο.

Ο μεθυλιωμένος υδράργυρος είναι η μορφή του υδραργύρου που απορροφάται πιο εύκολα από τη γαστρεντερική οδό (95% απορρόφηση). Προέρχεται κυρίως από ρυπασμένα ψάρια μεγάλου μεγέθους. Οι οργανικές ενώσεις του υδραργύρου εξατμίζονται με αργό ρυθμό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και οι ατμοί εισάγονται εύκολα στο σώμα λόγω της εισπνοής τους. Μόλις ο οργανικός υδράργυρος βρεθεί στο αίμα, μεταφέρεται γρήγορα στους ιστούς και εισέρχεται στον εγκέφαλο. Ο οργανικός υδράργυρος όταν είναι στο αίμα της εγκύου μεταφέρεται και στο έμβρυο, στον εγκέφαλο και στους ιστούς του. Επιπλέον, μεταφέρεται και στο μητρικό γάλα (USPHS, 1999).

❖ Επιπτώσεις του υδραργύρου

Ο υδράργυρος είναι νευροτοξική ουσία. Προκαλεί μόνιμες βλάβες στον εγκέφαλο και στα νεφρά όπου συσσωρεύεται. Οι ατμοί του μεταλλικού υδραργύρου ή ο οργανικός υδράργυρος επιδρούν σε διάφορες περιοχές του εγκεφάλου και των σχετικών λειτουργιών προκαλώντας συμπτώματα συμπεριλαμβανομένου τις αλλαγές προσωπικότητας (νευρική ντροπή), του

τρέμουλου, τις αλλαγές στην όραση, την κώφωση, την απώλεια αίσθησης, μνήμης, και συντονισμού μυών (USPHS, 1999). Έχουν δημοσιευθεί ανασκοπήσεις που αναφέρονται στο τοξικολογικό προφίλ του υδραργύρου (USPHS, 1999) και στους κινδύνους που ενέχονται από την έκθεση των ασπόνδυλων, των ψαριών, των ζώων και του ανθρώπου σε αυτόν (Eisler, 1987). Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC), κατατάσσει τον υδράργυρο και τις ανόργανες ενώσεις του υδραργύρου στην ομάδα 3, δηλαδή, ότι υπάρχουν ανεπαρκή στοιχεία για να ταξινομηθούν ως καρκινογόνα για τον άνθρωπο, ενώ ο μεθυλιωμένος υδράργυρος κατατάσσεται στην ομάδα 2B, δηλαδή πιθανόν είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο.

❖ Τύχη και μεταφορά του υδραργύρου στο περιβάλλον

Τα ιζήματα αποτελούν σημαντική πηγή έκθεσης των υδάτινων οργανισμών στον υδράργυρο, διότι μια μεγάλη ποικιλία μικροοργανισμών ζει μέσα σε αυτά ή έρχονται σε επαφή με τα ιζήματα του πυθμένα. Η συμπεριφορά του υδραργύρου στα ιζήματα και η βιοδιαθεσιμότητά του εξαρτάται, όπως αναφέρεται και σε σχετικό υποκεφάλαιο γενικά για όλα τα μέταλλα, από αρκετές φυσικοχημικές παραμέτρους, συμπεριλαμβανομένου του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής και της θερμοκρασίας. Αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν τον ρυθμό μεθυλίωσης και απομεθυλίωσης, κρίσιμες διεργασίες που επηρεάζουν την τύχη και την κατανομή του υδραργύρου στα υδάτινα συστήματα. Υπάρχουν αρκετοί αερόβιοι και αναερόβιοι μικροοργανισμοί ικανοί να μεθυλιώσουν τον Hg^{2+} και να απομεθυλιώσουν τον μεθυλιωμένο υδράργυρο (Zhang and Planas, 1994). Επιπλέον, η γεωχημική σύνθεση των ιζημάτων (π.χ. το περιεχόμενο σε οργανικό υλικό, οξείδια μετάλλων, θειούχα, το μέγεθος σωματιδίων) καθώς και οι βιολογικοί παράγοντες (π.χ. κατάποση και ρυθμοί πρόσληψης) επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα του υδραργύρου.

Κυρίαρχη διεργασία ελέγχου της κατανομής των ενώσεων του υδραργύρου στο περιβάλλον αποτελεί η ρόφηση των μη πτητικών μορφών του στο χώμα και στα σωματίδια του ιζήματος και η μικρή επαναιώρηση σωματιδίων από το ίζημα προς την υδάτινη στήλη (Bryan and Langston, 1992). Η διεργασία της ρόφησης έχει βρεθεί ότι σχετίζεται με το οργανικό υλικό που περιέχεται στο χώμα ή στο ίζημα. Ο υδράργυρος ροφάται ισχυρά στο χουμικό υλικό του χώματος για τιμές pH μεγαλύτερες από 4 (Blume and Brömmel, 1991). Αύξηση της συγκέντρωσης χλωριόντων μειώνει την προσρόφηση του υδραργύρου (Schuster, 1991) με συνέπεια την αύξηση της διαθεσιμότητάς του.

Ο ανόργανος υδράργυρος όταν βρίσκεται ροφημένος σε σωματιδιακό υλικό δεν είναι εύκολα εκροφήσιμος. Στο ίζημα, ο υδράργυρος βρίσκεται κυρίως δεσμευμένος με το οργανικό υλικό (Luoma, 1989) ή με τα θειούχα. Η μεγάλη τάση του υδραργύρου να προσροφάται στο οργανικό υλικό των σωματιδίων και των κolloειδών, συντελεί στη μεταφορά του υδραργύρου από την υδάτινη στήλη προς το ίζημα του πυθμένα (Stordal et al., 1996).

Στα ανοξικά ιζήματα, ο υδράργυρος ενώνεται με τα διαθέσιμα θειούχα ώστε να σχηματιστεί θειούχος υδράργυρος (HgS), μία σταθερή ένωση υπό ανοξικές συνθήκες. Ο υδράργυρος που δεσμεύεται από το θείο είναι μη διαθέσιμος στους μικροοργανισμούς. Στα ιζήματα υπό οξειδωτικές συνθήκες, ο θειούχος υδράργυρος (HgS) οξειδώνεται προς θειικός, ο οποίος είναι περισσότερο διαλυτός, με αποτέλεσμα το υδραργυρικό ιόν είτε να γίνεται περισσότερο

διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς είτε να δεσμεύεται από το οργανικό υλικό (π.χ. τα χουμικά και φουλβικά οξέα) των ιζημάτων (Environment Canada, 1997).

1.7.5. Κάδμιο

Το κάδμιο αποτελεί μη απαραίτητο ιχνοστοιχείο. Είναι ένα από τα πιο τοξικά και ευκίνητα μέταλλα στο χώμα (Kubova et al., 2008). Σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς (CCME, 1999a).

Απαντάται στον φλοιό της γης σε ορυκτά σε συνδυασμό με τον ψευδάργυρο, τον μόλυβδο και τον χαλκό. Το κάδμιο είναι ένα μαλακό λευκόχρυσο μέταλλο. Σε αρκετές περιπτώσεις το κάδμιο, ως οξειδίο καδμίου, παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν κατά την επεξεργασία και παραγωγή μετάλλων όπως του ψευδαργύρου, του μολύβδου και του χαλκού. Επιπλέον χρησιμοποιείται στα χρώματα, σε μπαταρίες Ni-Cd και σε σταθεροποιητές πλαστικών. Ανιχνεύεται στα φωσφορικά λιπάσματα ως πρόσμιξη του πετρώματος της αρχικής πηγής φωσφόρου (USPHS, 2008). Βρίσκεται σε λάδια μηχανών, σε λάστιχα αυτοκινήτων και σε ενώσεις ψευδαργύρου (Tokalioglu et al., 2003).

❖ Φυσικές ιδιότητες καδμίου

Το κάδμιο είναι πιο ασταθές μέταλλο σε σχέση με τον ψευδάργυρο ή τον μόλυβδο, και η διαλυτότητά του επηρεάζεται σημαντικά από το pH (Pickering, 1986) αλλά και από τη χημική του μορφή. Το κάδμιο, το ανθρακικό κάδμιο και τα οξείδια του καδμίου είναι αδιάλυτα στο νερό. Το χλωριούχο κάδμιο και το θειικό κάδμιο είναι διαλυτά στο νερό. Συνεπώς, αυξημένες συγκεντρώσεις χλωριόντων οδηγούν στον σχηματισμό ενώσεων με τα χλωριόντα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση του καδμίου στο ίζημα και να αυξάνεται η συγκέντρωσή του στο διάλυμα (Gambrell et al., 1991), αυξάνοντας την κινητικότητά του (Luoma, 1983).

Επιπλέον, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες επηρεάζουν τη διαθεσιμότητά του. Έχει μετρηθεί υπό οξειδωτικές συνθήκες δεκαπλάσια συγκέντρωση διαλυτού καδμίου (Gambrell et al., 1991) σε σχέση με τη συγκέντρωσή του υπό αναγωγικές συνθήκες (CCME, 1999a). Αυτό συμβαίνει διότι σε ανοξικό περιβάλλον, το κάδμιο και δεσμεύεται από το αδιάλυτο οργανικό υλικό και σχηματίζει ένωση θειούχου καδμίου (CdS) το οποίο έχει πολύ χαμηλή διαλυτότητα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η βιοδιαθεσιμότητά του. Μελέτες σε λιμναίο ίζημα έχουν δείξει ότι το κάδμιο ανιχνεύεται κυρίως στο ανταλλάξιμο κλάσμα, στα ανθρακικά και στα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου (Schintu et al., 1991). Τέλος, έχει φανεί ότι είναι ένα από τα πιο ευκίνητα (Tack et al., 1996a, Stephens et al., 2001) και δυνητικά βιοδιαθέσιμα μέταλλα (Prusty et al., 1994), όπως έχει προκύψει από την εφαρμογή διάφορων δοκιμών έκπλυσης σε ιζήματα (Lions et al., 2007).

❖ Επιπτώσεις του καδμίου

Το κάδμιο μπορεί να προσληφθεί από την κατανάλωση φαγητού και νερού ή από εισπνοή. Δεν εισέρχεται στο σώμα μέσω του δέρματος. Πρόκειται για ένα στοιχείο το οποίο συσσωρεύεται στον οργανισμό, επηρεάζοντας ιδιαίτερα τα νεφρά και το καρδιοαναπνευστικό σύστημα, το σπλήνα και τον θυροειδή αδένα. Σε περίπτωση

ανεπάρκειας σιδήρου ή άλλων θρεπτικών από τη διατροφή, είναι μεγάλη η πιθανότητα πρόσληψης μεγαλύτερης ποσότητας καδμίου από τη διατροφή. Αντικαθιστά τον ψευδάργυρο, ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο στον οργανισμό, επηρεάζοντας διάφορες βιολογικές και φυσιολογικές αντιδράσεις. Η μεγαλύτερη ποσότητα του καδμίου που εισέρχεται στο σώμα μεταφέρεται στα νεφρά και στο συκώτι και μπορεί να παραμείνει εκεί για αρκετά χρόνια. Μια μικρή ποσότητα του καδμίου απομακρύνεται από το σώμα με τα ούρα και τα περιττώματα. Επιπλέον, το σώμα μπορεί και μετατρέψει το κάδμιο σε μορφή που είναι αβλαβή, αλλά σε περίπτωση πολύ μεγάλης ποσότητας καδμίου μπλοκάρεται η ικανότητα των νεφρών και του συκωτιού να μετατρέψουν το κάδμιο σε αβλαβή μορφή.

Η έκθεση σε χαμηλά επίπεδα καδμίου για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να κάνει αδύναμα τα οστά με αποτέλεσμα να προκαλούνται εύκολα σπασίματα. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) κατατάσσει το κάδμιο και τις ενώσεις του στην ομάδα 1 ως καρκινογόνα για τον άνθρωπο.

❖ Μεταφορά, κατανομή και κατάληξη καδμίου στο περιβάλλον

Το κάδμιο σε σχέση με άλλα μέταλλα θεωρείται ως το περισσότερο ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον και στο χώμα (Kubova et al., 2008). Στην περίπτωση διεργασιών σε υψηλή θερμοκρασία, τα οξείδια, τα χλωριούχα και τα θειικά του καδμίου μπορεί να υπάρχουν στον αέρα ως σωματίδια ή ατμοί. Με αυτή τη μορφή μπορεί να μεταφερθεί σε αρκετά μεγάλη απόσταση και να κατακρημνιστεί πάνω στο χώμα και στις επιφάνειες των υδάτων. Πρόκειται για σταθερές ενώσεις που δεν υπόκεινται σε φωτοχημικές αντιδράσεις.

Στο νερό, το κάδμιο βρίσκεται ως δισθενές κατιόν, υδροξείδιο του καδμίου και ανθρακικό κάδμιο. Κάποιες ενώσεις του καδμίου, όπως το θειούχο κάδμιο, το ανθρακικό κάδμιο και το οξείδιο του καδμίου είναι πρακτικά αδιάλυτα στο νερό. Στην περίπτωση του θαλασσινού νερού, το κάδμιο σχηματίζει χλωριούχες ενώσεις με τα χλωριόντα όπως $CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl^{3-}$ και ένα μικρό ποσοστό βρίσκεται ως δισθενές κατιόν (Cd^{2+}). Σε αναγωγικό περιβάλλον, παρουσία θειούχων ιόντων, το κάδμιο κατακρημνίζεται ως θειούχο κάδμιο. Στα περισσότερα φυσικά επιφανειακά νερά, τα συστατικά ακολουθούν την παρακάτω σειρά για να δημιουργήσουν ενώσεις με το κάδμιο: χουμικά οξέα $> CO_3^{2+} > OH^- \geq Cl^- \geq SO_4^{2-}$. Αξίζει να αναφερθεί ότι επειδή το κάδμιο στο νερό υπάρχει στην οξειδωτική κατάσταση +2, το υδάτινο κάδμιο δεν επηρεάζεται ισχυρά από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του νερού. Επομένως, στο νερό βρίσκεται ως ενυδατωμένο ιόν ή σχηματίζει ενώσεις με ανόργανα και οργανικά συστατικά.

Οι διαλυτές μορφές του καδμίου μεταφέρονται στο νερό, ενώ οι αδιάλυτες μορφές κατακρημνίζονται και προσροφώνται στα ιζήματα. Τα χουμικά οξέα είναι το κύριο συστατικό του ιζήματος υπεύθυνο για την προσρόφηση του καδμίου. Το κάδμιο μπορεί να συμμετάσχει σε αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής και ανταλλαγής με τις αρνητικά φορτισμένες θέσεις των αργιλικών ορυκτών.

1.7.6. Νικέλιο

Το νικέλιο απαντάται στον φλοιό της γης. Το νικέλιο χρησιμοποιείται με άλλα μέταλλα, όπως τον σίδηρο, τον χαλκό, το χρώμιο και τον ψευδάργυρο για την παραγωγή κραμάτων. Το μεταλλικό νικέλιο είναι ανθεκτικό στην επίδραση του αέρα και του νερού, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες. Είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Το νικέλιο χρησιμοποιείται περισσότερο για την παρασκευή ανοξειδωτού χάλυβα. Σχηματίζει ενώσεις με στοιχεία όπως το χλώριο και το οξυγόνο (οξειδία), διαλυτές στο νερό προσδίδοντας χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα. Το διαλυτό νικέλιο έχει φανεί ότι δεν επηρεάζεται από την αλατότητα, ενώ αυξάνεται με την αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής υπό ήπια όξινες προς ουδέτερες συνθήκες (Gambrell et al., 1991).

Το νικέλιο μπορεί να είναι προσκολλημένο σε μικρά σωματίδια σκόνης που προέρχονται από τις καμινάδες των εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας, τα οποία μεταφέρονται με τον αέρα, τη βροχή ή το χιόνι και κατακρημνίζονται στο έδαφος. Επίσης, ανιχνεύεται και στα βιομηχανικά απόβλητα. Το νικέλιο που εκλύεται στο περιβάλλον καταλήγει στο χώμα ή στο ίζημα όπου δεσμεύεται ισχυρά σε σωματίδια που περιέχουν σίδηρο ή μαγγάνιο. Υπό όξινες συνθήκες, το νικέλιο είναι περισσότερο ευκίνητο στο χώμα και μπορεί να καταλήξει στα υπόγεια νερά. Το νικέλιο δεν έχει φανεί να συγκεντρώνεται στα ψάρια.

❖ Επιπτώσεις του νικελίου

Σωματίδια επιβαρημένα με νικέλιο μπορεί να εισαχθούν στο ανθρώπινο σώμα με την εισπνοή και να καταλήξουν στους πνεύμονες για μεγάλο χρονικό διάστημα. Σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει σημαντικές βλάβες στους πνεύμονες επηρεάζοντας τη λειτουργία τους. Μια μικρή ποσότητά του, μπορεί να εισαχθεί στο αίμα από την επαφή με το δέρμα. Το νικέλιο που εισάγεται στο σώμα, μεταφέρεται σε άλλα όργανα, και κυρίως στα νεφρά. Η πιο κοινή επίπτωση στην υγεία είναι η αλλεργική αντίδραση. Περίπου το 10-20% του πληθυσμού είναι ευαίσθητο στο νικέλιο, είτε σε κοσμήματα ή άλλα αντικείμενα που περιέχουν νικέλιο (USPHS, 2005). Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) κατατάσσει τις ενώσεις του νικελίου στην ομάδα 1, ως καρκινογόνες για τον άνθρωπο, και το μεταλλικό νικέλιο και τα κράματα του κατατάσσονται στην ομάδα 2B, πιθανόν καρκινογόνα για τον άνθρωπο.

1.7.7. Χρώμιο

Το χρώμιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο και τα θηλαστικά, όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξικό, μεταλλαξιογόνο, καρκινογόνο και μπορεί να προκαλέσει και τερατογένεση (Ronald Eisler, 1986). Στα υδατικά συστήματα ανιχνεύεται με δύο σθένη οξείδωσης: ως εξασθενές (Cr(VI)) και τρισθενές (Cr(III)).

Το εξασθενές χρώμιο είναι τοξικό και γνωστό καρκινογόνο. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) κατατάσσει το εξασθενές χρώμιο στην ομάδα 1, ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο, και το μεταλλικό και δισθενές χρώμιο κατατάσσονται στην ομάδα 3, δηλαδή δεν ταξινομούνται ως καρκινογόνα για τον άνθρωπο, λόγω ανεπάρκειας στοιχείων από έρευνες σε ανθρώπους και ζώα. Ροφάται ασθενώς στα χόματα με αποτέλεσμα να είναι

περισσότερο κινητικό. Από την άλλη, το τρισθενές χρώμιο χαρακτηρίζεται από μικρότερη τοξικότητα και κινητικότητα, ροφάται ισχυρά στο έδαφος και σχηματίζει αδιάλυτα κατακρημνίσματα.

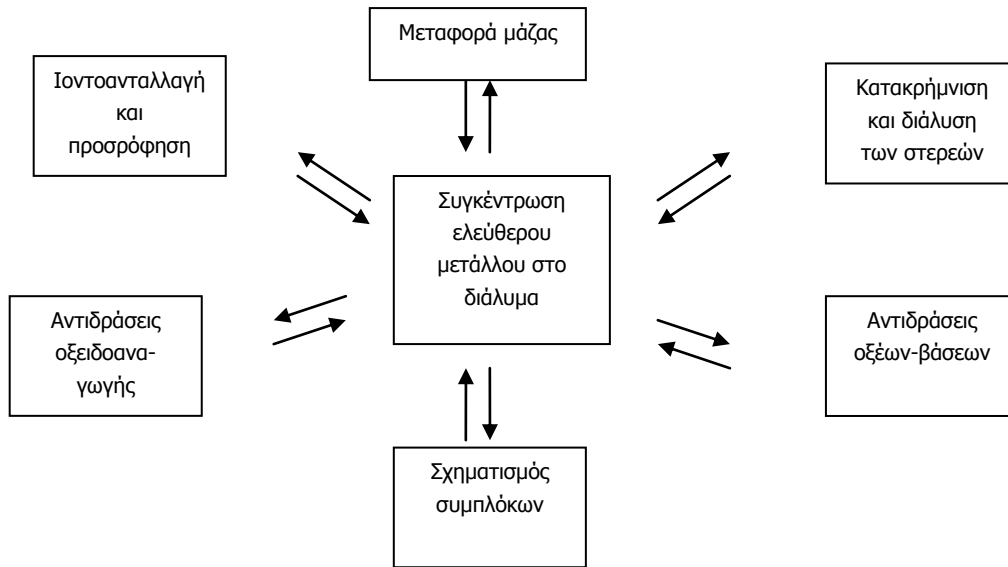
Οι βενθικοί οργανισμοί εκτίθενται στο διαλυτό και σωματιδιακό χρώμιο στο νερό των πόρων και στο υπερκείμενο νερό, καθώς και στο δεσμευμένο χρώμιο στα ιζήματα, μέσω επαφής και κατάποσης. Έχουν δημοσιευθεί σημαντικές ανασκοπήσεις αναφορικά με τους κινδύνους και τις επιπτώσεις του χρωμίου στα ασπόνδυλα, στα ψάρια, στα ζώα και στον άνθρωπο (Eisler, 1986). Στη διαλυτή φάση, κυρίαρχο είναι το εξασθενές χρώμιο, και η απομάκρυνσή του ελέγχεται από διεργασίες προσρόφησης και αναγωγής προς το τρισθενές χρώμιο. Το τρισθενές χρώμιο επειδή προσροφάται ισχυρά στα σωματίδια, συσσωρεύεται και παραμένει στα ιζήματα (CCME, 1999b). Επομένως, η μεταφορά και κατάληξη του χρωμίου στο υδάτινο περιβάλλον εξαρτάται σημαντικά από τη χημική μορφή του, με το εξασθενές χρώμιο να είναι η κυρίαρχη μορφή στα οξυγονωμένα νερά, και το τρισθενές χρώμιο στα ιζήματα, στα ανοξικά νερά και σε νερά με χαμηλό pH (Environment Canada, 1998b).

❖ Εφαρμογές

Το χρώμιο χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή επιχρωμιωμένου και ανοξειδωτού χάλυβα, όπως επίσης και στους πύργους ψύξης των εγκαταστάσεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, για να αποτραπεί η διάβρωση των ψυχόμενων σωλήνων ψύξης. Επιπλέον, εφαρμόζεται στη βυρσοδεψία, σε χρωστικές ουσίες υφάνσιμων υλών, καθώς και σε ορισμένα συντηρητικά ξύλου.

1.8. Αντιδράσεις ελέγχου της συγκέντρωσης των μετάλλων στο ίζημα

Όπως έχει προαναφερθεί, τα χώματα και τα ιζήματα αποτελούν πηγή αλλά παράλληλα δεσμεύουν τα μέταλλα. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ιζήματα είναι σημαντικά υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στην υδάτινη στήλη. Η κινητικότητα και η κατανομή των μετάλλων στα ιζήματα, ελέγχεται από διεργασίες συμπεριλαμβανομένου της οξειδωσης-αναγωγής, της ρόφησης-εκρόφησης, της συμπλοκοποίησης αλλά και διαφόρων μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και συγκρατούν ή εκλύουν τους ρύπους. Στο παρακάτω σχήμα αναφέρονται οι πολυφασικές ισορροπίες οι οποίες ελέγχουν τη συγκέντρωση των ελεύθερων μετάλλων στο υδάτινο κλάσμα του ιζήματος (νερό των πόρων). Ο Evans, σε ένα πολύ καλό άρθρο αναφέρεται στη χημεία και τον τρόπο με τον οποίο συγκρατούνται τα μέταλλα στο χώμα (Evans, 1989). Τα μεταλλικά ιόντα συγκρατούνται στο ίζημα και στο χώμα με τους παρακάτω βιογεωχημικούς μηχανισμούς (Adriano et al., 2005): την προσρόφηση, τις αντιδράσεις συμπλοκοποίησης, την κατακρήμνιση σχηματιζόμενων ενώσεων για παράδειγμα οξειδίων, υδροξειδίων, οξειδίων-υδροξειδίων, ανθρακικών, θειούχων, φωσφορικών και πυριτικών (Evans, 1989).



Σχήμα 1-4 Αντιδράσεις που ελέγχουν τη συγκέντρωση των ελεύθερων μετάλλων στο νερό των πόρων του ιζήματος (McLean and Bledsoe, 1992)

Παρακάτω, θα αναφερθούν διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και είτε συγκρατούν τους ρύπους στο ιζημα είτε συμβάλλουν στην έκλυση των ρύπων.

1.8.1. Προσρόφηση στο ιζημα

Η προσρόφηση είναι κυρίαρχη διεργασία στα ιζήματα, και υπεύθυνη για τη συσσώρευση των μετάλλων στην επιφάνειά τους, όταν διαλυτά μέταλλα προσκολλώνται στις επιφάνειες του σωματιδιακού υλικού (Adriano et al., 2005). Έτσι, τα ιόντα μετάλλων συγκρατούνται λόγω προσρόφησης στα διάφορα συστατικά του χώματος ή του ιζήματος, όπως στα αργιλικά συστατικά, στα οξείδια ή υδροξείδια σιδήρου, μαγγανίου, αλουμινίου, στο οργανικό υλικό και σε ανθρακικά και φωσφορικά μέταλλων, σε επιφανειακές λειτουργικές ομάδες (υδροξυλίων, καρβοξυλίων, καρβονυλίων, φαινολικών) (Bradl, 2004) καθώς και σε ζωντανούς οργανισμούς (άλγη και βακτήρια) σε υπολείμματα νεκρών οργανισμών και σε οργανικό κολλοειδές υλικό βιολογικής προέλευσης (τα φουλβικά και χουμικά οξέα).

Η προσρόφηση των μετάλλων στις γεωχημικές φάσεις των ιζημάτων βασίζεται σε ηλεκτροστατικής φύσεως αλληλεπιδράσεις και εξαρτάται από το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων, το οποίο επηρεάζεται από το pH.

Τα συνήθως ηλεκτροθετικά φορτισμένα διαλυτά είδη (ιόντα) στην υδάτινη φάση έλκονται από τις αρνητικά φορτισμένες θέσεις του οργανικού υλικού, των αργίλων και των οξειδίων του σιδήρου του ιζήματος, με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (Adriano et al., 2005, Du Laing et al., 2009). Τα επιφανειακά σημεία μπορεί να είναι φορτισμένα είτε θετικά είτε αρνητικά, οπότε, αντίθετα φορτισμένα μεταλλικά στοιχεία από το υπερκείμενο υγρό, έλκονται από αυτές τις φορτισμένες επιφάνειες.

Στην περίπτωση της φυσικής προσρόφησης συνήθως σχηματίζονται ασθενείς ελκτικές δυνάμεις, ασθενείς δεσμοί Van der Waals (WEF, 2002) και ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις (Sparks et al., 2005). Η φυσική προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη. Όταν μειωθεί η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο υδατικό διάλυμα, τότε τα προσροφημένα συστατικά εκροφώνονται από την επιφάνεια του προσροφητικού μέσου και μεταφέρονται στο υδατικό διάλυμα (Καββαδά και Πανταζίδου, 2003).

Κατά τη χημική προσρόφηση σχηματίζονται ισχυροί χημικοί δεσμοί, δεσμοί υδρογόνου, ομοιοπολικοί δεσμοί και ανταλλαγής υποκαταστατών, μεταξύ ιόντων και της επιφάνειας των σωματιδίων. Οι δεσμοί αυτοί χαρακτηρίζονται από υψηλή ενέργεια ρόφησης για τους δεσμούς υδρογόνου και υψηλότερη για τους ομοιοπολικούς δεσμούς και τους μηχανισμούς ανταλλαγής υποκαταστατών. Οι ηλεκτροστατικές αντιδράσεις μεταξύ ιόντων χαρακτηρίζονται και αυτές από υψηλή ενέργεια. Λαμβάνουν χώρα όταν διαλυμένα ιόντα συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου και λόγω ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ αυτών και των θέσεων της επιφάνειάς του που έχουν αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο δεσμεύονται (Du Laing et al., 2009). Σε αντίθεση με τη φυσική προσρόφηση, η χημική δεν είναι αντιστρεπτή.

Ο αριθμός των ιόντων που έλκονται από το ίζημα (ή αλλιώς η έκταση της προσρόφησης), εξαρτάται από το pH, την αλκαλικότητα του ιζήματος, την ορυκτολογική σύνθεσή του, το περιεχόμενό του σε οργανικό υλικό, τις διαθέσιμες θέσεις στο σωματιδιακό υλικό, το μέγεθος των σωματιδίων, την ενεργή επιφάνεια (αντίδρασης) που είναι διαθέσιμη για προσρόφηση και τη συγκέντρωση των διαλυτών μετάλλων.

Τα μέταλλα και τα υδρογονοκατίοντα ανταγωνίζονται για τις θέσεις ρόφησης και ιοντοανταλλαγής, και προκαλούν την έκλυσή τους ή τουλάχιστον τη μη δέσμευσή τους. Τα μικρότερα σωματίδια με μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς μάζα επιτρέπουν περισσότερη προσρόφηση, επηρεάζοντας ανάλογα τη διαθεσιμότητα των μετάλλων (Luoma, 1989).

Το οργανικό υλικό των ιζημάτων και του χόματος παρουσιάζει μεγάλη τάση να έλκει κατίοντα μετάλλων επειδή περιέχει λειτουργικές ομάδες με τις οποίες αντιδρούν τα μέταλλα (Adriano et al., 2005). Τα άμορφα μονοσουλφίδια του σιδήρου έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, είναι σχετικά άφθονα στα ανοξικά ιζήματα και τα μέταλλα είναι δυνατό να προσροφηθούν και/ή να συγκαταβυθιστούν με τα μονοσουλφίδια του σιδήρου (Carpuyens and Swennen, 2005).

Όσον αφορά τα (υδρο)οξειδία μετάλλων (π.χ. Fe, Mn, Al) εμφανίζονται είτε ως διακριτές φάσεις είτε ως επικάλυψη άλλων ορυκτολογικών επιφανειών στα ιζήματα. Επειδή τα οξειδία έχουν μεγάλη επιφάνεια και πορώδες δομή (κυρίως οι άμορφες φάσεις), παρέχουν πολλές θέσεις δέσμευσης, στις οποίες τα μέταλλα είναι σχετικά εύκολο να δεσμευτούν (Axe and Trivedi, 2002), με αποτέλεσμα να αποτελούν σημαντικές αποθήκες των κατιόντων. Τα άμορφα οξειδία είναι περισσότερο ασταθή και ενεργά σε σχέση με τα κρυσταλλικά οξειδία (Wang et al., 2009).

Οι Wang et al. μελέτησαν την επίδραση οξειδίων στη βιοδιαθεσιμότητα του καδμίου (Wang et al., 2009) μέσω της συσσώρευσής του στο φυτό *Phragmites australis*. Τα οξειδία που

μελετήθηκαν ήταν ο γκαϊτίτης (FeOOH), ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), $\text{Al}(\text{OH})_3$, το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) και τα οξείδια του μαγγανίου (MnO_2). Ο βαθμός βιοσυσσώρευσης του καδμίου στις ρίζες του φυτού *Phragmites australis* μετά από 45 μέρες ακολούθησε την παρακάτω σειρά: $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{MnO}_2 > \text{FeOOH}$, δηλαδή, το κάδμιο που ήταν προσροφημένο στο $\text{Al}(\text{OH})_3$ ήταν το πιο εύκολα εκροφήσιμο είδος και το περισσότερο βιοδιαθέσιμο στο *P. Australis* σε σχέση με τα υπόλοιπα οξείδια, ενώ το προσροφημένο κάδμιο στο FeOOH ήταν το λιγότερο διαθέσιμο. Συνεπώς, η ένταση της προσρόφησης των μετάλλων στα οξείδια του σιδήρου διαφέρει, με συνέπεια να επηρεάζεται η έκλυση και διαθεσιμότητα των μετάλλων.

Καταλήγοντας, τα περισσότερα ανιόντα και πολλά μεταλλικά κατιόντα σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα με τις φορτισμένες επιφάνειες ορυκτών με αποτέλεσμα η εκρόφιση των μετάλλων να απαιτεί τη διάσταση ισχυρών συμπλόκων. Οι αντιδράσεις προσρόφησης/εκρόφησης αποτελούν σημαντικούς μηχανισμούς που επιδρούν στη συγκράτηση και μεταφορά των μετάλλων από το ίζημα στην υδάτινη στήλη και αντίστροφα.

1.8.2. Κατακρήμιση

Η κατακρήμιση αποτελεί τη διεργασία σχηματισμού μιας διαχωρίσιμης στερεάς φάσης μέσα σε υγρό μέσο. Όπως ορίζεται στο ISO 11074:2005, 6.4.30, η κατακρήμιση (precipitation) είναι η χημική αντίδραση σε ένα διάλυμα που καταλήγει στον σχηματισμό στερεού προϊόντος. Συμπληρώνοντας, η κατακρήμιση ενός στοιχείου θα πραγματοποιηθεί όταν το στοιχείο απαντάται στο διάλυμα σε ποσότητα μεγαλύτερη από τη διαλυτότητά του στον υγρό διαλύτη. Αν και οι ανόργανοι ρύποι συγκρατούνται στο χώμα και στο ίζημα κυρίως με αντιδράσεις προσρόφησης, παρολαυτά, η κατακρήμιση μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο στη συγκέντρωση των μετάλλων στην υδάτινη στήλη. Στις πιο σημαντικές ενώσεις που κατακρημνίζονται ανήκουν τα οξείδια, τα οξυ-υδροξείδια, τα υδροξείδια, τα ανθρακικά, τα φωσφορικά, τα πυριτικά καθώς και τα θειούχα, υπό αναερόβιες συνθήκες (Evans, 1989). Η διαλυτοποίηση των στερεών στο νερό οδηγεί σε έκλυση ρύπων που βρίσκονται ή είναι εγκλωβισμένοι στα στερεά.

1.8.3. Αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής

Οι αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής, από κάποιους ερευνητές, θεωρούνται ότι αποτελούν τον κύριο μηχανισμό κινητοποίησης των μετάλλων από το ίζημα (Lions et al., 2007).

Η ιοντοανταλλαγή στην περίπτωση των ιζημάτων, αφορά την ικανότητα των ορυκτών να συγκρατούν προσωρινά ιόντα στις επιφάνειές τους με ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις (Evans, 1989). Αρκετά κατιόντα τα οποία βρίσκονται σε αφθονία στο χώμα, για παράδειγμα το Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , συνδέονται χαλαρά στο χώμα ως ανταλλάξιμα ιόντα, ενώ άλλα μέταλλα, για παράδειγμα ο Hg^{2+} και ο Pb^{2+} , που υδρολύονται στο νερό, σχηματίζουν πιο ισχυρούς δεσμούς (Carruyns and Swennen, 2005). Οι ασθενείς δυνάμεις επιτρέπουν την εύκολη αντικατάστασή τους από άλλα ιόντα (Κελεπερτζής, 2007).

Τα ηλεκτροθετικά φορτισμένα στοιχεία έλκονται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις από τις αρνητικά φορτισμένες θέσεις και επιφάνειες των σωματιδίων, συνήθως, του οργανικού υλικού, των αργίλων και των οξειδίων του σιδήρου των ιζημάτων (Du Laing et al., 2009). Εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας αργίλου και οργανικού υλικού στα βυθοκορήματα, τα μέταλλα συγκρατούνται στα ιζήματα. Η παρακάτω αντίδραση απεικονίζει την αντίδραση ανταλλαγής που λαμβάνει χώρα σε επιφανειακές θέσεις των σύμπλοκων με άργιλο και χουμικά (AHC: argilo-humic complex) (Lions et al., 2007).



Όμως, η ανταλλαγή κατιόντων είναι ένας αναστρέψιμος μηχανισμός που μπορεί να οδηγήσει και σε επανακινητοποίηση των μετάλλων (Evans, 1989).

1.8.4. Αντιδράσεις συμπλοκοποίησης

Ο ρόλος των αντιδράσεων συμπλοκοποίησης των μετάλλων είναι κρίσιμος διότι σχηματίζονται οργανικές και ανόργανες ενώσεις των μετάλλων (Di Toro et al., 2001), οι οποίες καθιστούν ένα σημαντικό κλάσμα των ολικών μετάλλων μη διαθέσιμο.

Σύμπλοκα ή σύμπλοκες ενώσεις καλούνται οι χημικές ενώσεις που αποτελούνται από περισσότερα των δύο ιόντων ή μορίων (Παρισάκης, 1996). Τα σύμπλοκα ιόντα αποτελούνται από ένα κεντρικό άτομο που στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ένα κατιόν μετάλλου, ενωμένο με ορισμένο αριθμό αντίθετα φορτισμένων ιόντων ή ουδέτερων μορίων, τα οποία ονομάζονται υποκαταστάτες (ligand) (Σακελλαρίδη, 1997). Οι υποκαταστάτες μπορεί να είναι ανιόντα (π.χ. Cl^- , OH^- , CH_3COO^-) ή ουδέτερα μόρια, απλά αλειφατικά οξέα, αρωματικά οξέα π.χ. κιτρικό, οξαλικό ή γαλλικό οξύ αλλά ακόμα και πιο σύνθετα οξέα όπως διαλυτά φουλβικά και χουμικά οξέα. Το ιόν μετάλλου αντιδρά με φορτισμένα ή αφόρτιστα μοριακά είδη, τους υποκαταστάτες, και σχηματίζει μεταλλικές ενώσεις. Τα ιόντα μετάλλων συμπεριφέρονται σαν οξέα κατά Lewis τα οποία διαθέτουν κενά τροχιακά όπου μπορούν να δεχθούν ηλεκτρόνια, ενώ οι υποκαταστάτες, συμπεριφέρονται σαν βάσεις κατά Lewis οι οποίοι έχουν τουλάχιστον ένα ζευγάρι ηλεκτρονίων που μπορούν να το διαθέσουν σε ομοιοπολικό δεσμό (Evans, 1989).

Τα δομικά στοιχεία των σύμπλοκων ενώσεων συνδέονται μεταξύ τους με διάφορους δεσμούς όπως ιοντικούς, μοριακούς, Van der Waals και υδρογόνου. Τα ασθενέστερα σύμπλοκα είναι αυτά όπου οι υποκαταστάτες συγκρατώνται από τον πυρήνα με ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις τύπου Van der Waals. Ισχυρότερα σύμπλοκα σε σχέση με της προηγούμενης κατηγορίας είναι εκείνα με υποκαταστάτες ιόντα. Σε αυτή την περίπτωση, οι υποκαταστάτες συγκρατούνται με ηλεκτροστατικής φύσεως δυνάμεις με τον πυρήνα (Παρισάκης, 1996).

Αρκετά μέταλλα όπως για παράδειγμα ο χαλκός, παρουσιάζουν μεγάλη τάση δέσμευσης στο οργανικό υλικό. Έτσι, τα μέταλλα σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις με το οργανικό υλικό μειώνοντας τη διαθεσιμότητα και την τοξικότητά τους. Τα χουμικά συστατικά περιέχουν ένα μείγμα από ομάδες με διαφορετική ικανότητα να δημιουργούν δεσμούς με τα μέταλλα. Για να δημιουργηθεί σύμπλοκο θα πρέπει οι υποκαταστάτες να περιέχουν τουλάχιστον δύο δότες.

Δότες είναι τα περισσότερο ηλεκτροαρνητικά μη μεταλλικά στοιχεία όπως το O, N και το S. Αυτά τα στοιχεία περιέχονται σε βασικές ομάδες όπως $-NH_2$ (αμινο), $=O$ (καρβονύλιο), $-OH$ (αλκοόλη), $-S-$ (θειοαιθέρας) και $-COOH$ (καρβοξύλιο) (Carruyens and Swennen, 2008). Η έκταση των αντιδράσεων συμπλοκοποίησης εξαρτάται από την ποσότητα των μετάλλων, των υποκαταστατών και το pH του νερού.

1.8.5. Αντιδράσεις συμπλοκοποίησης στην υδάτινη στήλη

Ο σχηματισμός ενώσεων των μετάλλων με διαλυτούς ανόργανους και οργανικούς υποκαταστάτες στο νερό, αυξάνει σημαντικά την κινητικότητα των μετάλλων (Chapman et al., 1998). Οι υποκαταστάτες μπορεί να είναι τα εξής ιόντα: OH^- , F^- , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} (Huerta-Díaz et al., 1998). Για παράδειγμα η αντίδραση του καδμίου (Cd^{2+}) με τα χλωρίδια (Cl^-) και ο σχηματισμός $CdCl^+$ μειώνει τη ρόφηση του Cd^{2+} στα στερεά (Adriano et al., 2005).

Επιπλέον, η έκλυση των μετάλλων από το χώμα και το ίζημα προσδιορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τον διαλυτό οργανικό άνθρακα. Επομένως, ο οργανικός άνθρακας μπορεί να δεσμεύει τα μέταλλα και τους οργανικούς ρύπους στο ίζημα καθιστώντας τα μη διαθέσιμα, όμως, ο διαλυτός οργανικός άνθρακας μπορεί να κινητοποιήσει τα μέταλλα και τους οργανικούς ρύπους (Carruyens and Swennen, 2008).

1.8.6. Οξείδωση λόγω φυσικών, βιολογικών και ανθρωπογενών διεργασιών

Η επιφανειακή ζώνη του ιζήματος αποτελεί ένα δυναμικό, χημικό και βιολογικό σύστημα ευαίσθητο στις μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Chapman et al., 1998). Η κατανομή των μετάλλων στις γεωχημικές φάσεις του ιζήματος ελέγχεται και από αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια μεταξύ στερεού και νερού (Warren and Haack, 2001). Η οξείδωση του φυσικά απαντώμενου οργανικού άνθρακα και η παράλληλη αναγωγή δεκτών ηλεκτρονίων όπως O_2 , NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} συμβάλλουν στην κινητοποίηση των μετάλλων (Santschi et al., 1990).

Όπως έχει προκύψει από αρκετές εργασίες, και οι μικροοργανισμοί συντελούν στην έκλυση μετάλλων είτε μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, είτε λόγω βιολογικής πρόσληψης και έκλυσής τους κατά την αποσύνθεση (Motelica-Heino et al., 2003). Οι επιβενθικοί και βενθικοί οργανισμοί μπορούν να μεταβάλλουν το δυναμικό οξειδοαναγωγής λόγω βιοανάδευσης, προκαλώντας τη διεύθυνση του οξυγόνου, βαθύτερα στην ανοξική ζώνη των ιζημάτων.

Επιπλέον, η οξείδωση των θειούχων μπορεί να οδηγήσει στην έκλυση μετάλλων. Ωστόσο, ακόμα και εάν προσδιοριστεί η αναλογία SEM/AVS μικρότερη από 1, μόνο μια μικρή ποσότητα των μετάλλων που περιέχονται στο ίζημα τελικά εκλύεται (Zhuang et al., 1994). Πιθανόν, τα μέταλλα που εκλύονται, να συγκρατούνται από άλλες γεωχημικές φάσεις τους ιζήματος ή από νεοσχηματιζόμενες ενώσεις π.χ. στο υδροξείδιο του σιδήρου που μόλις σχηματίστηκε από την οξείδωση του θειούχου σιδήρου (FeS).

Σε αρκετές περιπτώσεις, αύξηση της συγκέντρωσης μετάλλων στη διεπιφάνεια ιζήματος-νερού ή στο νερό των πόρων (Gerringa, 1990, Shaw et al., 1990), όπως του χαλκού που έχει την τάση να προσκολλάται στο οργανικό υλικό (Gaillard et al., 1986, Gobeil et al., 1987, Shaw et al., 1990) αλλά και άλλων μετάλλων, π.χ. του ψευδαργύρου (Gavriil and Angelidis, 2006), αποδίδεται σε αερόβια αποδόμηση του οργανικού υλικού.

1.8.7. Διάβρωση

Η διάβρωση είναι μία φυσική διεργασία κατά την οποία συσσωματώματα ή σωματίδια από το χρώμα ή το ίζημα απομακρύνονται από τη συνολική μάζα και μεταφέρονται στην υπερκείμενη στήλη λόγω υδροδυναμικών δυνάμεων. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη εξίσωση υπολογισμού του ρυθμού διάβρωσης συνεκτικών ιζημάτων είναι η εξίσωση του Παρθενιάδη (Parthenaides, 1965):

$$dm/dt = M_p (\tau_c - \tau) / \tau_c \quad (1.19.)$$

όπου,

m = η μάζα του ιζήματος στον πυθμένα (bed), kg/m^2 (lb/ft^2)

t = χρόνος, s

τ = διατμητική τάση πυθμένα, Pa

τ_c = κρίσιμη διατμητική τάση διάβρωσης, Pa

M_p = σταθερά Παρθενιάδη (ρυθμός διάβρωσης σε $2\tau_c$), $\text{kg/m}^2/\text{s}$ ($\text{lb/ft}^2/\text{s}$)

Η σταθερά διάβρωσης (M_p) εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων. Στη σχέση Παρθενιάδη, η σταθερά M_p είναι αυτή που ισούται με το ρυθμό διάβρωσης όταν $\tau = 2\tau_c$.

Όσον αφορά τον προσδιορισμό της κρίσιμης διατμητικής τάσης τ_c , υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις για τον προσδιορισμό της τ_c . Η κρίσιμη τάση μπορεί να προσδιοριστεί οπτικά ή γραφικά. Οπτικά, η τ_c προσδιορίζεται μετρώντας τη διατμητική τάση αστοχίας. Λόγω δυσκολίας και υποκειμενικότητας του σημείου με την οπτική μέθοδο, στην παρούσα διατριβή εφαρμόστηκε η γραφική μέθοδος. Το τ_c προσδιορίζεται γραφικά μέσω διαγράμματος γραμμικής συσχέτισης μεταξύ βαθμού διάβρωσης – διατμητικής τάσης. Το σημείο όπου η γραμμή τέμνει τον άξονα των x αναπαριστά την τάση σε σημείο μηδενικής διάβρωσης, δηλαδή την κρίσιμη διατμητική τάση διάβρωσης τ_c (Clark and Wynn, 2007).

1.8.8. Εναπόθεση

Κατά την εναπόθεση, καθιζάνουν σωματίδια ιζημάτων όταν η διατμητική τάση στον πυθμένα είναι μικρότερη από την κρίσιμη ταχύτητα εναπόθεσης ($\tau < \tau_s$). Τα συνεκτικά ιζήματα σπάνια καθιζάνουν ως μεμονωμένοι κόκκοι. Όταν οι συνεκτικοί κόκκοι συγκρούονται, τείνουν να συνενώνονται. Οι συγκρούσεις μεταξύ των κόκκων ενθαρρύνονται από τις διαφορές στις ταχύτητες καθίζησης, την αναταραχή και την ηλεκτροχημική συνένωση. Η διαδικασία με την οποία οι μεμονωμένοι κόκκοι συνενώνονται καλείται κροκίδωση και οδηγεί στον σχηματισμό συσσωματωμάτων με παγιδευμένο νερό, που αποκαλούνται κροκίδες. Η ταχύτητα καθίζησης μιας κροκίδας εξαρτάται από το μέγεθος, το σχήμα και την πυκνότητά της. Μία κροκίδα συνήθως καθιζάνει γρηγορότερα από ένα κόκκο.

Για τον προσδιορισμό της κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης εφαρμόστηκε η σχέση του Krone (Krone, 1962). Η σχέση του Krone για την εναπόθεση της λάσπης είναι η ακόλουθη:

$$dm/dt = Cw(\tau_s - \tau) / \tau_s \quad (1. 20.)$$

όπου,

m = η μάζα του ιζήματος στον πυθμένα, kg/m^2 (lb/ft^2)

t = χρόνος, s

τ = διατμητική τάση πυθμένα, Pa

τ_s = κρίσιμη διατμητική τάση εναπόθεσης, Pa

C = συγκέντρωση ιζήματος σε αιώρηση, kg/m^3 (lb/ft^3)

w = ταχύτητα καθίζησης της κροκίδας, m/s (ft/s)

Οι εξισώσεις του Παρθενιάδη και του Krone εφαρμόστηκαν στο πειραματικό μέρος, ώστε να προσδιοριστούν οι κρίσιμες διατμητικές τάσεις διάβρωσης και εναπόθεσης σε συγκεκριμένα συνεκτικά θαλάσσια ιζήματα.

1.9. Παράγοντες που επηρεάζουν την κατανομή και κινητικότητα των μετάλλων στο (θαλάσσιο) ιζηματογενές περιβάλλον

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επιδρούν και καθορίζουν την κατανομή των μετάλλων στο ίζημα επιδρώντας και στις διεργασίες της φυσικής εξασθένησης των μετάλλων, επιταχύνοντας ή επιβραδύνοντας την έκλυσή τους. Η επίδραση ορισμένων παραγόντων όπως του pH , του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Kersten and Forstner, 1991) αλλά και των συστατικών του ιζήματος, όπως του οργανικού υλικού, είναι πολύ πιο σημαντική σε σχέση με την επίδραση άλλων παραμέτρων.

Η μείωση της τιμής του pH , η αλλαγή του δυναμικού οξειδοαναγωγής από οξειδωτικές σε αναγωγικές συνθήκες ή και το αντίστροφο, το διαλυτό οργανικό υλικό (Peng et al., 2009), η

αποδόμηση των οργανικών ενώσεων αλλά και η αύξηση της αλατότητας αποτελούν τις βασικές παραμέτρους που επηρεάζουν την κινητικότητα και τη διαθεσιμότητα των μετάλλων. Η αλατότητα (Peng et al., 2009), η αγωγιμότητα, η σκληρότητα και η αλκαλικότητα έχει εκτιμηθεί ότι παίζουν μικρότερο ρόλο και αλλάζουν την κατανομή των μετάλλων σε μικρότερο βαθμό (Lores and Pennock, 1998).

Επιπλέον, η κινητικότητα των μετάλλων (Dorronsoro et al., 2002) επηρεάζεται από την παρουσία συγκεκριμένων συστατικών του ιζήματος τα οποία ευνοούν την προσρόφησή τους.

Έχει μελετηθεί η κινητικότητα των μετάλλων, συνδυάζοντας παραμέτρους όπως το pH με τη διαφορά δυναμικού οξειδοαναγωγής (Forstner et al., 1991), τη διαφορά δυναμικού οξειδοαναγωγής με την αλατότητα (Forstner et al., 1989), καθώς και το pH με την αλατότητα και τη διαφορά δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox), που μπορεί να επηρεάσουν την κινητικότητα των μετάλλων υπό διαφορετικές συνθήκες εναλλακτικών μεθόδων αποκατάστασης (Gambrell et al., 1991).

Στις παρακάτω παραγράφους αναλύεται η επίδραση των σημαντικότερων παραγόντων που επηρεάζουν την κατανομή και την κινητικότητα των μετάλλων στα ιζήματα και γενικότερα στα περιβαλλοντικά υλικά.

1.9.1. Επίδραση του pH

Το pH αποτελεί την παράμετρο κλειδί (Calmano et al., 1993, Peng et al., 2009a) που ελέγχει τη μεταφορά και τη συμπεριφορά των μετάλλων στο ίζημα και το χόμα. Η μεταβολή της τιμής του pH μπορεί να οφείλεται σε οξύνιση του υδάτινου αποδέκτη αλλά και σε χημικές αντιδράσεις κατά τις οποίες σχηματίζονται ή δεσμεύονται τα υδρογονοκατιόντα. Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά την αποσύνθεση του οργανικού υλικού (χούμους) και τα οργανικά οξέα που σχηματίζονται στο χούμους από τη δράση των βακτηρίων, συνεισφέρουν στην αύξηση των υδρογονοκατιόντων στο σύστημα, συμβάλλοντας στην αποσύνθεση των ορυκτών σωματιδίων (Pickering, 1986).

Μείωση στην τιμή του pH του ιζήματος έχει παρατηρηθεί κατά την αποδόμηση του οργανικού υλικού και την οξείδωση των θειούχων προς θειικά, με πιθανή συνέπεια την έκλυση μετάλλων στο νερό (Kraus and Wiegand, 2006, Dorronsoro et al., 2002, Bonnissel-Gissinger et al., 1998).

Συνήθως, με τη μείωση της τιμής του pH στο ίζημα και την αύξηση των υδρογονοκατιόντων, γίνεται ολοένα και πιο σημαντικός ο ανταγωνισμός μεταξύ ιόντων υδρογόνου και των διαλυτών μετάλλων για υποκαταστάτες σύμπλοκων, όπως για παράδειγμα τα υδροξυλιόντα (OH^-), τα ανθρακικά (CO_3^{2-}), τα όξινα ανθρακικά (HCO_3^-), τα θειικά (SO_4^{2-}), τα χλωριούχα (Cl^-), και τα σουλφίδια-θειούχα (HS^- , S^{2-}). Αυτό έχει ως επακόλουθο τη μείωση της ικανότητας προσρόφησης και δέσμευσης των μετάλλων, με συνέπεια την αύξηση της κινητικότητάς τους (Gundersen and Steinnes, 2003).

Επιπλέον, σε χαμηλές τιμές pH, οι αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες του οργανικού υλικού, των αργιλικών σωματιδίων και των οξειδίων σιδήρου και αργίλου μειώνονται ενώ

παράλληλα διάφορα συστατικά όπως τα ανθρακικά, τα θειούχα (van den Berg and Loch, 2000) και τα υδροξείδια των μετάλλων (Salomons, 1995) γίνονται περισσότερο διαλυτά.

Όταν αυξάνεται η τιμή του pH, αυξάνονται οι αρνητικά φορτισμένες θέσεις στην επιφάνεια του ιζήματος οπότε ενεργοποιούνται άλλες θέσεις για την προσρόφηση των μετάλλων με αποτέλεσμα να μειώνεται η ποσότητά τους στο διάλυμα (USPHS, 2005a). Σε σχετική έρευνα στην οποία μελετήθηκε η επίδραση του pH της υδάτινης στήλης στη συγκέντρωση των μετάλλων που ήταν προσροφημένα στο ίζημα, διαπιστώθηκε ότι λιγότερο από το 10% του χαλκού, του ψευδαργύρου και του καδμίου ήταν προσροφημένα στα σωματίδια ή στα κολλοειδή όταν το pH σε δύο ποτάμια ήταν όξινο (5,1), ενώ 46%, 21% και 21% του χαλκού, του ψευδαργύρου και του καδμίου αντίστοιχα, ανιχνεύθηκαν στο προσροφημένο κλάσμα σε έξι ποτάμια όταν το pH ήταν ουδέτερο (Gundersen and Steinnes, 2003).

Και σε άλλη αντίστοιχη έρευνα παρατηρήθηκε ότι ο ψευδάργυρος και ο χαλκός ήταν λιγότερο διαλυτοί όταν το pH του χρώματος αυξανόταν. Υπό ουδέτερες προς βασικές συνθήκες, η σχετική κινητικότητα για όλα τα στοιχεία που ερευνήθηκαν, ανάμεσά τους ο Zn, Cu, Pb, Cd, Co, θεωρείται χαμηλή έως πολύ χαμηλή (Dorronsoro et al., 2002).

Επίσης, η κινητικότητα των μετάλλων σε ρυπασμένο χρώμα, εστιάζοντας κυρίως στην επίδραση του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής, έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης αρκετών ερευνητών (Tack et al., 1996a, Chuan et al., 1996, Calmano et al., 1993, Kersten and Forstner, 1991) και έχει διαπιστωθεί ότι η επίδραση του pH ήταν σημαντικότερη από την επίδραση της διαφοράς δυναμικού οξειδοαναγωγής (Chuan et al., 1996). Τα μέταλλα που μελετήθηκαν στην προκειμένη περίπτωση -Pb, Cd, Zn- ήταν ελάχιστα διαλυτά υπό αλκαλικές συνθήκες (pH: 8,0). Η διαλυτότητα των μετάλλων αυξήθηκε σε ελαφρώς όξινες συνθήκες (pH: 5,0) ενώ αυξήθηκε δραστικά για τιμή pH: 3,3. Το τελικό συμπέρασμα της συγκεκριμένης έρευνας (Chuan et al., 1996) ήταν ότι η διάλυση των μετάλλων ευνοείται σε όξινες και αναγωγικές συνθήκες.

Σε πειράματα μεταφοράς ρύπων και των αλλαγών που μπορεί να προκύψουν στα σωματιδιακά δεσμευμένα μέταλλα λόγω μεταβολών δυναμικού οξειδοαναγωγής και pH, σε ρυπασμένο ίζημα προερχόμενο από το λιμάνι του Αμβούργου, διαπιστώθηκε ότι στην προκειμένη περίπτωση, το ίζημα είχε μικρή ρυθμιστική ικανότητα. Αυτό είχε ως συνέπεια το ίζημα να παρουσιάσει μικρή ικανότητα εξουδετέρωσης του οξέος με αποτέλεσμα η οξείδωση να οδηγήσει σε σημαντική μείωση του pH (από 7 σε 3,4) στο αιώρημα του ιζήματος. Έτσι, η μείωση του pH, οδήγησε σε αύξηση της κινητικότητας των μετάλλων περισσότερο για το κάδμιο, και τον ψευδάργυρο, και λιγότερο για τον χαλκό και τον μόλυβδο (Calmano et al., 1993).

Γι' αυτό είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η επίδραση των μεταβολών του pH στο ίζημα μειώνεται και οι μεταβολές εξουδετερώνονται, όταν το ίζημα ή οποιοδήποτε περιβαλλοντικό υλικό έχει τη ρυθμιστική ικανότητα να εξουδετερώνει πιθανές μεταβολές του pH (Forstner, 2004). Ο κίνδυνος κινητοποίησης και έκλυσης των δεσμευμένων μετάλλων στα βυθοκορήματα είναι πολύ μεγαλύτερος σε περιβαλλοντικά υλικά με χαμηλή ικανότητα εξουδετέρωσης οξέων όπως για παράδειγμα στην περίπτωση χρώματος με χαμηλό περιεχόμενο ανθρακικών (Calmano et al., 1993, Carpuyns et al., 2004b).

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο υποκεφάλαιο, η ρυθμιστική ικανότητα των ιζημάτων αποδίδεται όχι μόνο στις υψηλές συγκεντρώσεις ανθρακικών (Calmano et al., 1993) αλλά και στην παρουσία άλλων συστατικών που παίζουν ρυθμιστικό ρόλο στις μεταβολές του pH, όταν η συγκέντρωση των ανθρακικών είναι χαμηλή, όπως το οργανικό υλικό και η άργιλος (Lions et al., 2007). Περιλαμβάνονται τα υδροξείδια αλουμινίου και τα οξείδια του σιδήρου τα οποία αντιδρούν με τα υδρογονοκατιόντα, όπως περιγράφεται στις σχετικές αντιδράσεις του πίνακα 1-3.

Τα μέταλλα που θεωρούνται ως περισσότερο ευκίνητα, ευαίσθητα στη μείωση του pH και παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη δυνατή διαθεσιμότητα, είναι το Cd και ο Zn, ενώ ο Cu, το Cr και το Ni παρουσιάζουν μέτρια δυνατή διαθεσιμότητα (Carruyns et al., 2004). Από την άλλη, ο Pb δεν βρέθηκε να είναι ευαίσθητος στον οξυνισμό (Carruyns et al., 2006). Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι ο Cu, ο Pb και το Cr, είναι πολύ πιο ισχυρά συνδεδεμένα στο ίζημα από ότι ο Zn και το Cd. Όμως, επισημαίνεται ότι στην περίπτωση εκτίμησης μακροπρόθεσμου κινδύνου σε χώματα και ρυπασμένα ιζήματα από μέταλλα, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και άλλες διεργασίες, όπως για παράδειγμα η αποσύνθεση του οργανικού υλικού (Vanbreemen et al., 1983).

Το pH επιδρά στη διαθεσιμότητα των μετάλλων και με έναν ακόμα τρόπο, επιδρώντας στην οξειδωμένη τρισθενής μορφή του σιδήρου ως εξής: η οξειδωμένη μορφή του σιδήρου (Fe(III)) είναι διαλυτή υπό έντονα όξινες συνθήκες, αλλά ο τρισθενής σίδηρος κατακρημνίζεται ως υδροξείδιο του σιδήρου για pH ουδέτερο ή αλκαλικό. Αυτή η επίδραση του pH είναι ιδιαίτερα σημαντική διότι πολλά ιχνοστοιχεία και ρύποι ροφώνται και συγκρατούνται ισχυρά στις ενώσεις του σιδήρου με αποτέλεσμα είτε να εκλύονται όταν το pH είναι όξινο, είτε να συγκρατούνται και να παραμένουν δεσμευμένα, όταν το pH είναι ουδέτερο ή αλκαλικό.

Εκτός από την επίδραση του pH στην κατανομή των μετάλλων και στη βιοδιαθεσιμότητά τους, κάποιες έρευνες, εστιάζουν στην επίδραση της μείωσης του pH του υδάτινου αποδέκτη, περισσότερο, στους οργανισμούς της υδάτινης στήλης και λιγότερο στους επιβενθικούς ή βενθικούς οργανισμούς. Σε δοκιμές οξείας τοξικότητας πέντε μετάλλων (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) στους οργανισμούς *Ceriodaphnia dubia*, *Pimephales promelas*, *Hyalella azteca* και *Lumbriculus variegates*, για τρεις τιμές pH (6,3- 7,3- 8,3), διαπιστώθηκε ότι η τοξικότητα του καδμίου, του νικελίου και του ψευδαργύρου ήταν μεγαλύτερη για τιμή pH 8,3 και μικρότερη για τιμή 6,3. Αντίθετα, στην περίπτωση του χαλκού και του μολύβδου ήταν μεγαλύτερη για τιμή pH 6,3 και μικρότερη για τιμή 8,3 (Schubauerberigan et al., 1993). Επιπλέον, έχει μελετηθεί η επίδραση του pH για τιμές 6,5, 7,5 και 8,5, και της αλατότητας (10, 20, 30), στην τοξικότητα μετάλλων που είναι δεσμευμένα σε ιζήματα προερχόμενα από εκβολές ποταμών, χρησιμοποιώντας οστρακοειδή *Ruditapes philippinarum* (Riba et al., 2004). Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η τοξικότητα των μετάλλων αυξάνει στις χαμηλές τιμές pH (6,5) και αλατότητας (10) προκαλώντας τις υψηλότερες βιολογικές επιπτώσεις, κάτι που σχετίστηκε με την ελεύθερη μορφή ιόντος Zn^{2+} (Riba et al., 2003).

Το pH αποτελεί ίσως τη σημαντικότερη παράμετρο που επηρεάζει την κινητικότητα, τη διαθεσιμότητα και την έκλυση των μετάλλων από τα ιζήματα και τα βυθοκορήματα. Όμως,

αυτό που παράλληλα θα πρέπει να εξετάζεται, είναι η ρυθμιστική ικανότητα του ιζήματος. Όπως έχει αναφερθεί και επισημανθεί, είναι σημαντικό στα κριτήρια για την πρόγνωση της μεσοπρόθεσμης και μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς των μετάλλων, να περιλαμβάνεται η ικανότητα του ιζήματος να παράγει οξύτητα ή να εξουδετερώνει τα συστατικά που προκαλούν οξύτητα (Forstner, 2004), ακόμα και στην περίπτωση που εξετάζεται ο τρόπος διαχείρισης των βυθοκορημάτων, εάν πρόκειται να γίνει διάθεση ή επαναχρησιμοποίηση αυτών (Lager et al., 2005).

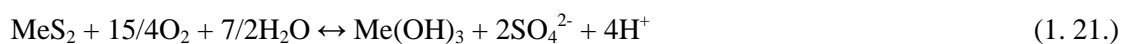
1.9.2. Επίδραση μεταβολών των οξειδοαναγωγικών συνθηκών στο ίζημα

Οι οξειδοαναγωγικές διεργασίες (π.χ. η οξείδωση οργανικού άνθρακα ή ανόργανων συστατικών (δότες ηλεκτρονίων) από μικροοργανισμούς) παίζουν ρόλο κλειδί στον σχηματισμό και στη διαλυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων. Η οξείδωση οδηγεί στην απώλεια ηλεκτρονίων από ένα στοιχείο και στον σχηματισμό οξειδίων. Οι συνθήκες που επικρατούν στο ίζημα ή σε κάποιο περιβαλλοντικό υλικό, (οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες), αποτελεί μία πολύ σημαντική παράμετρο που ελέγχει την κατανομή, την κινητικότητα και την τοξικότητα των στοιχείων (Ditoro et al., 1990, Borch et al., 2010). Η επίδραση των μεταβολών των οξειδοαναγωγικών συνθηκών στον τρόπο δέσμευσης των μετάλλων σε ιζήματα ή σε άλλα περιβαλλοντικά υλικά έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας σε αρκετές εργασίες (Kelderman and Osman, 2007, Larner et al., 2008, Zhuang et al., 1994, Buykx et al., 2000, Damikouka, 2009), εστιάζοντας κυρίως στην επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στην κινητικότητα των μετάλλων (Zehl and Einax, 2005, Carpuyns and Swennen, 2005). Επιπλέον έχει μελετηθεί σε συνδυασμό και με κάποια άλλη παράμετρο όπως με το pH σε ιζήματα (Buykx et al., 2000, Calmano et al., 1993, Gambrell et al., 1991, Carpuyns and Swennen, 2005), σε χώμα (Calmano et al., 1993, Chuan et al., 1996) και σε θερμοκίμια επεξεργασμένα απόβλητα (Forstner et al., 1991).

Οι μεταβολές των οξειδοαναγωγικών συνθηκών είναι πιθανόν να προκαλέσουν την αλλαγή σθένους οξείδωσης των μετάλλων. Υπό οξειδωτικές συνθήκες, τα μέταλλα όπως Cd, Zn, Pb, δεν αναμένεται να αλλάξουν σθένος οξείδωσης. Αυτό όμως δεν ισχύει στην περίπτωση των δισθενών σιδήρου και μαγγανίου διότι αναμένεται να οξειδωθούν προς το τρισθενές σίδηρο και, ίσως, με πιο αργό ρυθμό, προς το τετρασθενές μαγγάνιο αντίστοιχα. Έτσι, οξειδώνονται οι φάσεις του ιζήματος που δεσμεύουν τα μέταλλα και όχι τα μέταλλα (Einax and Nischwitz, 2001), οδηγώντας στην έκλυσή τους. Επίσης, για τον σίδηρο και το μαγγάνιο, παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου μειώνεται το διαθέσιμο κλάσμα τους, διότι η οξείδωση των περισσότερο διαλυτών δισθενών ιόντων του Fe^{2+} και Mn^{2+} , προς τις λιγότερο διαλυτές οξειδωμένες μορφές τους, Fe^{3+} και Mn^{4+} , μειώνει την κινητικότητά τους (Zehl and Einax, 2005). Συνεπώς τα στοιχεία που δεν επηρεάζονται άμεσα από τις οξειδοαναγωγικές μεταβολές, δηλαδή, δεν γίνεται αλλαγή του σθένους τους, μπορεί να επηρεάζονται έμμεσα, επειδή συνδέονται με συστατικά που επηρεάζονται από τις μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής, συστατικά όπως το φυσικό οργανικό υλικό, και με γεωχημικές φάσεις όπως τα (υδρο)οξείδια του σιδήρου, μαγγανίου και τον θειούχο σίδηρο (Borch et al., 2010).

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, η μεταβολή των οξειδοαναγωγικών συνθηκών επιδρά στο pH του ιζήματος. Κατά την αναγωγή, καταναλώνονται τα πρωτόνια ενώ κατά την οξείδωση πραγματοποιείται οξύνιση. Αυτές οι μεταβολές του pH επιδρούν στην κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων (Forstner, 2004, Du Laing et al., 2009) διότι τα πρωτόνια μειώνουν το αρνητικό επιφανειακό φορτίο του οργανικού υλικού, της αργίλου και των οξειδίων του σιδήρου.

Η οξείδωση και οι αερόβιες συνθήκες επηρεάζουν ιδιαίτερα τα ανοξικά ιζήματα διότι είναι πιθανόν να προκληθεί έκλυση μετάλλων λόγω οξείδωσης των θειούχων ενώσεων τους καθώς και των μονοσουλφιδίων του σιδήρου και έκλυσης των μετάλλων που είναι δεσμευμένα σε αυτά (Carpuyens and Swennen, 2005). Γενικά στα ανοξικά ιζήματα, τα AVS, φυσικά απαντώμενα συστατικά, θεωρείται ότι ελέγχουν τη διαθεσιμότητα και κινητικότητα των δισθενών μετάλλων (Ditoro et al., 1990, Forstner, 2004, Zhuang et al., 1994). Παρολαυτά, η δεσμευτική ικανότητα των ιζημάτων για τα μέταλλα π.χ. για το κάδμιο, μειώνεται κατά την οξείδωση ανοξικού ιζήματος, διότι ο αερισμός ανοξικού ιζήματος οδηγεί σε γρήγορη μείωση των AVS και αύξηση των διαλυτών μετάλλων (Zhuang et al., 1994), με αποτέλεσμα να αυξάνεται η κινητικότητα και η διαθεσιμότητα αυτών των μετάλλων (Zehl and Einax, 2005). Η σταδιακή αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής ανοξικών ιζημάτων (από -150 mV σε +200 mV), σε χρονικό διάστημα ενός μηνός, οδήγησε σε έκλυση των μετάλλων Cu, Zn και Pb σε ποσοστό που κυμαίνεται μεταξύ 7-37% και αποδόθηκε σε οξείδωση των θειούχων μετάλλων (Kelderman and Osman, 2007). Παράλληλα αποδομήθηκε το οργανικό υλικό (Calmano et al., 1993, Saeki et al., 1993) και αυξήθηκε η συγκέντρωση του ένυδρου σιδήρου, των οξειδίων του σιδήρου και μαγγανίου, όπου και αυτά αποτελούν σημαντικά συστατικά για τη δέσμευση των μετάλλων που εκλύονται από την οξείδωση των AVS (Zhuang et al., 1994). Η οξείδωση των σουλφιδίων των μετάλλων (MeS₂) απεικονίζεται με την παρακάτω γενική αντίδραση:



Όπως φαίνεται από την αντίδραση της οξείδωσης των σουλφιδίων, παράγονται υδρογονοκατιόντα τα οποία εκλύονται στο νερό των πόρων, κάτι που θα μπορούσε να επιφέρει μείωση του pH του ιζήματος και να προκαλέσει την απελευθέρωση των μετάλλων (Calmano et al., 1992, Kelderman and Osman, 2007). Παράλληλα, μπορεί να λάβει χώρα και μερική διαλυτοποίηση των ανθρακικών εξαιτίας της όξυνσης του αερισμένου ιζήματος (Buykx et al., 2000, Zehl and Einax, 2005).

Άλλες αντιδράσεις με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο που οδηγούν σε παραγωγή υδρογονοκατιόντων στα υδατικά συστήματα, και μπορεί να λάβουν χώρα κατά την έκθεση των βυθοκορημάτων και των ανοξικών ιζημάτων στην ατμόσφαιρα, απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1-7 Σημαντικές αντιδράσεις οξειδωσης που οδηγούν σε παραγωγή οξύτητας στα υδατικά συστήματα (Calmano et al., 1993)

Στοιχείο	Αντίδραση
Ανόργανο S	$H_2S + 2O_2 = SO_4^{2-} + 2H^+$ (1. 22.)
S	$S^{(0)} + 3/2O_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+$ (1. 23.)
S, Fe	$FeS + 9/4O_2 + 3/2H_2O = FeOOH + SO_4^{2-} + 2H^+$ (1. 24.)
S, Fe	$FeS_2 + 15/4O_2 + 5/2H_2O = FeOOH + 2SO_4^{2-} + 4H^+$ (1. 25.)
Fe	$Fe^{2+} + 1/4O_2 + 5/2H_2O = Fe(OH)_3 + 2H^+$ (1. 26.)
N	$NH_4^+ + 2O_2 = NO_3^- + H_2O + 2H^+$ (1. 27.)
N	$NO_x + 1/4(5-2x)O_2 = NO_3^- + H_2O + 2H^+$ (1. 28.)
Οργανικό N	$R-NH_2 + 2O_2 = R-OH + NO_3^- + 2H^+$ (1. 29.)
S	$R-SH + H_2O + O_2 = R-OH + SO_4^{2-} + 2H^+$ (1. 30.)

Επομένως, είναι σημαντικό να αποφεύγεται η οξείδωση του ιζήματος κατά τις εργασίες εκβάθυνσης και απομάκρυνσης ιζήματος από τον πυθμένα ποταμών, λιμνών ή λιμνιτών, ώστε να αποφευχθεί η έκλυση των μετάλλων που είναι δεσμευμένα στα βυθοκορήματα (Calmano et al., 1993). Ωστόσο, έχει εκτιμηθεί ότι η μικρής διάρκειας έκθεση στον αέρα βυθοκορήματος ρυπασμένο με μέταλλα, δεν προκαλεί σημαντικές αλλαγές στη συμπεριφορά των μετάλλων (Tack et al., 1996a). Αποτέλεσμα της οξείδωσης είναι συνήθως η έκλυση κυρίως του καδμίου και του ψευδαργύρου τα οποία χαρακτηρίζονται ως κινητικά (mobile) μέταλλα, και σε μικρότερο βαθμό του χαλκού και του μολύβδου (Calmano et al., 1993).

Επιπλέον, κατά την οξείδωση ανοξικών ιζημάτων παρατηρήθηκε ανακατανομή των μετάλλων. Εφαρμόζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων, το πρωτόκολλο BCR, και την απλή εκχύλιση με 1 M υδροχλωρικό οξύ, μελετήθηκαν οι φάσεις στις οποίες είναι δεσμευμένα τα μέταλλα, πριν και μετά την οξείδωση. Τα μέταλλα, κάδμιο, χαλκός, μολύβδος, ψευδάργυρος, που ήταν δεσμευμένα με τα θειούχα, υπέστησαν τις σημαντικότερες μεταβολές. Το κάδμιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και σε μικρότερο βαθμό ο μολύβδος, ανακατανεμήθηκαν στο κλάσμα που εκχυλίζεται με ασθενές οξύ (το πρώτο κλάσμα της BCR) και που θεωρείται περισσότερο διαθέσιμο σε σχέση με το κλάσμα των θειούχων (Lamer et al., 2008).

Σε σχετικά πειράματα οξείδωσης, έγινε προσομοίωση των διαδικασιών εναπόθεσης στην επιφάνεια του εδάφους ποσότητας ιζήματος που είχε προκύψει από εργασίες εκβάθυνσης. Υπήρξε συσχέτιση μεταξύ των εκλυόμενων μετάλλων, καδμίου και ψευδαργύρου, και των θειικών ιόντων η οποία αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης θειούχου καδμίου και ψευδαργύρου. Από περιβαλλοντικής απόψεως, το κάδμιο είναι το μέταλλο με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον διότι εκλύεται σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις στο νερό των πόρων, στο αιώρημα λόγω οξείδωσης, και σε αντίθεση με άλλα μέταλλα όπως για παράδειγμα τον ψευδάργυρο, το κάδμιο δεν απομακρύνεται από το αιώρημα με συγκαταβύθιση και/ή επαναπροσρόφηση σε υδροξείδια του σιδήρου (Carpuyens and Swennen, 2005).

Οι Calmano (Calmano et al., 1988a, Calmano et al., 1988b, Calmano et al., 1992) και οι Forstner et al. (Forstner et al., 1989) διερεύνησαν την επίδραση των μεταβολών του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής και της αλατότητας, στην κινητικότητα και μεταφορά των μετάλλων προς συστατικά του ιζήματος. Διαπιστώθηκε πόσο σημαντικός είναι ο ρόλος του οργανικού υλικού στη δέσμευση των μετάλλων και στη μεταφορά τους στο βιολογικό σύστημα, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του καδμίου και του χαλκού. Η οξείδωση ανοξικών ιζημάτων προκάλεσε την επανακινητοποίηση και την επαναπροσρόφηση των μετάλλων σε συστατικά του ιζήματος που βρίσκονταν σε υψηλές συγκεντρώσεις ακόμα και προς τα κυτταρικά τοιχώματα αλγών. Υπό ανοξικές συνθήκες η συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα ήταν χαμηλή, ενώ έπειτα από οξείδωση του αιωρήματος του ιζήματος, οι διαλυτές συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων ήταν σημαντικά υψηλότερες. Αυτού του είδους πληροφορίες είναι απαραίτητες στην πράξη, για την πρόβλεψη πιθανών επιπλοκών κατά τις εργασίες εκβάθυνσης σε ποτάμια, στις εκβολές ποταμιών, στα λιμάνια κ.α. όπου ανοξικό ίζημα επαναιωρείται ή καταβυθίζεται σε οξυγονωμένα νερά ή εναποτίθεται από περιοχές με γλυκό νερό σε νερά με μεγαλύτερη αλατότητα (Calmano et al., 1992).

Αξίζει να αναφερθεί ότι η αύξηση της κινητικότητας των μετάλλων δεν προκαλείται μόνο υπό οξειδωτικές συνθήκες αλλά μπορεί να προκληθεί και υπό αναγωγικές συνθήκες, όταν τα μέταλλα είναι δεσμευμένα στο αναγωγίμο κλάσμα, π.χ. σε οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου. Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για να μελετηθεί η κινητικότητα των μετάλλων σε ρυπασμένο χώμα εστιάζοντας κυρίως στην επίδραση του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής, διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των διαλυτών μετάλλων ήταν ελαφρώς υψηλότερες υπό ανοξικές συνθήκες σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις υπό οξικές συνθήκες (Chuan et al., 1996). Πιθανόν τα μέταλλα που μελετήθηκαν (Pb, Cd, Zn) ήταν κυρίως προσροφημένα σε υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου και υπό αναγωγικές συνθήκες να προκλήθηκε η διαλυτοποίησή τους.

Επίσης, λόγω έλλειψης οξυγόνου στο υδάτινο στρώμα κοντά στον πυθμένα, έχει παρατηρηθεί συσσώρευση σιδήρου και νικελίου στο ίζημα πιθανόν λόγω σχηματισμού θειούχων ενώσεων και οξειδίων σε ανοξικές και υποοξικές συνθήκες (Kang et al., 2009). Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπου η αναγωγή των θειικών σε ρυπασμένο χώμα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της κινητικότητας των μετάλλων -Cu, Pb, Cd- εξαιτίας του σχηματισμού κolloειδών σωματιδίων πλούσια σε θειούχα (Weber et al., 2009). Συνεπώς τα κolloειδή σωματίδια, δηλαδή τα πολύ μικρά σε μέγεθος σωματίδια (10^{-3} έως 10^{-6} mm), μπορούν να λειτουργήσουν ως φορείς μετάλλων αυξάνοντας την κινητικότητα των λιγότερο διαλυτών ρύπων.

Αν και το pH είναι η παράμετρος κλειδί, οι μεταβολές στο δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι δυνατό να ελέγξουν την κινητικότητα συγκεκριμένων μετάλλων. Επιπλέον, δεν θα πρέπει να αποκλείεται η αύξηση της κινητικότητας των μετάλλων λόγω οξείδωσης ακόμα και σε ιζήματα με σημαντική ρυθμιστική ικανότητα. Γενικά ισχύει ότι υπό οξειδωτικές συνθήκες είναι πολύ πιθανόν να προκληθεί κινητοποίηση και έκλυση μετάλλων στην υδάτινη στήλη. Παρολαυτά και στην περίπτωση των αναγωγικών συνθηκών είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί κινητοποίηση ορισμένων μετάλλων που είναι προσροφημένα σε οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου.

1.9.3. Επίδραση κινητικών μεταβολών

Οι κινητικές μεταβολές που μπορεί να πραγματοποιηθούν στην υπερκείμενη υδάτινη στήλη ή κοντά στη διεπιφάνεια της υδάτινης στήλης και του ιζήματος, όπως ο κυματισμός, η επαναιώρηση, η μεταγωγή (advection) οριζόντια ή κάθετη κίνηση των υδάτων της υπερκείμενης στήλης, η κίνηση λόγω της δραστηριότητας βενθικών οργανισμών, μπορεί να επηρεάσουν την κινητικότητα των ρύπων.

Η επίδραση και οι συνέπειες της επαναιώρησης ανοξικού ιζήματος έχουν μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές και συνδυάζονται με πειράματα όπου διερευνάται η επίδραση της έκθεσης ανοξικών ιζημάτων σε οξειδωτικές συνθήκες (Carpuyens and Swennen, 2005, Hirst and Aston, 1983), με οξυγονωμένο υπερκείμενο νερό (ή και θαλασσινό νερό) διότι τέτοιου είδους διαταραχές λαμβάνουν χώρα είτε κατά τις εργασίες εκβάθυνσης είτε λόγω ισχυρού κυματισμού είτε λόγω φυσικών φαινομένων π.χ. καταίγιδας ή λόγω εισόδου οξυγονωμένου θαλασσινού νερού κατά την αναμόχλευση του ιζήματος από τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών (bioturbation). Η δημιουργία οπών στα ιζήματα λόγω της δραστηριότητας των οργανισμών (burrowing), μπορεί να οδηγήσει στη διοχέτευση οξυγονωμένου νερού σε βαθύτερα στρώματα του ιζήματος (Lee et al., 2000), επηρεάζοντας με αυτόν τον τρόπο και το προφίλ των μετάλλων (Gavriil and Angelidis, 2006). Αποτέλεσμα αυτών των διεργασιών μπορεί να είναι η υψηλότερη συγκέντρωση των μετάλλων στο νερό των πόρων σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους στην υπερκείμενη υδάτινη στήλη με συνέπεια τη ροή διαλυτών μετάλλων λόγω διαφοράς δυναμικού (Presley et al., 1972).

Αν και γενικότερα υπάρχει η αντίληψη ότι τα AVS είναι πολύ ευαίσθητα στην οξείδωση και ότι μειώνεται η συγκέντρωσή τους στο ίζημα όταν προκαλείται επαναιώρηση του ιζήματος (Zhuang et al., 1994), από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν και μελετήθηκε η επίδραση της μικρής διάρκειας (24 h) επαναιώρησης και οξείδωσης στις θειούχες ενώσεις των μετάλλων Cd, Pb, Zn, σε ανοξικά ιζήματα, διαπιστώθηκε τελικά ότι δεν ήταν τόσο ευαίσθητα στην οξείδωση. Η προσομοίωση του φαινομένου της επαναιώρησης έγινε με ανάδευση ανοξικών ιζημάτων -προερχόμενα από εκβολές ποταμών- με συσκευή ανάδευσης roller mixer (Simpson et al., 2000). Το συμπέρασμα που προέκυψε ήταν ότι κατά τη μικρής διάρκειας επαναιώρηση, οι ενώσεις ZnS, PbS και CdS ήταν ανθεκτικές στην οξείδωση. Αλλά και σε άλλα πειράματα επαναιώρησης ανοξικών ιζημάτων (Carpuyens and Swennen, 2005) παρατηρήθηκε ότι ακόμα και με χαμηλή τιμή pH: 4, χρειάστηκαν περισσότερο από 24 ώρες για να ανιχνευθεί σημαντική έκλυση καδμίου. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι μετά από χρονικό διάστημα, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στην υπερκείμενη υδάτινη στήλη μειώθηκαν λόγω της επαναπροσρόφησης των μετάλλων σε άλλες γεωχημικές φάσεις.

Σε εργαστηριακά πειράματα για τον προσδιορισμό της έκτασης και του ρυθμού έκλυσης μετάλλων (Cu, Zn, Fe, Mn) στην υδάτινη στήλη υπό ελεγχόμενες συνθήκες επαναιώρησης και οξείδωσης ανοξικών ιζημάτων, τα αποτελέσματα έδειξαν γρήγορη αρχική απώλεια Fe και Mn από το ίζημα, αλλά όχι για τον Cu και τον Zn (Hirst and Aston, 1983). Τα διαλυτά μέταλλα επαναπροσροφήθηκαν στη σωματιδιακή φάση, ο Fe και το Mn με πιο αργό ρυθμό, ενώ ο Cu και ο Zn φάνηκαν να επαναπροσροφώνται άμεσα, μετά από το συμβάν της επαναιώρησης και οξείδωσης. Ο Cu και ο Zn δεν παρουσίασαν ευαισθησία στις μεταβολές

του pH και της συγκέντρωσης οξυγόνου, σε αντίθεση με τον Fe και το Mn (Hirst and Aston, 1983).

Κάτι άλλο που θα πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι ότι κατά την επαναιώρηση των αιωρούμενων σωματιδίων πραγματοποιούνται συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων και πιθανότατα να σχηματίζονται συσσωματώματα, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται το μέγεθος και η επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, καθώς αλλάζει το μέγεθος των σωματιδίων, να αλλάζουν και τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης-εκρόφησης, επηρεάζοντας την ποσότητα των μετάλλων που εκλύεται στην υδάτινη στήλη (Cantwell et al., 2002).

Μία ακόμα παραλλαγή των δοκιμών επαναιώρησης αποτέλεσε η εφαρμογή διαλυμάτων με υψηλή αλατότητα π.χ. διάλυμα 4500 mg/L CaCl₂ (Carruyns and Swennen, 2005) ώστε να γίνει προσομοίωση των συνθηκών αυξανόμενης αλατότητας που μπορεί να παρουσιαστούν στις εκβολές ποταμών.

Επιπλέον έχει μελετηθεί ο ρόλος της ενέργειας και της διάρκειας της επαναιώρησης στην έκλυση και ανακατανομή των μετάλλων σε γεωχημικές φάσεις, προερχόμενα από ανοξικά ιζήματα, χρησιμοποιώντας την πειραματική διάταξη- προσομοιωτής μεταφοράς σωματιδίων (particle entrainment simulator)- που θυμίζει αρκετά τη συσκευή Microcosm του Gust (Cantwell et al., 2002). Στην προκειμένη περίπτωση, το συμπέρασμα που προέκυψε ήταν ότι η εκλυόμενη ποσότητα του μετάλλου επηρεάστηκε περισσότερο από τη χημική και φυσική σύσταση του ιζήματος και λιγότερο από την εφαρμοζόμενη ενέργεια επαναιώρησης.

Καταλήγοντας, οι κινητικές μεταβολές μπορεί να επηρεάσουν την κινητικότητα και διαθεσιμότητα των ρύπων. Όταν λαμβάνουν χώρα φαινόμενα επαναιώρησης των σωματιδίων του ιζήματος, είναι πιθανόν να πραγματοποιηθεί επανακινητοποίηση των ρύπων που είναι δεσμευμένοι στα σωματίδια. Ωστόσο, η επανακινητοποίηση εξαρτάται από τον χρόνο παραμονής των σωματιδίων στην υδάτινη στήλη. Στα περισσότερα συστήματα, η επανακινητοποίηση των μετάλλων από τα αιωρούμενα σωματίδια των ιζημάτων είναι ασήμαντη λόγω των αργών ρυθμών αντίδρασης και της επαναπροσρόφησης των εκλυόμενων μετάλλων. Επομένως, για μικρής χρονικής διάρκειας μεταβολές που λαμβάνουν χώρα π.χ. κατά τις εργασίες εκβάθυνσης ενός υδάτινου αποδέκτη, αυτό που φαίνεται να παίζει σημαντικότερο ρόλο στην έκλυση των ρύπων είναι η σύσταση των ιζημάτων και οι εν δυνάμει θέσεις προσρόφησης στις γεωχημικές φάσεις του ιζήματος που θα συγκρατήσουν τους ρύπους και θα αποτρέψουν την έκλυσή τους στην υδάτινη στήλη.

1.9.4. Επίδραση συστατικών του ιζήματος και της υπερκείμενης υδάτινης στήλης

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, η ποσότητα των μετάλλων που συγκρατείται στα ιζήματα αλλά και εκλύεται από διάφορες διεργασίες (Dorronsoro et al., 2002) σχετίζεται με την παρουσία συγκεκριμένων συστατικών του ιζήματος που ευνοούν την προσρόφηση των μετάλλων σε αυτά. Τα πιο κοινά συστατικά είναι το ανθρακικό ασβέστιο, οι άργιλοι, το οργανικό υλικό και τα υδροξείδια σιδήρου, μαγγανίου και αλουμινίου. Στις

παρακάτω παραγράφους αναλύεται εκτενέστερα η επίδραση των συστατικών που εξετάστηκαν στην παρούσα έρευνα, εφαρμόζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων.

1.9.4.1. Επίδραση οργανικού υλικού

Τα οργανικά συστατικά απαντώνται σε σημαντικές ποσότητες στο ίζημα, παίζοντας σημαντικό ρόλο στη μετατροπή και στην κατανομή των μετάλλων.

Στα φυσικά νερά, το οργανικό υλικό αποτελείται κυρίως από χουμικά και φουλβικά οξέα. Οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης μεταξύ των μετάλλων και των οργανικών συμπλοκοποιών συστατικών επηρεάζουν την κλασματοποίηση των μετάλλων στο ίζημα, την κινητικότητα και τη διαθεσιμότητα του μετάλλου στο φυσικό υδάτινο περιβάλλον (Peng et al., 2009b).

Μεγάλο ποσοστό των μετάλλων προσροφάται στο οργανικό υλικό (Peng et al., 2009b), διότι το οργανικό υλικό του χώματος παρουσιάζει μεγάλη τάση να προσροφά μέταλλα σχηματίζοντας χηλικές ενώσεις. Η σταθερότητα των σχηματιζόμενων χηλικών ενώσεων μειώνεται ως εξής (Sahuquillo et al., 1998):



Σε άλλη εργασία έχει αναφερθεί ότι η πιθανή σειρά δέσμευσης των μετάλλων στο οργανικό υλικό είναι η εξής (Stone and Marsalek, 1996):



Από τη διαλυτότητα του οργανικού υλικού συνήθως προσδιορίζεται άμεσα και η κινητικότητα των μετάλλων (Peng et al., 2009b). Οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης των μεταλλικών ιόντων με αδιάλυτα οργανικά συστατικά πιθανόν να μειώσουν σημαντικά την κινητικότητά τους, ενώ ο σχηματισμός διαλυτών μεταλλικών ενώσεων με διαλυτά οργανικά συστατικά αυξάνει την κινητικότητα (Sekaly et al., 1999) και την εκχύλιση στοιχείων (Gardner et al., 2007).

Έτσι, όταν το οργανικό υλικό βρίσκεται στη μορφή κολλοειδούς υλικού συμβάλλει στη διατήρηση των μετάλλων στην υδάτινη στήλη. Όταν το κολλοειδές υλικό που είναι σε αιώρηση βρίσκεται σε σημαντικές συγκεντρώσεις στην υδάτινη στήλη, τότε διατηρεί τα μέταλλα που είναι ροφημένα πάνω σε αυτό στην υδάτινη στήλη (Cantwell et al., 2002). Καταλήγοντας, το οργανικό υλικό αποτελεί ένα πολύ σημαντικό προσροφητικό μέσο των μετάλλων. Όμως ανάλογα με τη μορφή του, είτε συγκρατεί τους ρύπους είτε ευνοεί την κινητικότητά τους.

1.9.4.2. Επίδραση ενώσεων του θείου

Η κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων μειώνεται σημαντικά με τον σχηματισμό αδιάλυτων θειούχων ενώσεών τους τα οποία καθιζάνουν υπό ανοξικές συνθήκες (Du Laing et al., 2009). Η σημασία των ενώσεων του θείου, έχει αναφερθεί στο υποκεφάλαιο 1.3.3.1. Σε

αυτή την παράγραφο γίνεται αναφορά κυρίως στον σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων των μετάλλων με τα θειούχα και στην προσροφητική συμβολή των θειικών ιόντων στη συγκράτηση των μετάλλων.

Υπό ανοξικές συνθήκες, σχηματίζονται τα θειούχα από την αναγωγή των θειικών όπως απεικονίζεται στην παρακάτω αντίδραση.



Στα θαλάσσια ιζήματα, πηγή των θειικών αποτελεί το θαλασσινό νερό, λόγω της υψηλής συγκέντρωσής του σε θειικά ή μπορεί τοπικά να ελευθερώνεται κατά την αποσύνθεση του οργανικού υλικού, που πιθανόν να περιέχει θειούχες ενώσεις. Η αναγωγή των θειικών πραγματοποιείται από θειο-αναγωγικά βακτήρια, σε χαμηλές τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής, και οδηγεί στον σχηματισμό στοιχειακού θείου και θειούχων. Ο σίδηρος είναι το κυρίαρχο μέταλλο που σχηματίζει αδιάλυτες ενώσεις με τα θειούχα. Και τα μέταλλα, Cu, Zn, Cd αναμένεται να εμφανίζονται ως CuS, ZnS, CdS, στα θαλάσσια ανοξικά ιζήματα (Du Laing et al., 2009).

Όσον αφορά την επίδραση των θειικών ιόντων σε πειράματα κλασματοποίησης των μετάλλων σε ρυπασμένο χώμα, εφαρμόζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων του τροποποιημένου πρωτόκολλου BCR, διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση των μετάλλων ενισχύθηκε από την παρουσία των θειικών ιόντων (Pinilla et al., 2005) και περιορίστηκε η κινητικότητα των εκλυόμενων μετάλλων.

1.9.4.3. Επίδραση ανθρακικών

Η παρουσία των ανθρακικών στο ίζημα και στο χώμα (π.χ. ασβεστούχα) αποτελεί σημαντικό ρυθμιστικό παράγοντα σε περίπτωση μείωσης της τιμής του pH (Du Laing et al., 2009). Η μείωση του pH ρυθμίζεται με τη διαλυτοποίηση του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση (van den Berg and Loch, 2000):



Εκτός όμως από τη ρυθμιστική ικανότητα των ανθρακικών, στο ανθρακικό ασβέστιο προσροφούνται και συγκρατούνται μέταλλα (π.χ. το κάδμιο) όπου η προσρόφηση εξαρτάται από το μέγεθος σωματιδίου του ανθρακικού ασβεστίου (McBride, 1980). Επιπλέον, τα ανθρακικά καταβυθίζουν τα μέταλλα που βρίσκονται στην υδάτινη στήλη (Du Laing et al., 2009).

Σημαντικό ρόλο στη συγκράτηση των μετάλλων στο ίζημα/χώμα παίζει το φαινόμενο της χημορρόφησης (chemisorption) των μετάλλων στο ανθρακικό ασβέστιο (McBride, 1980). Σε σχετικά πειράματα, αρχικά, κατά την προσθήκη Cd^{2+} σε διάλυμα με CaCO_3 , η χημορρόφηση του Cd^{2+} στο ανθρακικό ασβέστιο ήταν τάχιστα, όμως, καθώς άρχισε να καθιζάνει CdCO_3 γινόταν πιο αργή. Η τάση που παρουσιάζει το CaCO_3 για τα μεταλλικά ιόντα, φαίνεται να σχετίζεται με την ιοντική ακτίνα (ionic radius) καθώς τα δισθενή μέταλλα παρόμοιου

μεγέθους με το Ca^{2+} μπορούν να αντικαταστήσουν το Ca^{2+} , οπότε, αυξάνεται η πιθανότητα σχηματισμού ενώσεων τύπου $\text{Me}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{CO}_3$ (Lesven et al., 2010).

Τέλος, το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά την αερόβια αποσύνθεση του οργανικού υλικού, προκαλεί τη διαλυτοποίηση του ανθρακικού ασβεστίου στο χώμα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (van den Berg and Loch, 2000):



Γενικά η παρουσία των ανθρακικών στο ίζημα αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντα στις μεταβολές του pH. Όμως, ακόμα και κατά την αποσύνθεση του οργανικού υλικού, μπορεί να προκληθεί μείωση της τιμής του pH στο νερό των πόρων και ταχύτερη έκλυση των μετάλλων.

1.9.4.4. Επίδραση οξειδίων του σιδήρου και μαγγανίου

Τα (υδρο)οξείδια του σιδήρου και μαγγανίου αποτελούν σημαντικούς φορείς μετάλλων, για παράδειγμα των Cd, Zn, Ni, υπό οξειδωτικές συνθήκες (Du Laing et al., 2009). Η αναγωγή και διαλυτοποίηση των οξειδίων, όπως αναφέρεται στις παρακάτω δύο αντιδράσεις, επιφέρουν σημαντικές αλλαγές στην κινητικότητα των μετάλλων (Du Laing et al., 2009).



Ο τρόπος δέσμευσης των μεταλλικών ιόντων με τα καθιζάνοντα οξείδια του μαγγανίου και του σιδήρου διαφοροποιείται ανάλογα με τα σχηματιζόμενα οξείδια. Στις ανταλλάξιμες μορφές τα μέταλλα είναι χαλαρά προσροφημένα. Στην περίπτωση των άμορφων οξειδίων είναι μετριώς δεσμευμένα, ενώ στα κρυσταλλικά οξείδια του σιδήρου, βρίσκονται πιο ισχυρά δεσμευμένα. Κατά συνέπεια, τα κρυσταλλικά οξείδια θεωρούνται ότι είναι πιο ανθεκτικά από τα μη κρυσταλλικά οξείδια του σιδήρου και μαγγανίου. Ελέγχοντας το δυναμικό οξειδοαναγωγής, επιτυγχάνεται μερική ή ολική διαλυτοποίηση των οξειδίων (Pickering, 1986), διότι όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη παράγραφο που αφορούσε την επίδραση των μεταβολών του δυναμικού οξειδοαναγωγής στην έκλυση των μετάλλων, έχει παρατηρηθεί ότι υπό αναγωγικές συνθήκες ενοείται η μερική έκλυση μετάλλων προσροφημένων στα (υδρο)οξείδια σιδήρου και μαγγανίου.

1.9.4.5. Επίδραση αλατότητας και χλωριόντων

Με την αλατότητα μετράται η μάζα των διαλυτών αλάτων σε δεδομένη μάζα διαλύματος και αποτελεί μια αδιάστατη ιδιότητα των βιομηχανικών και φυσικών νερών (Greenberg A. E., 1992). Η αλατότητα της υδάτινης στήλης και του νερού των πόρων μπορεί να επηρεάσει τη δέσμευση των μετάλλων από τα χουμικά οξέα, την εκρόφηση των μετάλλων από τις φάσεις στις οποίες είναι προσροφημένα (Lores and Pennock, 1998, Du Laing et al., 2009), να

περιορίζει τη ρόφηση των μετάλλων π.χ. του καδμίου στα υδροξείδια του σιδήρου (Carruyens and Swennen, 2005), και επομένως να επηρεάσει τη διαθεσιμότητά τους, αυξάνοντας την κινητικότητά τους.

Η αύξηση της αλατότητας συντελεί στην εκρόφηση των μετάλλων αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο τη συγκέντρωση των μετάλλων στην υδάτινη στήλη. Επιπλέον, δεδομένου της σύστασης του θαλασσινού νερού, η αύξηση της αλατότητας σχετίζεται και με την αύξηση των συγκεντρώσεων κατιόντων όπως Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , τα οποία ανταγωνίζονται με τα μέταλλα για τις θέσεις ρόφησης (Du Laing et al., 2009). Συνεπώς, μέταλλα δεσμευμένα με οργανικά μόρια (π.χ. διαλυτό και σωματιδιακό οργανικό υλικό) εκτοπίζονται από κατιόντα που περιέχονται στο θαλασσινό νερό όπως Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} , ενώ παράλληλα οι ιοντικές μορφές των μετάλλων (Cu^{2+} , Cd^{2+}) σχηματίζουν ανόργανες ενώσεις με τα ανιόντα του θαλασσινού νερού π.χ. CuCl_2 , CdCl_2 , με αποτέλεσμα τα μέταλλα να γίνονται περισσότερο διαθέσιμα προς πρόσληψη (Lores and Pennock, 1998). Με αυτό τον τρόπο τα χλωριόντα (Cl^-) επηρεάζουν την κατανομή των μετάλλων, αυξάνοντας την κινητικότητα των μετάλλων λόγω σχηματισμού διαλυτών χλωριούχων ενώσεων (Kirkelund et al., 2010). Στον παρακάτω πίνακα, ενδεικτικά, αναγράφεται η διαλυτότητα στο νερό χλωριούχων ενώσεων των μετάλλων καθώς και άλλων ενώσεων των μετάλλων.

Πίνακας 1-8 Διαλυτότητα ενώσεων των μετάλλων στο νερό (Perry and Green, 1997)

Ενώσεις	Μοριακός τύπος	Διαλυτότητα g ουσίας σε 100g νερό (θερμοκρασία αναφοράς °C)
Χλωριούχο κάδμιο	CdCl_2	97,6 (0), 125,1 (10)
Θεικό κάδμιο	CdSO_4	76,5 (0), 76,6 (20)
Υδροξείδιο καδμίου	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	0,00026 (25)
Χλωριούχος χαλκός	CuCl_2	70,7 (0), 77,0 (20)
Θεικός χαλκός	CuSO_4	14,3 (0), 20,7 (20)
Θειούχος χαλκός	CuS	0,000033 (18)
Ανθρακικός μόλυβδος	PbCO_3	0,00011 (20)
Χλωριούχος μόλυβδος	PbCl_2	0,673 (0), 0,99 (20)
Θεικός μόλυβδος	PbSO_4	0,0028 (0), 0,0041 (20)
Χλωρικός ψευδάργυρος	ZnClO_3	145 (0)
Θεικός ψευδάργυρος	ZnSO_4	42 (0), 54,4 (20)

Η επίδραση της αλατότητας στην κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων που είναι δεσμευμένα σε ιζήματα, έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας από αρκετούς ερευνητές (Calmano et al., 1992, Forstner et al., 1989, Guevara-Riba et al., 2005, Gambrell et al., 1991, Carruyens and Swennen, 2005), και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι λαμβάνει χώρα σημαντική επανακινητοποίηση του καδμίου και των άλλων μετάλλων που προέρχονται από βυθοκορήματα, λόγω αύξησης της αλατότητας (Calmano et al., 1992).

Σε αρκετά πειράματα έχει φανεί ότι η παρουσία της αλατότητας και των χλωριόντων επηρεάζει σημαντικά την κινητικότητα των μετάλλων. Βέβαια δεν επηρεάζει όλα τα μέταλλα στον ίδιο βαθμό. Οι συγκεντρώσεις των διαλυτών Cd, Cr, Cu, έχουν βρεθεί ότι αυξάνονται με την αύξηση της αλατότητας, πιθανόν λόγω σχηματισμού χλωροενώσεων (chloro-complexation) ενώ στην περίπτωση των Ni, Pb, δεν επηρεάζει την κινητικότητά τους (Du Laing et al., 2009, Gambrell et al., 1991). Τα χλωριόντα λειτουργούν ως συμπλοκοποιοί παράγοντες κυρίως στην περίπτωση του καδμίου (Gommy et al., 1998) με αποτέλεσμα οι σχηματιζόμενες χλωροενώσεις να μειώνουν τη ρόφηση του καδμίου και να οδηγούν σε αυξημένη κινητικότητα του καδμίου (Paalman et al., 1994). Σε άλλα πειράματα προέκυψε διαφορετική επίδραση της κινητικότητας των μετάλλων λόγω της παρουσίας των χλωριόντων: στην περίπτωση του καδμίου ήταν μεγαλύτερη, στην περίπτωση του ψευδαργύρου την επηρέαζε σε μικρότερο βαθμό, ενώ στην περίπτωση του αρσενικού είχε μειωθεί (Carruyens and Swennen, 2004).

Σε άλλες περιπτώσεις όπου εξετάστηκε συνδυαστικά η επίδραση του pH και της αλατότητας, βρέθηκε ότι στις χαμηλότερες τιμές αλατότητας και pH (pH=6,5 και S=10), παρουσιάστηκε αυξημένη τοξικότητα των μετάλλων (Riba et al., 2004) πιθανόν, λόγω μεταβολών στους μηχανισμούς πρόσληψης των μετάλλων με τους οποίους είναι δεσμευμένα στα ιζήματα, καθώς και σε σημαντικές βιολογικές επιδράσεις, όπου σχετίστηκαν με το ελεύθερο ιόν Zn^{+2} (Riba et al., 2003).

Σε άλλη περίπτωση, η αλατότητα δεν φάνηκε να επηρεάζει την κινητικότητα των περισσότερων υπό εξέταση μετάλλων σε ρυπασμένο ίζημα που προέρχονταν από λιμάνι, εκτός από την περίπτωση του καδμίου και του ψευδαργύρου (που γενικώς χαρακτηρίζονται ως τα περισσότερο κινητικά μέταλλα), όπου παρατηρήθηκε αύξηση της κινητικότητάς τους εξαιτίας της παρουσίας χλωριόντων (Guevara-Riba et al., 2005).

Καταλήγοντας, η επίδραση της αλατότητας στην κινητικότητα και στη διαθεσιμότητα των μετάλλων που είναι δεσμευμένα σε ιζήματα είναι σημαντική και διαφοροποιείται από μέταλλο σε μέταλλο. Αύξηση της αλατότητας στην υδάτινη στήλη μπορεί να επιφέρει αύξηση της κινητικότητας των μετάλλων, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του καδμίου. Σε γενικές γραμμές, η μεταφορά και η επαναπροσρόφηση των μετάλλων εξαρτάται κυρίως από τη χημική μορφή του διαλυτού κινητοποιημένου μετάλλου (π.χ. εάν συνδέεται με ανόργανα ή οργανικά συστατικά ή βρίσκεται σε ιοντική μορφή) και από τις ιδιότητες της ειδικής επιφάνειας του υποστρώματος (Calmano et al., 1992).

1.9.4.6. Επίδραση ανταγωνισμού μεταξύ κατιόντων

Τα ιόντα ασβεστίου, και γενικότερα τα κατιόντα, ανταγωνίζονται τα μέταλλα για τις θέσεις προσρόφησης (Gundersen and Steinnes, 2003). Τα ιόντα μετάλλων τα οποία είναι χαλαρά δεσμευμένα στις επιφάνειες των σωματιδίων (π.χ. με ηλεκτροστατική έλξη) είναι δυνατό να εκτοπιστούν από αυξανόμενες συγκεντρώσεις σκληρότητας στο νερό, που αποτελείται από ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου (Pickering, 1986).

Σε πειράματα ρόφησης του καδμίου παρατηρήθηκε ότι χρησιμοποιώντας διάλυμα $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, η ρόφηση του καδμίου μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των Ca^{2+} , υποδεικνύοντας την ανταγωνιστική συμπεριφορά μεταξύ Ca^{2+} και Cd^{2+} για τις διάφορες θέσεις ρόφησης. Ο παρατηρούμενος ανταγωνισμός πιθανόν να οφείλεται στο ότι το κάδμιο και το ασβέστιο έχουν σχεδόν ίδια ιοντική ακτίνα (ionic radii) οπότε το κάδμιο αντικαθιστά άμεσα το ασβέστιο (McLean and Bledsoe, 1992). Αυτό βέβαια ισχύει για τα δισθενή μέταλλα που έχουν παρόμοιο μέγεθος με το κατιόν του ασβεστίου.

Τέλος σε πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα με διαφορετικούς ηλεκτρολύτες αλλά με παρόμοια ιοντική δύναμη, η ρόφηση του καδμίου μειώθηκε στα διαλύματα με την εξής σειρά: $\text{NaNO}_3 > \text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 >$ αραιωμένο θαλασσινό νερό. Η προσθήκη των ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} μειώνει τη ροφητική ικανότητα του αιωρούμενου υλικού για τα ιόντα του καδμίου, συμβάλλοντας στην κινητικότητα του καδμίου (Lions et al., 2007), ενώ για το διάλυμα NaNO_3 , διαπιστώθηκε ότι δεν υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ του Na^+ και του Cd^{2+} για τις θέσεις ρόφησης (Paalman et al., 1994).

1.9.4.7. Επίδραση συγκέντρωσης ανιόντων

Εκτός από την επίδραση των χλωριόντων, αξίζει να αναφερθεί και η επίδραση και άλλων ανιόντων εστιάζοντας κυρίως στα φωσφορικά, τα οποία ανιχνεύονται στα ιζήματα και στην υδάτινη στήλη. Υπάρχουν δύο ερμηνείες για την επίδραση των ανόργανων ανιόντων στην προσρόφηση των μετάλλων (Adriano et al., 2005):

- 1) τα ανόργανα ανιόντα δημιουργούν ενώσεις με τα μέταλλα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφησή τους στα σωματίδια του χώματος,
- 2) η ειδική προσρόφηση ανιόντων, είναι πολύ πιθανόν να αυξήσει το αρνητικό φορτίο των σωματιδίων του ιζήματος, με συνέπεια την αύξηση της προσρόφησης των κατιόντων των μετάλλων.

Τα ιόντα CO_3^{2-} και HCO_3^- , μπορεί να οδηγήσουν στον σχηματισμό ανθρακικών ή διτανθρακικών ενώσεων των μετάλλων (Gundersen and Steinnes, 2003), οι οποίες θα οδηγήσουν σε μεταβολή της κατανομής και της διαθεσιμότητας των μετάλλων.

Οι Goh και Lim σε πειράματά τους μελέτησαν την επίδραση των ανιόντων και της συγκέντρωσή τους στην κλασματοποίηση του αρσενικού και στον βαθμό που επηρεάζεται η κινητικότητά του (Goh and Lim, 2005). Τα ανιόντα τα οποία εξετάστηκαν ήταν τα εξής: τα φωσφορικά, τα ανθρακικά, τα θειικά και τα χλωριόντα. Η ικανότητα των ανιόντων να

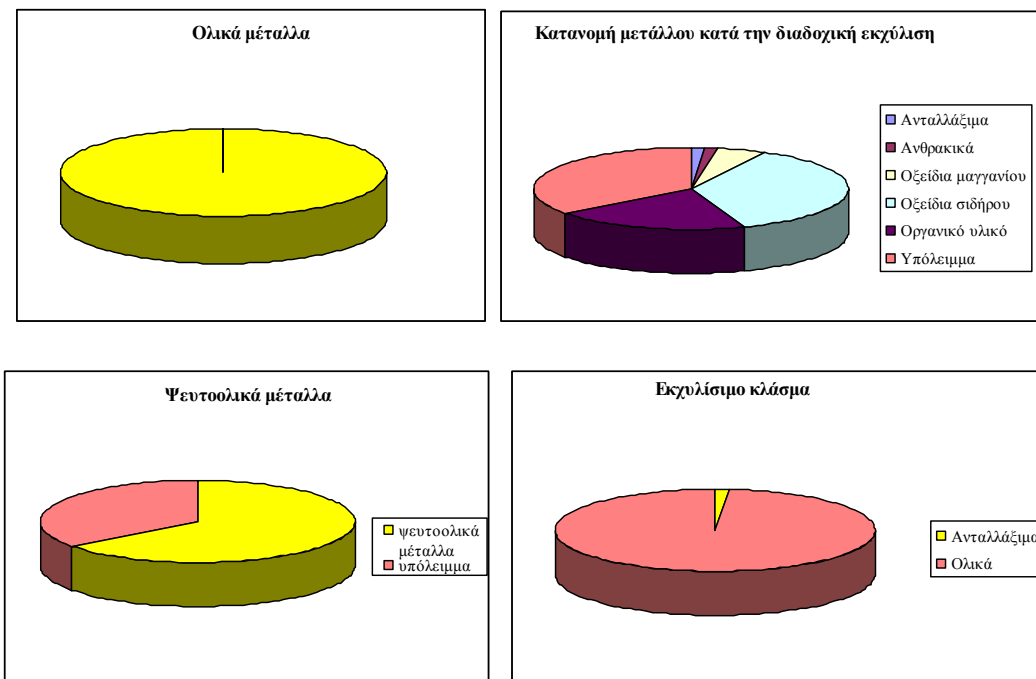
αυξάνουν την κινητικότητα του αρσενικού ακολούθησε την εξής σειρά: $\text{PO}_4^{3-} \gg \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \approx \text{Cl}^-$. Αύξηση της συγκέντρωσης των ανιόντων που εξετάστηκαν, δεν οδήγησε σε περαιτέρω αύξηση της κινητικότητας του αρσενικού εκτός από την περίπτωση των φωσφορικών. Αποτελέσματα άλλων μελετών (PantsarKallio and Manninen, 1997, Jackson and Miller, 2000) έχουν δείξει την έκταση της κινητικότητας του αρσενικού λόγω υψηλής συγκέντρωσης ανιόντων ή λόγω υψηλής αλατότητας. Σε όλα τα υπό εξέταση άλατα (Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl) τουλάχιστον το 80% του εκχυλίσμου από τα άλατα αρσενικού βρέθηκε να εκχυλίζεται μέσα σε 30 min.

Η επίδραση του φωσφόρου στην κινητικότητα και στη διαθεσιμότητα έχει μελετηθεί για το κάδμιο, τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο (Zwonitzer et al., 2003). Η προσθήκη φωσφόρου σε χώματα ρυπασμένα από μόλυβδο αποτελεί μέθοδο αντιμετώπισης των ρυπασμένων χωμάτων (Hettiarachchi et al., 2001). Εκτός του φωσφόρου, εξετάστηκε και η επίδραση της προσθήκης ανθρακικού ασβεστίου. Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων έδειξαν ότι μειώθηκε η βιοδιαθεσιμότητα του μολύβδου λόγω επεξεργασίας με KH_2PO_4 , διότι μειώθηκε το ανταλλάξιμο κλάσμα και αυξήθηκε το κλάσμα του μολύβδου που ήταν δεσμευμένο με το οργανικό υλικό, το οποίο θεωρείται ότι είναι λιγότερο βιοδιαθέσιμο. Ο μόλυβδος αντιδρώντας με το διάλυτο φώσφορο σχηματίζει αδιάλυτες ενώσεις με αποτέλεσμα να μειώνεται η πιθανότητα πρόσληψης μολύβδου από τους μικροοργανισμούς. Επιπλέον ο διαλυτός φώσφορος επηρέασε την κατανομή και τη διαθεσιμότητα του καδμίου και του ψευδαργύρου. Τέλος, όσον αφορά τα νιτρικά ιόντα, δεν αλληλεπιδρούν με τα μεταλλικά ιόντα και δεν σχηματίζονται σταθερές ενώσεις (Pickering, 1986).

1.10. Προσδιορισμός μετάλλων στο ιζημα

1.10.1. Εισαγωγή

Για να προσδιοριστεί και να εκτιμηθεί το περιεχόμενο των ιζημάτων σε μέταλλα, έχουν εφαρμοστεί διάφορες προσεγγίσεις, εκχυλιστικές διαδικασίες και διαδικασίες χώνευσης. Η συγκέντρωση των ολικών μετάλλων - όταν χρησιμοποιείται και υδροφθορικό οξύ για τη διαλυτοποίηση του ιζήματος- δεν αποτελεί δείκτης της κινητικότητας και βιοδιαθεσιμότητας των ρύπων. Όμως, επειδή το βιοδιαθέσιμο κλάσμα των μετάλλων στο νερό των πόρων και στο υπερκείμενο νερό ελέγχεται από τη συγκέντρωση του μετάλλου στο ιζημα και τα χαρακτηριστικά του ιζήματος, οπότε, η συγκέντρωση του μετάλλου στο ιζημα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη νομοθεσία ως μία εφικτή προσέγγιση για την πρόβλεψη της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων (Chapman et al., 1998). Οι πιο συχνά εφαρμοζόμενες απεικονίζονται στο Σχήμα 1-5.



Σχήμα 1-5 Διάφορες προσεγγίσεις για τον προσδιορισμό μετάλλων σε περιβαλλοντικά υλικά (Rao et al., 2008)

Η μέτρηση των ‘ψευτοολικών’ μετάλλων (pseudototal metals) με χώνευση του δείγματος με μείγμα *aqua regia*, αποτελεί μια καλύτερη προσέγγιση της μέγιστης δυνητικά διαλυτής ή κινητικής συγκέντρωσης των μετάλλων στο ιζήμα, εκλυόμενης μακροπρόθεσμα ή υπό ιδιαίτερες περιβαλλοντικές μεταβολές, χωρίς να περιλαμβάνονται τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα με τα πυριτικά. Παρολαυτά, δεν αντιπροσωπεύει το διαθέσιμο κλάσμα προς έναν οργανισμό οπότε δεν προσδιορίζει την τοξική δόση ούτε αντιπροσωπεύει τη σχετική δόση έκθεσης για τους οργανισμούς (Anderson et al., 2008).

Οι μέθοδοι των απλών επιλεκτικών εκχυλίσεων χρησιμοποιούνται για τη διαλυτοποίηση συγκεκριμένων φάσεων του ιζήματος, εκχυλίζοντας τα δεσμευμένα μέταλλα και εκτιμώντας την ποσότητα των ευκίνητων ή δυνητικά ευκίνητων φάσεων (Rao et al., 2008). Πρόκειται για δοκιμές που εφαρμόζονται ευρέως για να μελετηθεί η κινητικότητα των μετάλλων σε περιβαλλοντικά υλικά (απόβλητα, χώμα, υλικά κομποστοποίησης, ιζήματα) (Quevauviller et al., 1996), μιμούμενες διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες ή σημαντικές μεταβολές αυτών (Rauret, 1998). Επίσης, οι απλές δοκιμές εκχύλισης εφαρμόζονται ώστε να εκτιμηθεί ένας συγκεκριμένος μηχανισμός ελέγχου, όπως η εκρόφιση αυξάνοντας την αλατότητα ή η συμπλοκοποίηση χρησιμοποιώντας οργανικούς παράγοντες.

Στην περίπτωση των μεθόδων των διαδοχικών εκχυλίσεων, πραγματοποιείται κλασματοποίηση των μετάλλων του ιζήματος για την εκτίμηση του δυνητικά, λόγω μεταβολών των περιβαλλοντικών συνθηκών, διαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων (Rao et al., 2008).

Στις παρακάτω παραγράφους, αναπτύσσονται οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για τον χαρακτηρισμό των ιζημάτων, για την εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων, για την εκτίμηση της κινητικότητας καθώς και η δοκιμή τοξικότητας AVS-SEM. Πιο αναλυτικά, περιγράφονται εκτενέστερα οι μέθοδοι χώνευσης για τον προσδιορισμό των ολικών μετάλλων, διάφορες μέθοδοι απλών εκχυλίσεων για την εκτίμηση του βιοδιαθέσιμου και εκχυλίσιμου κλάσματος και παρατίθενται οι σημαντικότερες διαδικασίες μεθόδων των διαδοχικών εκχυλίσεων ώστε να προσδιοριστεί η κατανομή των μετάλλων στις διαφορετικές γεωχημικές φάσεις του ιζήματος. Τέλος, γίνεται αναφορά σε μεθόδους εκτίμησης τοξικότητας με έμφαση στη δοκιμή τοξικότητας AVS-SEM, καθώς και αναφορά στις συσκευές με τις οποίες μπορεί να εκτιμηθεί η διάβρωση και η κινητικότητα των ιζημάτων, δίνοντας μεγαλύτερη βαρύτητα στη συσκευή διάβρωσης Microcosm του καθηγητή Gust η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή.

1.10.2. Προσδιορισμός ολικής συγκέντρωσης μετάλλων στο ίζημα

Για τον προσδιορισμό της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων στο ίζημα απαιτείται αρχικά κατάλληλη χώνευση του ιζήματος ώστε να διαλυτοποιηθεί το ίζημα και να αποδεσμευθούν τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα στις διάφορες φάσεις του ιζήματος. Στις ακόλουθες παραγράφους γίνεται αναφορά στις πιο χαρακτηριστικές και συνήθεις μεθόδους χώνευσης των ιζημάτων. Μετά τη χώνευση, ακολουθεί το στάδιο του ποσοτικού προσδιορισμού των μετάλλων στο δείγμα που έχει υποστεί χώνευση με χρήση της συσκευής φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης. Στην παρούσα διατριβή γίνεται μικρή αναφορά στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης.

1.10.2.1. Στάδιο χώνευσης ιζημάτων

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ολικών μετάλλων πραγματοποιείται όταν χρειάζεται να προσδιοριστεί η έκταση της ρύπανσης σε μια περιοχή (Beck and Sneddon, 2000) και το ρυπαντικό φορτίο ενός περιβαλλοντικού υλικού. Για τον προσδιορισμό των ολικών μετάλλων με υγρή διαλυτοποίηση εφαρμόζονται ισχυρά οξέα όπως το νιτρικό οξύ, το υδροχλωρικό οξύ, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το υπερχλωρικό οξύ και το υδροφθορικό οξύ ή συνδυασμοί ισχυρών οξέων. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται ορισμένα παραδείγματα εφαρμογής κοινών οξέων όταν πραγματοποιείται υγρή διαλυτοποίηση. Η χώνευση με οξέα πολλές φορές συνοδεύεται από την εφαρμογή οξειδωτικών οξέων και εξωτερικής θέρμανσης ώστε να αποσυντεθεί το υπόστρωμα του δείγματος. Η επιλογή του οξέος ή του μείγματος οξέων που θα εφαρμοστεί εξαρτάται από το είδος του δείγματος που επιθυμείται να διαλυτοποιηθεί.

Πίνακας 1-9 Αντιδραστήρια που εφαρμόζονται στην υγρή διαλυτοποίηση (Dean, 2003)

Αντιδραστήριο	Σχόλια
Υδροχλωρικό οξύ (HCl)	Πρόκειται για ασθενές αναγωγικό παράγοντα που δεν χρησιμοποιείται για τη διάλυση του οργανικού υλικού. Χρήσιμο για ανθρακικά, φωσφορικά άλατα, για ορισμένα οξείδια και θειούχα. Τα περισσότερα μέταλλα σχηματίζουν διαλυτές χλωριούχες ενώσεις, με εξαίρεση τον Hg και τον Pb (Lo and Sakamoto, 2005).
Θειικό οξύ (H ₂ SO ₄)	Παρουσιάζει καλές οξειδωτικές ιδιότητες για ορυκτά, μέταλλα, κράματα, οξείδια και υδροξείδια. Συχνά χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το νιτρικό οξύ.
Νιτρικό οξύ (HNO ₃)	Οξειδώνει και 'επιτίθεται' σε δείγματα που δεν διαλυτοποιούνται από το υδροχλωρικό οξύ. Εκλύει μέταλλα σχηματίζοντας διαλυτά νιτρικά άλατα των μετάλλων. Χρήσιμο για τη διαλυτοποίηση μετάλλων, κραμάτων και βιολογικών υλικών. Αποτελεί το πιο κοινό οξύ που χρησιμοποιείται για την οξείδωση οργανικών υλικών. Μια απλοποιημένη αντίδραση μεταξύ του νιτρικού οξέος και του οργανικού υλικού δίνεται με την παρακάτω σχέση (Agazzi and Pirola, 2000): Org + HNO ₃ = MetalsNO ₃ + CO ₂ (gas) + NO _x (gas) + H ₂ O
Υπερχλωρικό οξύ (HClO ₄)	Αποτελεί έναν ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα για το οργανικό υλικό. Όμως θα πρέπει να εφαρμόζεται με προσοχή λόγω των βίαιων και εκρηκτικών αντιδράσεων.
Υδροφθορικό οξύ (HF)	Χρησιμοποιείται για τη χώνευση πυριτικών υλικών. Σχηματίζεται SiF ₆ ⁻² σε όξινο διάλυμα. Απαιτείται προσοχή κατά τη χρήση του. Δεν θα πρέπει να έρχεται σε επαφή με γυάλινα σκεύη. Δεν θα πρέπει να έρθει σε επαφή με το δέρμα. Σε αυτή τη περίπτωση εφαρμόζεται άμεσα ειδική κρέμα gluconate gel και ο αναλυτής θα πρέπει να μεταφερθεί στο νοσοκομείο.
Μείγμα οξέων <i>aqua regia</i> (ή βασιλικό ύδωρ)	Μείγμα HNO ₃ :HCl 1:3 (v/v). Σχηματίζει δραστικές ενώσεις, όπως το νιτροχλωροχλωρίδιο (NOCl) και το ατομικό χλώριο. Χρησιμοποιείται για μέταλλα, θειούχα, κράματα και άλλα ορυκτά.
Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H ₂ O ₂)	Χρησιμοποιείται κυρίως για τη διαλυτοποίηση του οργανικού υλικού (Couturas et al., 2000).

Στην προκειμένη περίπτωση θα γίνει αναφορά στις πιο χαρακτηριστικές και συνήθεις μεθόδους:

α) Χώνευση ιζημάτων με νιτρικό και υδροφθορικό οξύ

Κατά τον προσδιορισμό των ολικών μετάλλων εφαρμόζοντας νιτρικό και υδροφθορικό οξύ, περιλαμβάνονται και τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα με τα πυριτικά (τα πιο σταθερά κλάσματα). Το υδροφθορικό οξύ χρησιμοποιείται για τη διαλυτοποίηση των πυριτικών, ενώ γενικά η διαλυτοποίηση του οργανικού υλικού γίνεται με την εφαρμογή του νιτρικού οξέος (Ure et al., 1988).

Εξαιτίας της τοξικότητας, της επικινδυνότητας και της διαβρωτικότητας του υδροφθορικού οξέος, θα πρέπει να χρησιμοποιείται η μικρότερη δυνατή αλλά απαραίτητη ποσότητα. Η χρήση του υδροφθορικού οξέος δεν συνιστάται σε αναλύσεις ρουτίνας. Το υδροφθορικό οξύ δημιουργεί προβλήματα όταν χρησιμοποιούνται γυάλινα σκεύη ή μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στον πυρσό της ICP-MS ή στην ατομική απορρόφηση (AAS). Αυτά τα

προβλήματα μπορεί να αντιμετωπιστούν χρησιμοποιώντας μικρότερο όγκο υδροφθορικού οξέος, προσθέτοντας κορεσμένο διάλυμα βορικού οξέος μετά το στάδιο χώνευσης με το υδροφθορικό οξύ ώστε να απομακρυνθεί η πλεονάζουσα ποσότητα του υδροφθορικού οξέος, και με αραίωση του δείγματος πριν την ανάλυση (Nemati et al., 2010).

β) Χώνευση ιζημάτων με μείγμα aqua-regia

Στην προκειμένη περίπτωση προσδιορίζονται τα μέταλλα που χαρακτηρίζονται ως 'ψευτοολικά' και δεν περιλαμβάνονται τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα με τα πυριτικά. Τα 'ψευτοολικά' προσδιορίζονται μετά από χώνευση του δείγματος με μείγμα ισχυρών οξέων, το *aqua-regia*. Το *aqua-regia* αποτελείται από πυκνό υδροχλωρικό και πυκνό νιτρικό οξύ με αναλογία 3:1. Ο προσδιορισμός των μετάλλων με *aqua-regia* χρησιμοποιείται για να εκτιμηθεί το μέγιστο περιεχόμενο των δυνητικά ευκίνητων μετάλλων, το οποίο χαρακτηρίζεται και ως περιβαλλοντικά διαθέσιμο (Smith et al., 2011) και στην περίπτωση των περιβαλλοντικών ρύπων αποτελεί μέτρο του μέγιστου δυνητικού κινδύνου που μπορεί να παρουσιαστεί μακροπρόθεσμα ή υπό ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες (Rao et al., 2008).

γ) Χώνευση ιζημάτων υποβοηθούμενη από μικροκύματα

Η χώνευση των ιζημάτων μπορεί να γίνει είτε με συμβατικά μέσα, π.χ. χρησιμοποιώντας θερμαινόμενες πλάκες, αμμόλουτρα, ανοικτές συσκευές χώνευσης (θερμαινόμενα blocks) αλλά μπορεί να υποβοηθηθεί με την εφαρμογή μικροκυμάτων (Sandroni and Smith, 2002, Zhou et al., 1995, Sastre et al., 2002). Σε αρκετές δημοσιεύσεις (Nemati et al., 2010, Sastre et al., 2002, Tam and Yao, 1999, Mester et al., 1999, Tuzen et al., 2004) γίνεται σύγκριση της χώνευσης σε ανοικτό σύστημα με τη χώνευση υποβοηθούμενη από μικροκύματα σε διάφορα περιβαλλοντικά υλικά (π.χ. ίζημα, ιπτάμενη τέφρα, προϊόν κομποστοποίησης). Γενικά διαπιστώνεται ότι υπάρχει συμφωνία αποτελεσμάτων μεταξύ των δύο μεθόδων, όμως με την εφαρμογή των μικροκυμάτων επιτυγχάνεται καλύτερη ανάκτηση, οπότε καταλήγουν ότι εάν υπάρχει η δυνατότητα, προτιμάται η χώνευση των ιζημάτων υποβοηθούμενη από μικροκύματα. Έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι για χώνευση με μικροκύματα που μπορούν να εφαρμοστούν σε διάφορα περιβαλλοντικά υλικά π.χ. από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), όπου η μέθοδος 3051A (USEPA, 1995) αφορά τη χώνευση ιζημάτων, λάσπης και χώματος με φούρνο μικροκυμάτων και προτείνεται η εφαρμογή νιτρικού οξέος ή συνδυασμός νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος, ενώ η μέθοδος 3052 (USEPA, 1996) αφορά τη χώνευση πυριτικών υλικών και χρησιμοποιείται νιτρικό και υδροφθορικό οξύ. Οι μέθοδοι διαφοροποιούνται ως προς τους χημικούς παράγοντες και τις λειτουργικές συνθήκες που προτείνονται.

Η εφαρμογή της χώνευσης με μικροκύματα, σε σχέση με τον συμβατικό τρόπο χώνευσης, παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα (Agazzi and Pirola, 2000):

- Η θέρμανση με τα μικροκύματα διαρκεί μικρότερο χρονικό διάστημα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης (Dean, 2003) μειώνοντας σημαντικά τον χρόνο ανάλυσης. Η διαφορά στη διάρκεια της χώνευσης μεταξύ μικροκυμάτων και συμβατικών μεθόδων οφείλεται στον διαφορετικό μηχανισμό μεταφοράς θερμότητας που εφαρμόζεται. Το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται κλειστά δοχεία καθιστά δυνατή την επίτευξη υψηλότερων

θερμοκρασιών μέσω αυξανόμενης πίεσης, κάτι που είναι πολύ σημαντικό για δείγματα που διαλυτοποιούνται δύσκολα.

- Μειώνεται σημαντικά ο όγκος του εφαρμοζόμενου διαλύτη και δείγματος.
- Η χώνευση των δειγμάτων πραγματοποιείται υπό ασφαλείς και ελεγχόμενες συνθήκες, μειώνοντας σημαντικά τον όγκο των παραγόμενων αποβλήτων.
- Η χώνευση με μικροκύματα πραγματοποιείται υπό ελεγχόμενες συνθήκες, οπότε και τα αποτελέσματα είναι περισσότερο επαναλήψιμα σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους (Zhou et al., 1995, Sandroni and Smith, 2002).
- Μειώνεται σημαντικά η απώλεια πτητικών στοιχείων και μετάλλων του δείγματος κατά την εκτέλεση της χώνευσης (Dean, 2003).

Για όλους τους παραπάνω λόγους, για τη χώνευση των ιζημάτων, από πολλούς ερευνητές προτιμάται η εφαρμογή των μικροκυμάτων (Sandroni and Smith, 2002, Tuzen et al., 2004, Smith and Arsenault, 1996).

Σε αρκετά άρθρα, συγκρίνονται διάφορες τεχνικές χώνευσης για τον προσδιορισμό των ολικών μετάλλων σε ιζήματα (Trimm et al., 1998, Tam and Yao, 1999, Bettinelli et al., 2000) αλλά και σε άλλα περιβαλλοντικά υλικά π.χ. αεροζόλ (Karanasiou et al., 2005) ή σε ιπτάμενη τέφρα (Mester et al., 1999)

Από αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει φανεί ότι η προσθήκη του υδροφθορικού οξέος επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της χώνευσης με μικροκύματα και ελήφθησαν καλά αποτελέσματα είτε με την προσθήκη 1 ή 2 ή 3 mL. Όμως, επειδή η προσθήκη του υδροφθορικού οξέος δημιουργεί προβλήματα στην ενόργανη ανάλυση αλλά και κατά την προετοιμασία του δείγματος λόγω της διάβρωσης που επιφέρει στα γυάλινα σκεύη, εάν απαιτείται η χρήση του, η ποσότητα του 1 mL είναι ικανοποιητική (Zhou et al., 1995).

Στην περίπτωση χώνευσης με μικροκύματα πιστοποιημένου δείγματος αναφοράς θαλάσσιου ιζήματος PACS-1, συγκρίνοντας τους εξής συνδυασμούς οξέων, (α) νιτρικό οξύ, (β) νιτρικό και υδροφθορικό οξύ, και (γ) νιτρικό, υδροφθορικό και υδροχλωρικό οξύ, το μείγμα νιτρικού οξέος και υδροφθορικού οξέος παρείχε τα καλύτερα αποτελέσματα (Sandroni and Smith, 2002).

Σε άλλα όμως πειράματα όπου έγινε σύγκριση των τεχνικών χώνευσης (α) μόνο με νιτρικό οξύ και (β) με μείγμα νιτρικού και υδροφθορικού οξέος, σε θαλάσσια ιζήματα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στα αποτελέσματα που προκύπτουν εφαρμόζοντας υδροφθορικό οξύ, εκτός από την περίπτωση του νικελίου (Trimm et al., 1998).

Τέλος, σε αντίστοιχα πειράματα, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των αναλύσεων που προέκυψαν από τη χώνευση με μικροκύματα πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (Lo and Sakamoto, 2005) με (α) μείγμα νιτρικού οξέος- υδροφθορικού οξέος, και (β) με μείγμα *aqua regia*-υδροφθορικό οξύ, προέκυψε ότι το μείγμα νιτρικού οξέος- υδροφθορικού οξέος ήταν περισσότερο αποτελεσματικό για τα περισσότερα μέταλλα.

Επομένως, στην παρούσα διδακτορική διατριβή, επειδή ήταν επιθυμητή η εκτίμηση του επιπέδου ρύπανσης στα ιζήματα, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ολικών μετάλλων έγινε με χώνευση υποβοηθούμενη από μικροκύματα εφαρμόζοντας νιτρικό και υδροφθορικό οξύ.

1.10.2.2. Μέθοδος προσδιορισμού συγκέντρωσης μετάλλων

1.10.2.2.1. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS)

Η ατομική φασματοσκοπία (atomic spectroscopy) περιλαμβάνει τις εξής τεχνικές:

- την ατομοποίηση του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ατόμων με μέτρηση της απορρόφησης (atomic absorption),
- την ατομική εκπομπή (atomic emission),
- τον ατομικό φθορισμό (atomic fluorescence).

Στην προκειμένη περίπτωση θα γίνει αναφορά μόνο στην ατομική απορρόφηση διότι είναι η τεχνική που εφαρμόστηκε στην παρούσα διατριβή.

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό ιόντων των μετάλλων σε χαρακτηριστικό μήκος κύματος του κάθε στοιχείου, χρησιμοποιώντας την ικανότητα του ατόμου να απορροφά ενέργεια σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Το κάθε στοιχείο έχει το δικό του χαρακτηριστικό φάσμα. Καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων στη διαδρομή του φωτός, αυξάνεται και η απορροφούμενη ακτινοβολία από τα άτομα. Συνεπώς, από την ακτινοβολία που απορροφάται γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων προς μέτρηση.

1.10.2.2.2. Μέθοδοι ατομοποίησης

Η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης περιλαμβάνει συνήθως τις εξής τεχνικές:

- * Ατομοποίηση με φλόγα
- * Ηλεκτροθερμική ατομοποίηση με φούρνο γραφίτη
- * Σύστημα σχηματισμού υδριδίων

Η ατομοποίηση με φλόγα αποτελεί την κατάλληλη τεχνική στην περίπτωση δειγμάτων με υψηλή συγκέντρωση μετάλλων, ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ο φούρνος γραφίτη αποτελεί καλύτερη επιλογή. Το σύστημα με φούρνο γραφίτη προσφέρει μεγαλύτερη ευαισθησία και όριο ανίχνευσης 100 με 1000 φορές καλύτερο από την τεχνική με φλόγα. Το σύστημα σχηματισμού υδριδίων χρησιμοποιείται όταν επιδιώκεται ποσοτικός προσδιορισμός, με μεγαλύτερη ευαισθησία, σε μια κατηγορία μετάλλων που σχηματίζουν υδρίδια όπως του Hg, As, Se, Sb, Te, Bi, Sn κ.α. (Perkin Elmer, 1984). Στον παρακάτω πίνακα γίνεται σύγκριση

των ορίων ανίχνευσης μετάλλων που σχηματίζουν υδρίδια, μεταξύ των τεχνικών με φούρνο γραφίτη και με το σύστημα σχηματισμού υδριδίων, όπου φαίνεται ότι με το σύστημα υδριδίων επιτυγχάνονται χαμηλότερα όριο ανίχνευσης σε σχέση με την τεχνική του φούρνου γραφίτη.

Πίνακας 1-10 Σύγκριση ορίων ανίχνευσης μεταξύ των τεχνικών με φούρνο γραφίτη και με το σύστημα σχηματισμού υδριδίων (Perkin Elmer, 1984)

Στοιχείο	Φούρνο γραφίτη (µg/L) ¹	Τεχνική με υδρίδια (µg/L) ²
As	0,2	0,01
Bi	0,1	0,02
Sb	0,15	0,02
Se	0,5	0,01
Sn	0,15	0,02
Te	0,1	0,02

¹ 100 µl διαλύματος, ² 50 mL διαλύματος

Συνεπώς, η τεχνική με το σύστημα υδριδίων προτιμάται για τον προσδιορισμό πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων συγκεκριμένων μετάλλων αλλά και στην περίπτωση δειγμάτων με υψηλές συγκεντρώσεις άλλων συστατικών ώστε να αποφεύγονται οι παρεμβολές κατά την ανάλυση.

1.10.2.2.3. Οργανολογία

Το φασματοφωτόμετρο μετρά σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Για να επιτευχθεί μέτρηση θα πρέπει να υπάρχει μία πηγή ακτινοβολίας, ένας μονοχρωμάτορας (monochromator) και ένας ανιχνευτής (detector). Ως πηγή ακτινοβολίας για την παραγωγή φασματικών γραμμών χρησιμοποιούνται οι κοίλες καθοδικές λυχνίες (HCL) και οι λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (EDL) (Beck and Sneddon, 2000) διαφορετικές για κάθε μέταλλο. Όταν η ακτινοβολία διέρχεται από την περιοχή του δείγματος, απορροφάται από το ατομοποιημένο πλέον δείγμα. Επειδή μία καθοδική λυχνία εκπέμπει ένα φάσμα από σύνθετες γραμμές για κάθε στοιχείο, η απαιτούμενη φασματική γραμμή απομονώνεται με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτορα μικρού πλάτους ζώνης (Οξένκιουν-Πετροπούλου, 1997). Ο μονοχρωμάτορας απομονώνει τις συγκεκριμένες γραμμές στα συγκεκριμένα μήκη κύματος που ενδιαφέρουν. Το άνοιγμα των παραθύρων του μονοχρωμάτορα καθορίζεται αυτόματα από πρόγραμμα του υπολογιστή.

1.10.2.2.3.1. Ατομοποίηση με φλόγα

Οι ατομοποιητές φλόγας χρησιμοποιούνται για την ανάλυση δειγμάτων σε υγρή κατάσταση. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την τεχνική της ατομοποίησης με φλόγα είναι: η νεφελοποίηση του δείγματος, η εξάτμιση του δείγματος, η ατομοποίηση του δείγματος, η θερμική διέγερση ατόμων και ο ιονισμός.

Το υγρό δείγμα αναρροφάται από ειδικό σύστημα νεφελοποιητή και εξέρχεται υπό μορφή σταγονιδίων, προωθούμενο από το οξειδωτικό αέριο, που συνήθως είναι αέρας. Πριν την εισαγωγή του δείγματος στη φλόγα, το σχηματιζόμενο νέφος διέρχεται από έναν μετατροπέα ο οποίος το διασπά σε ακόμη μικρότερα σταγονίδια. Μόνο τα μικρά σταγονίδια κατευθύνονται στη φλόγα, ενώ τα μεγαλύτερα συλλέγονται και απομακρύνονται σε κατάλληλο σύστημα αποχέτευσης. Ο ρόλος της φλόγας είναι να μετατρέψει το προς μέτρηση στοιχείο στην ατομική του μορφή. Έτσι κατά την καύση, το δείγμα ατομοποιείται απορροφώντας ακτινοβολία. Η απορρόφηση αυξάνεται όσο επιμηκύνεται η φωτεινή διαδρομή διαμέσου του δείγματος, χρησιμοποιώντας έναν λύχνο με μεγαλύτερη σχισμή. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται ενδεικτικά οι θερμοκρασίες διάφορων τύπων φλόγας που έχουν χρησιμοποιηθεί στην ατομική απορρόφηση (Beaty and Kerber, 1993).

Πίνακας 1-11 Θερμοκρασία φλόγας διαφόρων μειγμάτων αερίων

Οξειδωτικό αέριο - Αέριο καύσης	Θερμοκρασία (°C)
Αέρας - Μεθάνιο	1850-1900
Αέρας - Φυσικό αέριο	1700-1900
Αέρας - Υδρογόνο	2000-2050
Αέρας - Ασετυλίνη	2125-2400
Πρωτοξείδιο του αζώτου (N ₂ O)- Ασετυλίνη	2600-2800

Οι ευρέως χρησιμοποιούμενοι τύποι μειγμάτων είναι αέρας - ασετυλίνη (αέρας - C₂H₂) και πρωτοξείδιο του αζώτου - ασετυλίνη (N₂O-C₂H₂). Η φλόγα με αέρα - ασετυλίνη έχει σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και χρησιμοποιείται για τα στοιχεία εκείνα που δεν παράγουν σταθερά οξείδια. Η φλόγα (N₂O-C₂H₂) είναι πιο θερμή και χρησιμοποιείται για στοιχεία που παράγουν σταθερά οξείδια (π.χ. SiO₂, TiO₂ και Cr₂O₃). Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για πολλά άλλα στοιχεία δίνοντας καλύτερα όρια ανίχνευσης με πολύ λιγότερες χημικές παρεμποδίσεις με την προϋπόθεση ότι δεν προκαλείται ιονισμός.

1.10.2.3.2. Ηλεκτροθερμική ατομοποίηση με φούρνο γραφίτη

Στην ηλεκτροθερμική ατομοποίηση χρησιμοποιείται φούρνος γραφίτης τοποθετημένος κατά μήκος της διαδρομής της δέσμης φωτός. Αποτελείται από ένα σωλήνα γραφίτη με εσωτερική διάμετρο μερικών mm. Συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος τοποθετείται στο κέντρο του φούρνου. Στην τεχνική AAS με φούρνο γραφίτη ο όγκος του υγρού δείγματος που χρησιμοποιείται είναι 20-100 μl, και στην περίπτωση των στερεών δειγμάτων η μάζα είναι 1-5 mg. Ο σωλήνας του φούρνου θερμαίνεται με τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου του γραφίτη, γι' αυτό και η μέθοδος ονομάζεται ηλεκτροθερμική ατομοποίηση. Ο φούρνος θερμαίνεται βάσει προκαθορισμένου θερμοκρασιακού προγράμματος, έως ότου τα στοιχεία προς ανάλυση (τα μέταλλα) να διασπαστούν σε άτομα και να λάβει χώρα ατομική

απορρόφηση. Διαφορετικά μέταλλα και δείγματα απαιτούν και διαφορετικό πρόγραμμα θέρμανσης.

Επιπλέον, οι φούρνοι μπορούν να δεχτούν στο εσωτερικό τους μια μικρή πλατφόρμα γραφίτη (*L'von Platform*) πάνω στην οποία τοποθετείται το δείγμα ώστε να αποφεύγεται η απευθείας θέρμανση του δείγματος από τη θερμότητα των τοιχωμάτων του φούρνου. Με την εφαρμογή πλατφόρμας γραφίτη (*L'von Platform*) επιτυγχάνεται υψηλότερη και ομοιόμορφη θερμοκρασία και περιορίζονται οι φυσικές και χημικές παρεμποδίσεις του υποστρώματος του δείγματος.

Τα στάδια ατομοποίησης με την ηλεκτροθερμική μέθοδο ατομοποίησης είναι:

1. Ξήρανση του δείγματος: συνήθως για υδατικά διαλύματα πραγματοποιείται θέρμανση του φούρνου στους 100-120 °C για λιγότερο από ένα λεπτό ώστε να εξατμισθεί ο διαλύτης. Σε αυτό το στάδιο γίνεται απομάκρυνση του διαλύτη με θέρμανση σε θερμοκρασία λίγο υψηλότερη από το σημείο ζέσεως του διαλύτη.

2. Πυρόλυση ανόργανου και οργανικού υποστρώματος ώστε τα στοιχεία προς ανάλυση να είναι απαλλαγμένα από το υπόστρωμα. Σε αυτό το στάδιο η θερμοκρασία που εφαρμόζεται θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο υψηλή ώστε να πτητικοποιηθούν τα συστατικά του υποστρώματος αλλά χαμηλότερη από τη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να προκληθεί απώλεια του προς ανάλυση στοιχείου. Με αυτόν τον τρόπο εξατμίζονται μερικοί από τους παρεμποδιστές υποστρώματος χωρίς να υπάρχει απώλεια του στοιχείου προς ανάλυση. Το προς ανάλυση στοιχείο θα πρέπει να βρίσκεται σε σταθερή χημική μορφή (κατά τη θέρμανση) ώστε να μην υπάρχουν απώλειες.

3. Ατομοποίηση: σε αυτό το στάδιο σχηματίζεται το νέφος ατόμων του στοιχείου προς ανάλυση. Η θερμοκρασία που επιτυγχάνεται είναι πάρα πολύ υψηλή και η αύξησή της θα πρέπει να γίνεται γρήγορα. Σε αυτό το στάδιο διακόπτεται η ροή του αδρανούς αερίου στο εσωτερικό του φούρνου ώστε να αυξηθεί ο χρόνος παραμονής του ατομοποιημένου στοιχείου στον φούρνο. Πολύ υψηλή θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσει μείωση του χρόνου παραμονής του στοιχείου και μείωση της ευαισθησίας (Beaty and Kerber, 1993).

4. Καθαρισμός του φούρνου γραφίτη: σε αυτό το στάδιο, ο φούρνος γραφίτη θερμαίνεται σε θερμοκρασία υψηλότερη από τη θερμοκρασία ατομοποίησης ώστε να απομακρυνθούν υπολείμματα που μπορεί να έχουν παραμείνει στο εσωτερικό του φούρνου.

Ο φούρνος γραφίτη, κατά τη διάρκεια της θέρμανσής του, βρίσκεται σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (ήλιο ή αργό) ώστε να προστατευθεί από την οξειδωτική δράση του αέρα (Beaty and Kerber, 1993). Επιπλέον, εισέρχεται εσωτερικά του φούρνου αδρανές αέριο ώστε να απομακρύνονται συστατικά του υποστρώματος που εξαχνώνονται κατά τη θερμική διάσπαση του δείγματος. Η ψύξη του φούρνου γραφίτη γίνεται με χρήση νερού ψύξης. Ο φούρνος γραφίτη επιτρέπει στα υλικά του δείγματος μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στο φωτεινό θάλαμο σε σχέση με τη φλόγα.

Η ηλεκτροθερμική ατομοποίηση με φούρνο γραφίτη είναι πολύ χρήσιμη όταν το μέγεθος του δείγματος είναι πολύ περιορισμένο, όταν επιδιώκεται χαμηλότερο όριο ανίχνευσης ή όταν χρειάζονται και τα δύο.

1.10.2.2.3.3. Σύστημα σχηματισμού υδριδίων

Είναι πολύ σημαντικός ο προσδιορισμός χαμηλών συγκεντρώσεων υδραργύρου και ενός αριθμού στοιχείων που σχηματίζουν μεταλλικά υδρίδια. Για την επίτευξη μεγαλύτερης ευαισθησίας κατά τον προσδιορισμό του υδραργύρου και των στοιχείων που σχηματίζουν πτητικά υδρίδια όπως το As, Se, Sb, Te, Bi, Sn, εφαρμόζεται η τεχνική του σχηματισμού υδριδίων η οποία συνδυάζεται με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης.

Οι ιδιότητες του υδραργύρου έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη της τεχνικής κρύου ατμού- Cold Vapor- η οποία χρησιμοποιείται περισσότερο από κάθε άλλη για τον ποσοτικό προσδιορισμό του υδραργύρου. Ανάλογα με το δείγμα, το δείγμα προεπεξεργάζεται ώστε ο υδράργυρος να βρίσκεται στην ιοντική του μορφή σε όξινο διάλυμα.

Το ιόν υδραργύρου αντιδρά με το αναγωγικό μέσο, το βορουδρίδιο του νατρίου (NaBH_4) ή τον χλωριούχο κασσίτερο (SnCl_2), ώστε να αναχθεί στη στοιχειακή του μορφή, όπως περιγράφεται στην παρακάτω αντίδραση:



Ο ατμός του υδραργύρου είναι μονοατομικός, και ο υδράργυρος σε αυτή τη μορφή, παρουσιάζει μεγάλη πτητικότητα, ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αυτό σημαίνει ότι δεν είναι απαραίτητη η χρήση φλόγας για να μετατραπεί στη στοιχειακή του μορφή (Beck and Sneddon, 2000).

Όμως, για την περίπτωση του αρσενικού, όπως περιγράφεται στην παρακάτω αντίδραση, και των μετάλλων που σχηματίζουν πτητικά υδρίδια, απαιτείται θέρμανση για τον ποσοτικό τους προσδιορισμό, ώστε να διασπαστεί το σχηματιζόμενο υδρίδιο του μετάλλου.



Το σχηματιζόμενο υδρίδιο μαζί με το σχηματιζόμενο υδρογόνο οδηγείται στη θερμαινόμενη κυψελίδα προσδιορισμού (quartz cell) για τη διάσπαση του σχηματιζόμενου υδριδίου του μετάλλου, και μετράται η απορρόφηση του μετάλλου.

1.10.2.2.4. Βαθμονόμηση

Η ποσοτική ανάλυση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μετάλλων σε ένα δείγμα, γίνεται με την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης (Beck and Sneddon, 2000). Χρησιμοποιώντας 3-5 διαλύματα βαθμονόμησης γνωστής συγκέντρωσης και ένα τυφλό δείγμα, σχηματίζεται μία καμπύλη βαθμονόμησης με την οποία συσχετίζεται η απορρόφηση

με τη συγκέντρωση των πρότυπων διαλυμάτων. Η απορρόφηση του άγνωστου δείγματος συγκρίνεται με την καμπύλη βαθμονόμησης και έτσι προκύπτει η συγκέντρωσή του. Μεταξύ δείγματος, τυφλού δείγματος και διαλυμάτων βαθμονόμησης, θα πρέπει να υπάρχει ταύτιση υποστρώματος ώστε να αποφευχθούν οι παρεμβολές υποστρώματος (Lachica and Barahona, 1993).

1.10.2.2.5. Παρεμβολές

Υπάρχουν δύο κατηγορίες παρεμβολών: οι φασματικές και οι μη-φασματικές.

Οι φασματικές παρεμβολές (spectral interferences) οφείλονται σε αλληλοεπικάλυψη του σήματος του προσδιοριζόμενου στοιχείου από σήματα άλλων στοιχείων ή μορίων που εμπεριέχονται στο δείγμα. Οι φασματικές παρεμβολές διορθώνονται με επιλογή μεθόδου διόρθωσης υπόβαθρου (background correction).

Οι μη-φασματικές παρεμβολές (non spectral interferences) επιδρούν στον σχηματισμό των ατόμων του στοιχείου. Σε αυτές συγκαταλέγονται οι παρεμβολές υποστρώματος, οι χημικές παρεμβολές, οι παρεμβολές λόγω θερμοκρασίας της φλόγας και οι παρεμβολές ιονισμού.

Οι παρεμβολές υποστρώματος (matrix interferences) παρουσιάζονται όταν το δείγμα και τα διαλύματα βαθμονόμησης έχουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες π.χ. έχουν διαφορετική περιεκτικότητα οξέος με αποτέλεσμα να έχουν διαφορετικό ιξώδες και διαφορετική ταχύτητα εισαγωγής στη φλόγα.

Στην τεχνική με τον φούρνο γραφίτη, οι παρεμβολές υποστρώματος μπορούν να αντιμετωπιστούν με την προσθήκη κατάλληλων τροποποιητών υποστρώματος. Οι τροποποιητές που εφαρμόζονται επιδρούν είτε μειώνοντας την πτητικότητα του προς ανάλυση στοιχείου είτε αυξάνοντας την πτητικότητα των υπόλοιπων συστατικών του δείγματος. Οι τροποποιητές τείνουν να μειώνουν τις διαφορές στις επιδράσεις των διαλυτικών μέσων μεταξύ του δείγματος και των πρότυπων διαλυμάτων βαθμονόμησης. Κατάλληλη χρήση των τροποποιητών, επιτρέπει την εφαρμογή της υψηλότερης θερμοκρασίας προκατεργασίας. Υψηλές θερμοκρασίες προκατεργασίας εξασφαλίζουν τον καλύτερο διαχωρισμό του προς ανάλυση στοιχείου από τα υπόλοιπα στοιχεία που βρίσκονται στο δείγμα, οπότε σε αυτή την περίπτωση το στοιχείο είναι περισσότερο απαλλαγμένο από παρεμβολές. Οι τροποποιητές είναι συγκεκριμένες ουσίες για συγκεκριμένα στοιχεία. Οι τροποποιητές περιλαμβάνονται στα πρωτόκολλα ποσοτικού προσδιορισμού για κάθε στοιχείο και συνήθως καθορίζονται από τον κατασκευαστή του οργάνου. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι τροποποιητές που προτείνονται για τον περισσότερο ακριβή ποσοτικό προσδιορισμό ορισμένων στοιχείων.

Πίνακας 1-12 Τροποποιητές και θερμοκρασίες πυρόλυσης (Perkin Elmer, 1984)

Μέταλλα	Τροποποιητές	Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C)
Cd	Αμμωνιακά φωσφορικά ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ή $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)	750
Cr	Νιτρικό μαγνήσιο ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)	1650
Ni	Νιτρικό μαγνήσιο ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)	1400
Pb	Αμμωνιακά φωσφορικά ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ή $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)	950
As	Άλατα νικελίου	1300
Se	Άλατα νικελίου ή χαλκού	1100

Οι χημικές παρεμβολές (chemical interferences) επηρεάζουν το στάδιο της ατομοποίησης. Σε αυτό το στάδιο θα πρέπει να είναι διαθέσιμη ενέργεια ώστε να διαχωριστεί η μοριακή μορφή και να σχηματιστούν ελεύθερα άτομα. Εάν το δείγμα περιέχει ένα συστατικό (κυρίως ανιόν) το οποίο σχηματίζει με το προς μέτρηση στοιχείο θερμοκρασιακά σταθερή ένωση που δεν διασπάται και δεν ατομοποιείται από τη διαθέσιμη ενέργεια, τότε παρουσιάζεται χημική παρεμβολή (Beaty and Kerber, 1993).

Οι παρεμβολές αυτές προκαλούνται από συστατικά του δείγματος τα οποία ελαττώνουν το ποσοστό ατομοποίησης του προσδιοριζόμενου στοιχείου.

Στην περίπτωση της φλόγας αντιμετωπίζονται με την εφαρμογή φλόγας σε υψηλότερη θερμοκρασία (πχ. φλόγα με πρωτοξειδίο του αζώτου-ασετυλίνη) ώστε να αυξηθεί η παρεχόμενη θερμότητα.

Οι παρεμβολές λόγω θερμοκρασίας της φλόγας, επειδή η θερμοκρασία και οι μεταβολές στη θερμοκρασία της φλόγας επηρεάζουν την ένταση της εκπομπής ή της απορρόφησης και τον αριθμό των διεγερμένων ατόμων.

Οι παρεμβολές ιονισμού οφείλονται στον ιονισμό των ατόμων του προσδιοριζόμενου στοιχείου όταν εφαρμόζεται επιπλέον ενέργεια λόγω υψηλής θερμοκρασίας φλόγας. Όταν εφαρμόζεται επιπλέον ενέργεια, το άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση (ground state) διεγείρεται (excited state) ή μπορεί να απομακρυνθεί ηλεκτρόνιο από το άτομο και να σχηματιστεί ιόν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται ο αριθμός των ατόμων που είναι σε κατάσταση να απορροφήσουν ενέργεια στο συγκεκριμένο μήκος κύματος. Παρεμβολές ιονισμού εμφανίζονται περισσότερο σε πιο θερμές φλόγες (πρωτοξειδίο του αζώτου-ασετυλίνη) και λιγότερο στην περίπτωση φλόγας με αέρα-ασετυλίνη.

1.10.3. Εκτίμηση βιοδιαθεσιμότητας

Η βιοδιαθεσιμότητα αποτελεί μία δυναμική έννοια (dynamic concept) όπου λαμβάνονται υπόψη φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες που πραγματοποιούνται κατά την έκθεση οργανισμών σε ρύπο. Είναι αποτέλεσμα αλληλεπιδράσεων μεταξύ σωματιδίων και ρύπων και επηρεάζεται σημαντικά από δραστηριότητες των οργανισμών όπως την πρόσληψη τροφής ή τη διάνοιξη οπών στο ίζημα (biotowing), αλλά και των γεωχημικών συνθηκών που ελέγχουν τη συγκέντρωση των ελεύθερων μετάλλων (Ahlf et al., 2009).

Το βιοδιαθέσιμο κλάσμα είναι το κλάσμα των στοιχείων στο ίζημα που είναι διαθέσιμο προς πρόσληψη από τους οργανισμούς, ή γενικότερα από τη χλωρίδα και πανίδα. Σε βιβλίο σχετικό με τη βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων στο χώμα και τα ιζήματα (NRCNAS, 2003), έχει γίνει ανασκόπηση των διάφορων ορισμών που έχουν δοθεί για τη βιοδιαθεσιμότητα. Η βιοδιαθεσιμότητα, αναφέρεται στο βιολογικά διαθέσιμο κλάσμα χημικού παράγοντα, που μπορεί να προσληφθεί από έναν οργανισμό και να συμμετάσχει στον μεταβολικό του μηχανισμό (Adriano et al., 2005). Τα μέταλλα σε ιοντική μορφή μεταφέρονται μέσα στα κύτταρα (Ahlf et al., 2009). Υπάρχουν ειδικοί μηχανισμοί μεταφοράς των μετάλλων μέσω της μεμβράνης, όπως για παράδειγμα, η δέσμευση τους από πρωτεΐνες στη μεμβράνη ή η παθητική μεταφορά μικρών λιποφιλικών ενώσεων των μετάλλων οι οποίες διαπερνούν τη βιολογική μεμβράνη. Συνεπώς, η ταξινόμηση και ο προσδιορισμός του είδους των διαλυτών μετάλλων βοηθούν στην πρόβλεψη των επιπτώσεων των μετάλλων. Λεπτομέρειες των διαδρομών έκθεσης των μετάλλων δίνονται σε σχετικές δημοσιεύσεις (Florence, 1982).

Το διαλυτό κλάσμα δεν αποτελεί το μόνο βιοδιαθέσιμο κλάσμα. Εκτός από το ελεύθερο ιόν του μετάλλου, υπάρχουν και άλλες ασταθείς φάσεις των μετάλλων που είναι ασθενώς δεσμευμένες στα στερεά και μπορεί να εκροφηθούν από τα σωματίδια και να τροφοδοτήσουν την υδάτινη στήλη με ελεύθερα μεταλλικά ιόντα. Σημαντικές στη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων θεωρούνται οι ενώσεις με υδροξυλιόντα, με όξυ-ανιόντα και πιθανόν με χουμικά συστατικά (Chapman et al., 1998). Επίσης, και τα κολλοειδή συστατικά είναι σημαντικά για τη δέσμευση μετάλλων αλλά και για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλων και οργανισμών στο υδάτινο περιβάλλον.

Στις παρακάτω παραγράφους θα αναφερθούν οι δοκιμές έκπλυσης ή εκχύλισης που εφαρμόζονται για την εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας, οι λειτουργικές παράμετροι που διαφοροποιούνται μεταξύ των δοκιμών, καθώς και οι παράγοντες που επηρεάζουν την έκλυση των ρύπων κατά τη διεξαγωγή των δοκιμών έκπλυσης,

1.10.3.1. Αναφορά δοκιμών εκτίμησης βιοδιαθεσιμότητας μετάλλων

Η εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας παρουσιάζει μεγάλη δυσκολία διότι η βιοδιαθεσιμότητα δεν προσδιορίζεται απλώς από τη μέτρηση της χημικής συγκέντρωσης, αλλά ενσωματώνει, την πρόσληψη χημικών και τον μεταβολισμό του οργανισμού σε όλη τη διάρκεια της έκθεσης (Anderson et al., 2008).

Για την εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές προσεγγίσεις από διάφορους ερευνητές οι οποίες συνοψίζονται στις εξής μετρήσεις (Lanno et al., 2004):

- (α) άμεσες βιολογικές μετρήσεις της βιοδιαθεσιμότητας (π.χ. βιοσυσσώρευση),
- (β) έμμεσες βιολογικές μετρήσεις της βιοδιαθεσιμότητας π.χ. βιοδείκτες (biomarkers), δοκιμές τοξικότητας,
- (γ) άμεσες χημικές μετρήσεις της βιοδιαθεσιμότητας

(δ) έμμεσες χημικές μετρήσεις της βιοδιαθεσιμότητας π.χ. χημικές εκχυλίσεις ή εκχυλίσεις στερεάς φάσης.

- Οι άμεσες βιολογικές μετρήσεις της βιοδιαθεσιμότητας είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός της πραγματικής ποσότητας του χημικού που προσλαμβάνεται από τους οργανισμούς και παρέχει την πιο ακριβή μέτρηση της βιοδιαθεσιμότητας καθώς ενσωματώνει όλες τις μεταβαλλόμενες βιοτικές (π.χ. μεταβολισμός) και αβιοτικές (π.χ. pH, οργανικό υλικό) παραμέτρους της χημικής βιοδιαθεσιμότητας.
- Στην περίπτωση των έμμεσων βιολογικών μετρήσεων, η βιοδιαθεσιμότητα εκτιμάται από την απόκριση (response) του συγκεκριμένου οργανισμού (π.χ. θνησιμότητα, προβλήματα αναπαραγωγής) σε υποτιθέμενη χημική έκθεση. Πρόκειται για συγκεντρώσεις χημικών που προσδιορίστηκαν στο μέσο έκθεσης και μπορεί να εκφραστούν είτε ως ονομαστική συγκέντρωση είτε ως ένα ποσοστό αραίωσης του ρυπασμένου χώματος προς χώμα αναφοράς (reference soil).
- Ο προσδιορισμός της βιοδιαθεσιμότητας με άμεσες χημικές μετρήσεις δεν είναι εφικτός καθώς μόνο ένας οργανισμός μπορεί πραγματικά να προσδιορίσει πόσο βιοδιαθέσιμη είναι μία χημική ουσία. Αντιπροσωπεύει μια θεωρητική τιμή που θα μπορούσε να προσδιοριστεί μετά από συνεχείς συσχετίσεις μεταξύ έμμεσων χημικών μετρήσεων και άμεσων βιολογικών μετρήσεων της βιοδιαθεσιμότητας.
- Οι έμμεσες χημικές μετρήσεις της βιοδιαθεσιμότητας περιλαμβάνουν έναν αριθμό χημικών μεθόδων για τον προσδιορισμό χημικών συγκεντρώσεων στο χώμα/ίζημα και περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ολικών μετάλλων και τις τεχνικές υγρών εκχυλίσεων. Αν και οι μετρήσεις των ολικών συγκεντρώσεων των χημικών υπερεκτιμούν το βιοδιαθέσιμο κλάσμα του χημικού στο χώμα (Alexander, 2000), οπότε δεν είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για την πρόβλεψη της τοξικότητας, εντούτοις χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη κατευθυντήριων οδηγιών ποιότητας για το χώμα (soil quality guidelines). Επίσης, χρησιμοποιούνται υδατικά εκχυλίματα και εκχυλίσεις με διαλύτες καθώς και το νερό των πόρων, όπου η συγκέντρωση των χημικών σε αυτά τα μέσα έχει φανεί ότι σχετίζεται περισσότερο με τη βιοσυσσώρευση και τις συνέπειες στους οργανισμούς, σε σχέση με την ολική συγκέντρωση των χημικών στο ίζημα (Lanno et al., 2004).

Από τις διάφορες προσεγγίσεις που έχουν προταθεί για την εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων, αρχικά θα γίνει αναφορά στη συγκέντρωση και στην κατανομή των μετάλλων στο νερό των πόρων. Στα αερόβια στρώματα των ιζημάτων ανιχνεύονται υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων στο νερό των πόρων. Η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων σε αυτά τα νερά σχετίζεται με τη συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων των μετάλλων και τον σχηματισμό σύμπλοκων ενώσεων των μετάλλων με το οργανικό υλικό και άλλους υποκαταστάτες. Παρολαυτά, απαιτείται περισσότερη πληροφορία για την αξιόπιστη πρόβλεψη της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων με αυτό τον τρόπο (Chapman et al., 1998).

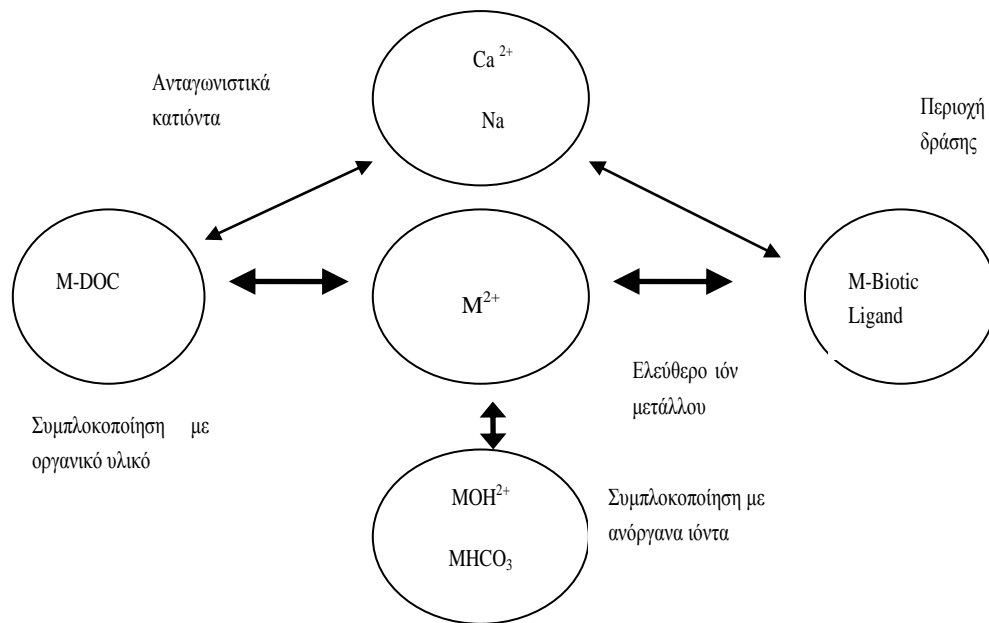
Η βιοδιαθεσιμότητα είναι αποτέλεσμα της εκρόφησης των ρύπων, οπότε παίζει σημαντικό ρόλο η δύναμη των δεσμών μεταξύ των μετάλλων και τις στερεάς φάσης (Smith et al., 2011). Ο προσδιορισμός των διαφορετικών τρόπων δέσμευσης των μετάλλων στις γεωχημικές φάσεις του ιζήματος, δίνει πληροφορίες σχετικά με την κινητικότητα των μετάλλων καθώς

και με τη διαθεσιμότητά τους ή την τοξικότητά τους υπό διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες (Smith et al., 2011). Τα κλάσματα των μετάλλων που είναι δεσμευμένα στις διάφορες γεωχημικές φάσεις, μπορούν να απομονωθούν πιο ειδικά, με την εφαρμογή των μεθόδων των διαδοχικών εκχυλίσεων, όπως θα αναφερθεί εκτενέστερα παρακάτω. Έχουν διαπιστωθεί ομοιότητες στην εκχυλιστική συμπεριφορά διάφορων περιβαλλοντικών υλικών, κάτι που επιτρέπει μια κοινή προσέγγιση για τον χαρακτηρισμό των υλικών είτε για ποιοτικό έλεγχο είτε για λόγους νομοθεσίας, εστιάζοντας κυρίως στους ρύπους (vanderSloot et al., 1996). Αυτές οι μέθοδοι μπορούν να εφαρμοστούν σε ιζήματα ώστε να διερευνηθεί ο τρόπος διάθεσης των βυθοκορημάτων (Rauret, 1998). Η εφαρμογή εκχυλίσεων με διάφορα εκχυλιστικά μέσα, μέχρι στιγμής, έχει αποτελέσει το καλύτερο εργαλείο για να εκτιμηθεί και να προβλεφθεί η σχέση, εμπειρικής φύσεως μόνο, μεταξύ της συγκέντρωσης των μετάλλων στους βενθικούς οργανισμούς και στο περιβάλλον (Bryan and Langston, 1992). Μολινότι έχει αναπτυχθεί ένας σημαντικός αριθμός διάφορων δοκιμών έκπλυσης, όπως αναφέρονται και στις παρακάτω παραγράφους, εντούτοις δεν λαμβάνεται υπόψη και δεν διερευνάται η μεταξύ τους σχέση (vanderSloot et al., 1996).

Επιπλέον, έχει δημιουργηθεί ένα εννοιακό μοντέλο, το μοντέλο του βιοτικού υποκαταστάτη της οξείας τοξικότητας των μετάλλων στους υδατικούς οργανισμούς, το BLM (Biotic ligand model), το οποίο στηρίζεται στην ιδέα ότι η θνησιμότητα εμφανίζεται όταν η σύμπλοκος ένωση του μετάλλου με τον βιοτικό υποκαταστάτη προσεγγίσει μία κρίσιμη συγκέντρωση (Di Toro et al., 2001), λαμβάνοντας υπόψη βασικές διεργασίες και πηγές για την πρόσληψη μετάλλων από τη βιολογική μεμβράνη (Ahlf et al., 2009). Αυτό το μοντέλο, αποτελεί ένα μέσο για την πρόβλεψη των οικοτοξικολογικών επιπτώσεων των μετάλλων στο περιβάλλον, και έχει προταθεί για την εκτίμηση της διακινδύνευσης, από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Αποτελεί μια γενίκευση του μοντέλου ενεργότητας ελεύθερου ιόντος, το οποίο συσχετίζει την τοξικότητα, με τη συγκέντρωση του δισθενούς κατιόντος του μετάλλου. Η διαφορά που υπάρχει μεταξύ τους είναι στη παρουσία ανταγωνιστικού παράγοντα δέσμευσης στον βιοτικό υποκαταστάτη, οπότε στο μοντέλο περιλαμβάνεται η προστατευτική επίδραση άλλων κατιόντων μετάλλων (Di Toro et al., 2001).

Στην προκειμένη περίπτωση, ο βιοτικός υποκαταστάτης αλληλεπιδρά με τα μεταλλικά κατιόντα του διαλύματος. Η ποσότητα του μετάλλου που δεσμεύεται, προσδιορίζεται από τον ανταγωνισμό για τα ιόντα μετάλλων μεταξύ του βιοτικού υποκαταστάτη και, κυρίως, του οργανικού υλικού, καθώς και του ανταγωνισμού με άλλα κατιόντα, κυρίως του ασβεστίου, για τον βιοτικό υποκαταστάτη.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται σχηματικά το BLM μοντέλο (Di Toro et al., 2001).



Σχήμα 1-6 Σχηματικό διάγραμμα του μοντέλου βιοτικού υποκαταστάτη (Di Toro et al., 2001)

Τα ελεύθερα ιόντα μετάλλων θεωρούνται βιοδιαθέσιμα. Οι υπόλοιπες ενώσεις των μετάλλων που προκύπτουν από αντιδράσεις μετάλλων με οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες, θεωρούνται ως μη-βιοδιαθέσιμες. Δεν υπάρχει τρόπος να επαληθευθεί άμεσα ποια χημικά είδη είναι βιοδιαθέσιμα

Αυτό το εννοιακό μοντέλο και η έννοια των θειούχων που διαλυτοποιούνται με τη χρήση οξέων (AVS) και των ταυτόχρονα εκχυλισιμών μετάλλων (SEM) αναπτύχθηκαν για να υπολογιστεί η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων (Ahlf et al., 2009).

Επομένως, οι δοκιμές έκπλυσης εφαρμόζονται σε ένα μεγάλο αριθμό περιβαλλοντικών υλικών για νομοθετικούς και ερευνητικούς σκοπούς (Adriano et al., 2005), για τη διαχείριση αποβλήτων, για την εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων, για να εκτιμηθεί η καταλληλότητα υλικών στον κατασκευαστικό κλάδο για την ανακύκλωση και διάθεση αποβλήτων, για να εκτιμηθεί ο βαθμός καθαρισμού ρυπασμένου χώματος ή ιζήματος, καθώς και για να μελετηθεί η κινητικότητα των μετάλλων υπό διαφορετικές συνθήκες (Lions et al., 2007).

Βέβαια, θα πρέπει να αναφερθεί ότι μία δοκιμή έκπλυσης δεν είναι αρκετή για να εκτιμηθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις ενός υλικού, επειδή η εκχυλιστική συμπεριφορά των υλικών επηρεάζεται από φυσικές και χημικές παραμέτρους που δεν μπορούν να διακριθούν εφαρμόζοντας μία μόνο δοκιμή εκχύλισης (Johnson et al., 1995). Κρίνεται απαραίτητο να διευκρινιστεί ποια δοκιμή είναι κατάλληλη και για ποιο σκοπό, δηλαδή διαφέρει εάν πρόκειται για χαρακτηρισμό υλικού, για νομοθετικούς λόγους, για την εκτίμηση επιπτώσεων ή για καθημερινή πρακτική.

Στην περίπτωση νομοθεσίας, αυτό που είναι σημαντικότερο είναι η προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας, οπότε απαιτείται η εκτίμηση βραχυπρόθεσμων και μακροπρόθεσμων περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Στην περίπτωση καθημερινής πρακτικής για τη διαχείριση αποβλήτων θα πρέπει να εφαρμοστεί μια απλή και γρήγορη δοκιμή. Για την εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων θα πρέπει να συμπεριληφθούν οι συνθήκες περιβάλλοντος, οι αλληλεπιδράσεις χρώματος/ιζήματος, η μεταφορά και οι μακροπρόθεσμες αλλαγές στον χώρο απόθεσης.

Στη συγκεκριμένη διατριβή, η διαθεσιμότητα των μετάλλων προσεγγίστηκε με έμμεσες χημικές μετρήσεις της βιοδιαθεσιμότητας, με την εφαρμογή απλών εκχυλίσεων με διάφορα εκχυλιστικά μέσα και της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων για να προσδιοριστεί η κατανομή των μετάλλων σε συγκεκριμένες γεωχημικές φάσεις του ιζήματος οι οποίες θα αναφερθούν εκτενέστερα παρακάτω.

1.10.3.2. Απλές εκχυλίσεις (single extractions)

1.10.3.2.1. Εισαγωγή στις μεθόδους των απλών εκχυλίσεων

Η τεχνική των απλών εκχυλίσεων έχει εφαρμοστεί από αρκετούς ερευνητές κυρίως για την εκτίμηση του ευκίνητου και διαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων κατά την οποία εξετάζεται η μεταφορά μάζας από το στερεό στο υγρό. Κατά τις δοκιμές έκπλυσης με ανάδευση, γίνεται ανάμειξη του εκχυλιστικού μέσου με τα στερεά ώστε να διατηρείται ένα ομοιογενές μείγμα προάγοντας την επαφή μεταξύ του στερεού και του εκχυλιστικού μέσου. Η έκπλυσιμότητα του υλικού εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του ρυπασμένου υλικού και του μέσου έκπλυσης (LaGrega, 1994).

Οι δοκιμές έκπλυσης έχουν εφαρμοστεί από αρκετούς ερευνητές δεδομένης της χρησιμότητας και της απλότητάς τους καθώς και της μεγαλύτερης ασφάλειας που προσφέρεται στον αναλυτή, σε σχέση με τη χρήση πυκνών, διαβρωτικών και επικίνδυνων οξέων κατά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ολικών μετάλλων. Οι δοκιμές έκπλυσης έχουν προταθεί ως γρήγορες τεχνικές για την εκτίμηση των ιδιοτήτων των απόβλητων υλικών καθώς και ως εργαλείο κατά τη λήψη απόφασης για τη χρησιμοποίηση και διάθεσή τους (van der Sloot, 1998). Σε σχετικές δημοσιεύσεις, έχουν γίνει ανασκοπήσεις (overview) αναφορικά με τις δοκιμές έκπλυσης δίνοντας την κατάλληλη βιβλιογραφική αναφορά για πιο λεπτομερή περιγραφή των μεθόδων (van der Sloot, 1998) καθώς και για την εφαρμογή των εκχυλιστικών μέσων για την εκτίμηση επικινδυνότητας (risk assessment) ιχνοστοιχείων σε ρυπασμένα χρώματα και ιζήματα (Sahuquillo et al., 2003). Συνέλεξαν πληροφορίες σχετικά με την εφαρμογή των εκχυλιστικών δοκιμών σε ρυπασμένα χρώματα και ιζήματα ώστε να γίνει σύγκριση και να επιλεγθεί το κατάλληλο εκχυλιστικό μέσο για το υπό εξέταση μέταλλο. Στις απλές εκχυλιστικές διαδικασίες που εξετάστηκαν περιλαμβάνονταν εκχυλιστικά μέσα όπως ήπια (π.χ. CaCl_2 και NaNO_3) και όξινα (π.χ. οξικό οξύ (CH_3COOH)) εκχυλιστικά μέσα καθώς και συμπλοκοποιοί παράγοντες (π.χ. EDTA και DTPA). Τελικά, προτιμήθηκε η εφαρμογή του CaCl_2 για την εκτίμηση επικινδυνότητας λόγω της μεγαλύτερης

εκχυλιστικής του ικανότητας (Sahuquillo et al., 2003). Οι συμπλοκοποιοί παράγοντες όπως το EDTA και DTPA, εκχυλίζουν τα κλάσματα των μετάλλων που είναι δεσμευμένα με τα ανθρακικά και το οργανικό υλικό και εφαρμόζονται από αρκετούς ερευνητές για την εκτίμηση της γονιμότητας των εδαφών (McGrath, 1996) και της διαθεσιμότητας των περιεχόμενων μετάλλων στο χώμα. Τα ασθενή οξέα (π.χ. CH_3COOH) εφαρμόζονται για να εξεταστεί η πιθανή έκλυση μετάλλων σε περίπτωση συμβάντος που πιθανόν να μεταβάλλει το pH του χώματος και των ιζημάτων. Έχει πραγματοποιηθεί ακόμα μία ανασκόπηση των απλών και διαδοχικών εκχυλιστικών διαδικασιών σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα χωρίς όμως να γίνεται αναφορά σε ιζήματα (Rao et al., 2008).

Σε πειράματα όπου ερευνήθηκε η επανακινητοποίηση (remobilisation) μετάλλων από ιζήματα και χώματα, έγινε σύγκριση εκχυλιστικών δοκιμών εφαρμόζοντας διαφορετικά εκχυλιστικά μέσα όπως ήπια εκχυλιστικά μέσα (H_2O , CaCl_2 και NaNO_3), όξινα (CH_3COOH) και συμπλοκοποιούς παράγοντες (EDTA) (Sahuquillo et al., 2002).

Σε άλλη περίπτωση όπου πραγματοποιήθηκαν πειράματα για να εκτιμηθεί η διαθεσιμότητα των μετάλλων σε βυθοκορήματα εφαρμόστηκαν απλές εκχυλίσεις με τα εξής εκχυλιστικά μέσα, 0,01 M CaCl_2 , 0,05 M EDTA και 0,43 M CH_3COOH (Carpuyens et al., 2006), όπου το κάδμιο και ο ψευδάργυρος βρέθηκαν να είναι τα περισσότερο διαθέσιμα κλάσματα.

Παρόμοια, για να εκτιμηθεί το ανταλλάξιμο και ευκίνητο κλάσμα των μετάλλων σε βυθοκορήματα χρησιμοποιήθηκαν τα εξής εκχυλιστικά μέσα: για τα μονοθενή κατιόντα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα (NaNO_3) και για τα διθενή κατιόντα διάλυμα CaCl_2 και $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Το διάλυμα $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ εφαρμόστηκε ώστε να αποφευχθεί η συμπλοκοποιός δράση των χλωριόντων κυρίως, προς το κάδμιο που θα είχε ως αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση του καδμίου στο ανταλλάξιμο κλάσμα (Lions et al., 2007). Διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ έχει χρησιμοποιηθεί για να προβλεφθεί η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων σε θαλάσσια ιζήματα (An and Kampbell, 2003). Αλλά και το διάλυμα 0,5 M νιτρικού μαγνησίου ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, εφαρμόστηκε για να εκχυλιστεί το κλάσμα των ανταλλάξιμων κατιόντων σε χώμα με υψηλό περιεχόμενο σε ανθρακικά εξετάζοντας διάφορες αναλογίες βάρους χώματος προς τον όγκο του εκχυλιστικού μέσου (Gommy et al., 1998). Επιλέχτηκε η τιμή του pH 7 ώστε να αποφευχθεί η διαλυτοποίηση των ανθρακικών ή η καταβύθιση των υδροξειδίων.

Επιπλέον, έχει εκτιμηθεί ότι οι εκχυλιστικές δοκιμές με διαλύματα EDTA και αραιού υδροχλωρικού οξέος αποτελούν καλά μέσα πρόβλεψης της συγκέντρωσης των μετάλλων στα ασπόνδυλα (invertebrates), αλλά μόνο για περιπτώσεις ιζημάτων με παρόμοια χαρακτηριστικά, διότι η βιοδιαθεσιμότητα του μετάλλου εξαρτάται όχι μόνο από τη συγκέντρωσή του, αλλά και από τη συγκέντρωση διάφορων συστατικών του ιζήματος (π.χ. τα περιεχόμενα οξείδια σιδήρου ή το οργανικό υλικό) (Bryan and Langston, 1992).

Τέλος, για τον προσδιορισμό των ανταλλάξιμων μετάλλων όπως των Cd, Cr, Cu, Ni, Pb και Zn, προτείνεται η εφαρμογή των απλών εκχυλίσεων χρησιμοποιώντας αντιδραστήρια όπως: διάλυμα 0,43 M CH_3COOH , διάλυμα 0,005 M EDTA, για χώματα, καθώς και ένα μείγμα από 0,005 M DTPA, 0,01 M CaCl_2 και 0,1 M τριαιθανολαμίνη για ασβεστούχα χώματα (Rauret, 1998).

Οι απλές εκχυλίσεις είναι πολύ χρήσιμες, όμως, υπάρχει γενικότερα όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η αντίληψη ότι είναι σχετικά δύσκολη η μακροπρόθεσμη πρόβλεψη των περιβαλλοντικών κινδύνων για τα μέταλλα με την εφαρμογή των απλών εκχυλιστικών δοκιμών (Tack et al., 1999), όπου είτε δεν μπορεί να γίνει είτε είναι αβέβαιη η μακροπρόθεσμη πρόβλεψη για την κινητικότητα και τη μετανάστευση των μετάλλων (Lions et al., 2007).

Στις παρακάτω παραγράφους αναφέρονται επιγραμματικά οι λειτουργικές διαφορές μεταξύ των εκχυλιστικών δοκιμών με ανάδευση και γίνεται μια γενική επισκόπηση και συνοπτική περιγραφή εφαρμοζόμενων δοκιμών έκπλυσης.

1.10.3.2.2. Λειτουργικές παράμετροι που διαφοροποιούνται στις δοκιμές έκπλυσης

Υπάρχουν κυρίως οι εξής δοκιμές έκπλυσης: οι απλές δοκιμές έκπλυσης και οι δυναμικές δοκιμές στις οποίες πραγματοποιείται συνεχής ανανέωση του εκχυλιστικού μέσου για τη διατήρηση της κινητήριας δύναμης της έκπλυσης. Οι δοκιμές έκπλυσης διαφοροποιούνται μεταξύ τους στα εξής (LaGrega, 1994, Heasman, 1997):

- στην προετοιμασία του δείγματος (π.χ. ξήρανση, μείωση μεγέθους σωματιδίων) (van der Sloot, 1998),
- στη σύσταση του εκχυλιστικού μέσου (π.χ. νερό, διάλυμα οξέος, συμπλοκοποιοί παράγοντες όπως χλωριόντα, οργανικά συστατικά κ.α.),
- στη μέθοδο και στις συσκευές ανάμειξης,
- στην αναλογία (L/S), του όγκου του εκχυλιστικού μέσου προς τη μάζα δείγματος,
- εάν πραγματοποιείται ανανέωση εκχυλιστικού μέσου,
- στον χρόνο επαφής: θεωρητικά, όσο αυξάνει ο χρόνος επαφής μεταξύ των στερεών και του διαλύματος έκπλυσης τόσο περισσότερη ποσότητα μετάλλου εκχυλίζεται,
- στη θερμοκρασία διεξαγωγής της δοκιμής έκπλυσης: η θερμοκρασία έχει επίδραση στη διάχυση, καθώς η διάχυση των ελεύθερων συστατικών επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Επομένως, οι διαφορές μεταξύ συνθηκών εργαστηρίου και φυσικού περιβάλλοντος μπορεί να είναι σημαντικές και θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη,
- στον τρόπο διαχωρισμού του εκχυλιστικού μέσου από το στερεό (π.χ. φυγοκέντρωση, φίλτρανση κ.α.),
- στις φυσικές ιδιότητες του στερεού που ελέγχουν την έκπλυση: η διαλυτοποίηση πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού, την επιφάνεια επαφής του στερεού η οποία ελέγχεται από το μέγεθος των σωματιδίων και τη δομή των εσωτερικών πόρων,
- στο εφαρμοζόμενο pH: το pH αποτελεί μία σημαντική λειτουργική παράμετρος στις δοκιμές έκπλυσης (Quevauniller et al., 1996). Από τη μία, καθώς μειώνεται η τιμή του, αυξάνεται η εκρόφιση των μετάλλων. Τα μέταλλα είναι περισσότερο διαλυτά υπό όξινες συνθήκες κάτι

που αποδίδεται και στην τάση των μετάλλων να σχηματίζουν διαλυτά οξείδια των μετάλλων σε όξινο περιβάλλον (Chuan et al., 1996, van der Sloot, 2002). Από την άλλη όμως, η διαλυτότητα ορισμένων μετάλλων όπως του ψευδαργύρου και του μολύβδου, μπορεί να αυξηθεί υπό αλκαλικές συνθήκες λόγω της ικανότητάς τους να σχηματίζουν διαλυτά υδροξείδια μετάλλων (Fruchter et al., 1990, Chuan et al., 1996, Dimitrova and Mehandgiev, 1998).

Παρακάτω περιγράφονται εκτενώς διάφορα πρωτόκολλα δοκιμών έκπλυσης καθώς και εκχυλιστικές δοκιμές που έχουν εφαρμοστεί σε ερευνητικό επίπεδο.

1.10.3.2.3. Ανασκόπηση δοκιμών έκπλυσης

❖ *TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure): Method 1311*

Πρόκειται για μία ευρέως εφαρμοζόμενη τυποποιημένη διαδικασία έκπλυσης που έχει αναπτυχθεί από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) ως μία γρήγορη δοκιμή ελέγχου συμμόρφωσης με τη νομοθεσία ώστε να προσδιοριστεί η κινητικότητα οργανικών και ανόργανων στοιχείων σε υγρά, στερεά και πολυφασικά απόβλητα (USEPA, 1992) και να προσδιοριστεί εάν τα απόβλητα είναι κατάλληλα για να αποτεθούν σε ΧΥΤΑ, μαζί με αστικά απορρίμματα. Το εκχυλιστικό μέσο που εφαρμόζεται είναι διάλυμα οξικού οξέος ώστε να γίνει προσομοίωση των συνθηκών που επικρατούν σε έναν ΧΥΤΑ. Το εκχυλιστικό υγρό που εφαρμόζεται, επιλέγεται σε σχέση με την αλκαλικότητα του δείγματος και είναι διάλυμα αραιού οξικού οξέος με NaOH με pH $4,93 \pm 0,05$, και αραιό οξικό οξύ με pH $2,88 \pm 0,05$, με αναλογία L/S 20:1, για ανάδευση 18 h. Η δοκιμή TCLP αντικατέστησε τη δοκιμή εκχύλισης EP-tox (Extraction Procedure toxicity test) της EPA που αποτελούσε μια απλή εκχυλιστική δοκιμή όπου εφαρμόζοταν διάλυμα 0,5 N οξικού οξέος ώστε να διατηρηθεί το pH του εκχυλιστικού μέσου σταθερό, pH: 5, με αναλογία L/S 20:1, και ανάδευση για 24 h.

Ως εναλλακτική δοκιμή της TCLP, εφαρμόζεται η εκχυλιστική διαδικασία SPLP (The synthetic precipitation leaching procedure) της EPA (USEPA, 2003) για τις περιπτώσεις όπου η εναπόθεση των αποβλήτων γίνεται εκτός χώρων ταφής αστικών απορριμμάτων ώστε να εκτιμηθεί η εκπλυσιμότητα των μετάλλων στα υπόγεια και επιφανειακά νερά (Townsend et al., 2002). Αυτή η μέθοδος αποτελεί μια περισσότερο ρεαλιστική εκτίμηση της εκπλυσιμότητας των μετάλλων λόγω βροχόπτωσης καθώς το εκχυλιστικό μέσο προσομοιάζει την όξινη βροχή ή τη βροχόπτωση. Χρησιμοποιείται μείγμα οξέων όπου περιέχεται θειικό και νιτρικό οξύ με αρχικό pH 4,2 ή 5 με αναλογία L/S 20:1 και ανάδευση για 18 h.

❖ *Δοκιμές έκπλυσης EN 12457: Μέρος 1 έως 4, 2002*

Περιγράφεται μια σειρά από δοκιμές ανάμειξης (batch), συμμόρφωσης με τη νομοθεσία, για την έκπλυση κοκκωδών αποβλήτων υλικών και ιλύων που αναπτύχθηκαν από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης CEN TC/292 στηριζόμενη στα πρότυπα των DIN 38414 S4, AFNOR X-31 210, NEN 7343 και ONORM S 2072, ώστε να ικανοποιηθούν οι απαιτήσεις για δοκιμές συμμόρφωσης στην Ευρωπαϊκή Ένωση και των χωρών στην Ευρωπαϊκή Ζώνη Ελεύθερων Συναλλαγών (European Union and European Free Trade Association (EFTA) countries). Σκοπός αυτής της δοκιμής είναι να προσδιοριστούν οι εκχυλίστηκες ιδιότητες των αποβλήτων. Τα μέρη από το 1 έως το 3 εφαρμόζονται σε απόβλητα και λάσπες που έχουν

υψηλό περιεχόμενο στερεών, δηλαδή τα στερεά θα πρέπει να είναι περιέχονται σε ποσοστό υψηλότερο από 33%. Σε όλες τις παραλλαγές, εφαρμόζεται απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό και ο χρόνος επαφής είναι 24 ώρες, εκτός από το τμήμα 3. Το τμήμα 3 πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Οι λειτουργικές παράμετροι δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1-13 Λειτουργικές παράμετροι των δοκιμών έκπλυσης EN 12457:1-4

Τμήμα	1	2	3	4
Μέγεθος σωματιδίων (mm)	<4	<4	<4	<10
Στάδια	1	1	2	1
Αναλογία L/S (L/kg)	2	10	1 ^ο στάδιο: 2 2 ^ο στάδιο: 8	10
Χρόνος επαφής (h)	24	24	6+18	24
Βιβλιογραφική αναφορά	EN 12457-1:2002	EN 12457-2:2002	EN 12457-3:2002	EN 12457-4:2002

Απόφαση του συμβουλίου 19/12/2002 για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το Παράρτημα II της οδηγίας 1999/31/EK. (2003/33/EK).

❖ *pH στατικές δοκιμές έκπλυσης (pH static leaching procedures)*

Πρόκειται για απλές δοκιμές ανάδευσης όπου το pH διατηρείται σε σταθερή τιμή με προσθήκη οξέος ή βάσης. Έχουν εφαρμοστεί από αρκετούς ερευνητές σε διαφορετικά περιβαλλοντικά υλικά και με διαφορετικό τρόπο (Carruyens et al., 2004a, Carruyens and Swennen, 2005, Carruyens and Swennen, 2008). Σε σχετική δημοσίευση έχουν συλλεχθεί πληροφορίες για δοκιμές έκπλυσης που εφαρμόστηκαν σε διαφορετικά υλικά π.χ. σε ιπτάμενη τέφρα, απόβλητα και χώμα (vanderSloot et al., 1996).

Το εκχυλιστικό μέσο και το δείγμα με αναλογία (L/S) 5:1 ή 20:1 και σε θερμοκρασία δωματίου (25 ± 1 °C) αναδεύονται συνεχώς για 24 h ή 18 h αντίστοιχα, ώστε να φτάσει το σύστημα σε ισορροπία, και τα στερεά να βρίσκονται σε αιώρηση. Το εφαρμοζόμενο pH κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 4 και 13, και ρυθμίζεται με διάλυμα 1 M HNO₃ ή NaOH, ώστε να παραμένει σταθερή η τιμή του. Μετά την ανάδευση, το αιώρημα διηθείται με φίλτρο μεμβράνης 0,45 μm. Εφαρμόζεται το νιτρικό οξύ αντί κάποιου άλλου οξέος όπως του υδροχλωρικού οξέος, διότι παρουσιάζει μικρότερη τάση να δημιουργεί σύμπλοκα με τα μέταλλα (Townsend et al., 2002). Επίσης, για τη ρύθμιση του pH όταν εξετάζεται η επίδραση του pH στην κινητικότητα των μετάλλων, θα πρέπει να αποφεύγεται η χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων. Τα ρυθμιστικά διαλύματα ενδέχεται να περιέχουν συμπλοκοποιούς παράγοντες οι οποίοι μπορεί να δημιουργήσουν σύμπλοκες ενώσεις με τα μέταλλα, με αποτέλεσμα να οδηγήσουν σε ασυνήθιστα υψηλή κινητικότητα των μετάλλων (Gabler, 1997).

❖ *Δοκιμή για τον προσδιορισμό της ικανότητας εξουδετέρωσης οξέων (the acid neutralisation capacity (ANC) test)*

Η ικανότητα ενός περιβαλλοντικού υλικού να εξουδετερώνει οξέα, αποτελεί παράμετρο κλειδί για την εκτίμηση της συμπεριφορά υλικού μακροπρόθεσμα, καθώς επηρεάζει την κατακρήμνιση των μετάλλων. Οι μετρήσεις των ρύπων στις διάφορες τιμές pH μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εκτιμηθεί η διαθεσιμότητά τους στις τιμές του pH που ενδιαφέρουν. Αυτή η προσέγγιση είναι παρόμοια με αυτή που εφαρμόζεται σε άλλες δοκιμές διαθεσιμότητας όπως τα NEN 7431 και prEN 14429.

❖ *Η δοκιμή έκπλυσης κατά ASTM D3987*

Στην προκειμένη περίπτωση, η δοκιμή έκπλυσης χρησιμοποιείται ως νομοθετικό εργαλείο και αποτελεί μία γρήγορη εκχυλιστική διαδικασία στον τομέα της βιομηχανίας. Στις δοκιμές εφαρμόζεται απεσταγμένο νερό με αναλογία (L/S) 20:1 για 18 ώρες (ASTM D3987, 2002).

❖ *Δοκιμές έκπλυσης σε στήλη (NEN 7343)*

Οι δοκιμές έκπλυσης σε στήλη, σε συνδυασμό με τις δοκιμές ανάμειξης όπως περιγράφονται στο NEN 7343 (NEN, 1994) του Ινστιτούτου Κανονικοποίησης της Ολλανδίας, έχουν σχεδιαστεί ώστε να προσομοιάζεται η εκχυλιστική συμπεριφορά των υλικών βραχυπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα συσχετίζοντας το έκπλυμα με την αναλογία L/S. Το pH δεν ρυθμίζεται και δεν υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ της εργαστηριακής δοκιμής και των πραγματικών περιβαλλοντικών συνθηκών, διότι δεν λαμβάνονται υπόψη διάφορες παράμετροι όπως η θερμοκρασία, ο βαθμός και η διάρκεια επαφής με το νερό, οι επιπτώσεις της ωρίμανσης (aging) και άλλοι παράγοντες.

❖ *Η Γερμανική Δοκιμή έκπλυσης (DIN 38414 S4)*

Η Γερμανική πρότυπη δοκιμή έκπλυσης DIN 38414 S4 αναπτύχθηκε ώστε να εκτιμηθεί η εκπλυσιμότητα των ιζημάτων και της λάσπης που προκύπτει σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού και λυμάτων. Δεν προσομοιάζονται οι συνθήκες που επικρατούν στον χώρο διάθεσης. Πραγματοποιούνται περισσότερες από μία εκχυλίσεις ώστε να διαχωριστούν τα εύκολα και από τα δύσκολα διαλυτά στοιχεία. Χρησιμοποιείται απεσταγμένο νερό με αναλογία L/S 10:1 για 24 ώρες. Το pH δεν ελέγχεται σε αυτή τη δοκιμή. Η δοκιμή αντικαταστάθηκε από το EN 12457 για νομοθετική χρήση (regulation use) αλλά και από άλλες δοκιμές που αναπτύχθηκαν από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης CEN TC/292 (DIN 38414 S4, 1984).

❖ *Δοκιμές WET και MEP*

Στην Καλιφόρνια εφαρμόζεται η δοκιμή έκπλυσης αποβλήτων WET (waste extraction test) όπου, όπως στη διαδικασία TCLP, χρησιμοποιείται ρυθμιστικό διάλυμα οργανικού οξέος (κιτρικό οξύ). Η δοκιμή MEP (multiple extraction procedure) διαδικασία πολλαπλών εκχυλίσεων διαρκεί 7 ημέρες και συνδυάζει στοιχεία από τις δοκιμές TCLP και SPLP (Townsend et al., 2002).

❖ *Πρότυπη δοκιμή elutriate της EPA*

Αυτή η πρότυπη δοκιμή χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της έκλυσης ρύπων στην υδάτινη στήλη λόγω διάθεσης βυθοκορήματος. Ως μέσο έκπλυσης (elutriate) χρησιμοποιείται νερό από την περιοχή βυθοκόρησης. Η αναλογία όγκου ιζήματος προς όγκου νερού έκπλυσης που εφαρμόζεται είναι 1:4. Η ανάδευση του μείγματος γίνεται πολύ έντονα για 30 min σε

θερμοκρασία δωματίου (22 ± 2 °C). Στη συνέχεια αφήνονται να καθιζάνουν τα στερεά και να διαχωριστεί το υγρό από τα στερεά για μία ώρα. Η απομάκρυνση της υπερκείμενης στήλης γίνεται με σιφώνι. Με αυτή τη δοκιμή δίνεται η δυνατότητα άμεσης σύγκρισης με εφαρμόσιμα όρια ποιότητας στο νερό. Αυτή η πρότυπη δοκιμή elutriate χρησιμοποιείται για να προβλεφθεί η έκλυση ρύπων στην υδάτινη στήλη από τη διάθεση του βυθοκορήματος στη θάλασσα.

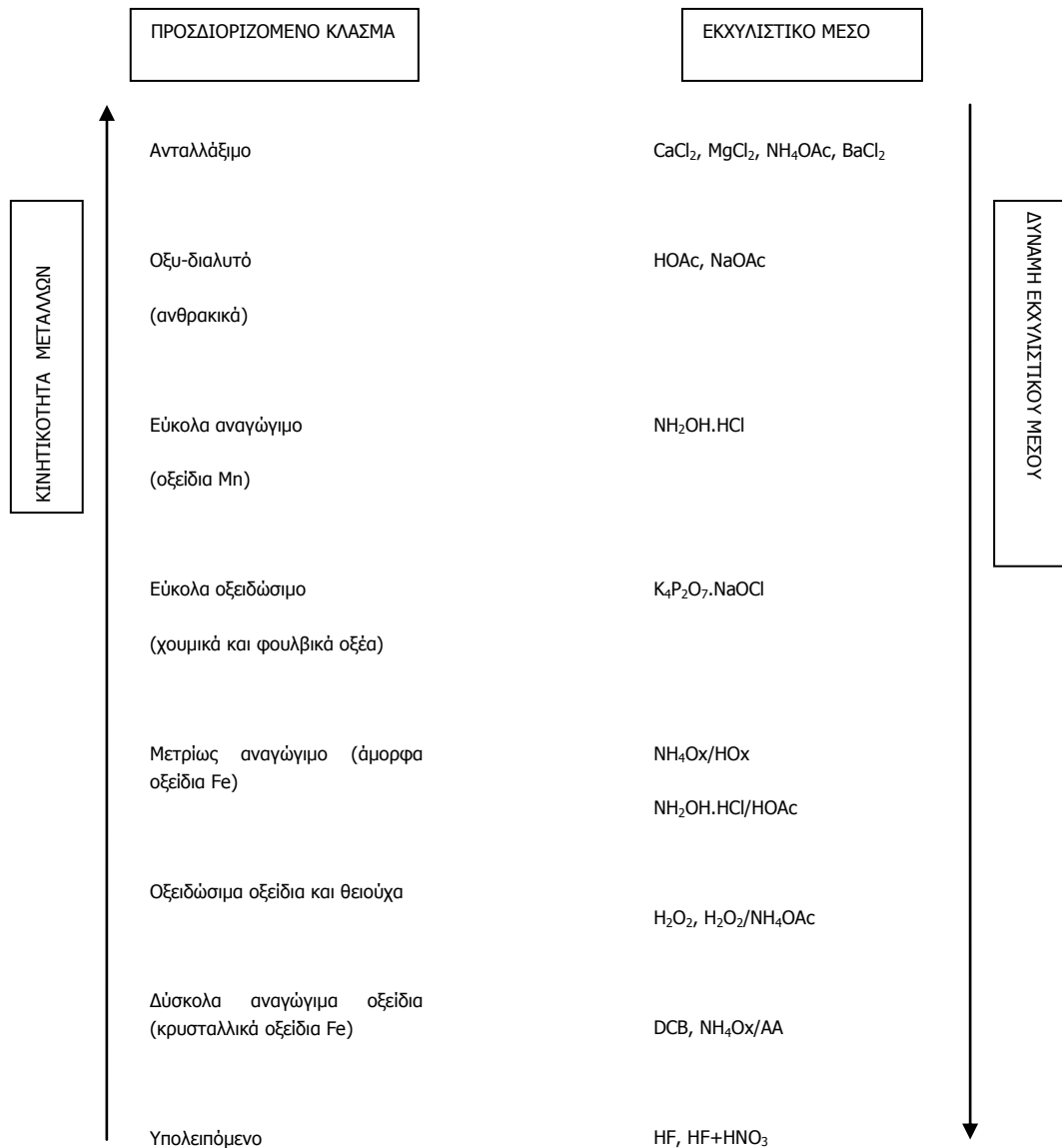
1.10.3.3. Μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων

1.10.3.3.1. Εισαγωγή στις μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων

Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο που παρέχει τη δυνατότητα κλασματοποίησης των μετάλλων, δηλαδή, την ταξινόμηση των μετάλλων σε διάφορα κλάσματα που αντιστοιχούν σε διαφορετικές φάσεις του ιζήματος οι οποίες παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά στις μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών, με άμεση συνέπεια στην κινητικότητα και στη διαθεσιμότητά τους καθώς και στην τοξικότητα που μπορεί να προκαλέσουν.

Οι διαδοχικές εκχυλίσεις, χρησιμοποιούνται για τη βραχυπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη εκτίμηση της κινητικότητας των ιχνοστοιχείων. Οι απλές εκχυλίσεις δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση μακροπρόθεσμου κινδύνου και θα πρέπει να χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τις διαδοχικές εκχυλίσεις (Quevauviller et al., 1996). Η εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων με χημικές εκχυλίσεις, έχει άμεση σχέση με τα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά την απόρριψη των βυθοκορημάτων (Calmano et al., 1982) διότι για τη διαχείριση ρυπασμένων με μέταλλα ιζημάτων είναι χρήσιμη η γνώση της κατανομής των μετάλλων καθώς και η διερεύνηση της ανταλλαγής μετάλλων μεταξύ στερεών και υγρού κλάσματος (Roulier et al., 2010).

Κατά τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων εφαρμόζονται στο ίζημα διαδοχικά κατάλληλα αντιδραστήρια με συγκεκριμένη σειρά, αυξάνοντας τη δραστητικότητά τους (reactivity). Τα αντιδραστήρια που συνήθως χρησιμοποιούνται, όπως διαπιστώνεται και από τις μεθόδους που περιγράφονται στις παρακάτω παραγράφους (Filgueiras et al., 2002) απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα. Ο σύνθητες αριθμός εφαρμοζόμενων σταδίων είναι 3 με 8.



Σχήμα 1-7 Σχέση μεταξύ της κινητικότητας των μετάλλων στα προσδιοριζόμενα κλάσματα και της δύναμης των εκχυλιστικών μέσων των κοινών χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται στις μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων (Filgueiras et al., 2002)

* DCB: sodium citrate/sodium dithionite buffer

Η κατανομή των μετάλλων κατά την κλασματοποίηση μπορεί να αποτελέσει ένδειξη της προέλευσης των μετάλλων. Σε μη ρυπασμένα εδάφη ή ιζήματα, τα μέταλλα είναι κυρίως δεσμευμένα με πυριτικά ενώ στα ρυπασμένα, τα μέταλλα είναι περισσότερο ευκίνητα και δεσμευμένα σε άλλες φάσεις του ιζήματος (Rauret, 1998), π.χ. υψηλή συγκέντρωση μετάλλων στα ανταλλάξιμα και στα διαλυτά με οξέα (δεσμευμένο με ανθρακικά) κλάσματα υποδεικνύει ρύπανση ανθρωπογενούς προέλευσης (Tack and Verloo, 1995). Θεωρείται ότι τα

μέταλλα συγκρατούνται ασθενώς σε αυτές τις φάσεις και είναι δυνατό να βρεθούν σε ισορροπία με την υδάτινη στήλη και να γίνουν περισσότερο βιοδιαθέσιμα.

Σε εργασία των Davutluoglu et al, συγκρίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν εφαρμόζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων, με κάποια κριτήρια του κώδικα εκτίμησης διακινδύνευσης (risk assessment code: RAC) όπως αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα (Davutluoglu et al., 2010). Το κριτήριο που δίνεται στον πίνακα συνιστά ότι όταν σε ένα ιζήμα, το ποσοστό του κλάσματος των μετάλλων που εκλύεται στο ανταλλάξιμο και στο όξυ-διαλυτό κλάσμα είναι μικρότερο του 1% των ολικών μετάλλων, τότε μπορεί να θεωρηθεί ασφαλές για το περιβάλλον. Βέβαια, πρόκειται για ένα κριτήριο που λαμβάνει υπόψη μόνο το ποσοστό και όχι τη συγκέντρωση των μετάλλων ή οποία έχει πολύ μεγαλύτερη σημασία.

Πίνακας 1-14 Εκτίμηση διακινδύνευσης όπως αναφέρεται σε εργασία των Davutluoglu et al, 2010, λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό των μετάλλων στο ανταλλάξιμο και οξύ-διαλυτό κλάσμα προς τη συγκέντρωση των ολικών μετάλλων

Εκτίμηση Διακινδύνευσης (κώδικας)	Κριτήριο (%) ανταλλάξιμου και όξυ-διαλυτού κλάσματος
Όχι κίνδυνος (risk)	<1
Χαμηλός κίνδυνος	1-10
Μέτριος κίνδυνος	11-30
Υψηλός κίνδυνος	31-50
Πολύ υψηλός κίνδυνος	>50

Η κλασματοποίηση των ιχνοστοιχείων στα δείγματα χώματος/ ιζήματος έχει θεωρηθεί από ορισμένους ερευνητές ως μη ικανοποιητική επειδή οι εφαρμοζόμενες τεχνικές παρουσιάζουν περιορισμούς και τα κλάσματα ορίζονται λειτουργικά (operational defined) και όχι βάσει γεωχημικών φάσεων (Hlavay et al., 2004), θεωρώντας ότι τα αντιδραστήρια έχουν περιορισμένη επιλεκτικότητα για την εκχύλιση των μετάλλων από συγκεκριμένες φάσεις, με αποτέλεσμα να διαλυτοποιούνται μέταλλα και από άλλες φάσεις (Filgueiras et al., 2002). Παρακάτω γίνεται αναφορά στα προβλήματα και τους περιορισμούς που αποδίδονται στις μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων.

Υπάρχουν τρεις σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης:

- (α) οι χημικές ιδιότητες του εκχυλιστικού μέσου,
- (β) η εκχυλιστική αποτελεσματικότητα και επιλεκτικότητα του εκχυλιστικού μέσου,
- (γ) οι πειραματικές συνθήκες.

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που εμπλέκονται όπως:

- (α) η σειρά των διαδοχικών σταδίων που θα ακολουθηθεί

(β) η επίδραση του υποστρώματος το οποίο συμβάλλει στο φαινόμενο της επαναπροσρόφησης και στη ρυθμιστική ικανότητα των ιζημάτων σε μεταβολές του pH

(γ) η ετερογένεια του δείγματος.

Παρόλα τα προβλήματα που μπορεί να παρουσιαστούν, οι μέθοδοι των διαδοχικών εκχυλίσεων αναπτύσσονται, εφαρμόζονται ευρέως από πολλούς ερευνητές, και εξελίσσονται.

Έχουν δημοσιευθεί αρκετές ανασκοπήσεις οι οποίες είτε αναφέρονται σε μεθόδους απλών και διαδοχικών εκχυλίσεων για την κλασματοποίηση στοιχείων εστιάζοντας κυρίως στο χώμα (Kennedy et al., 1997, Rao et al., 2008) είτε αναφέρονται σε μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων που έχουν εφαρμοστεί σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα όπως στο χώμα, στα ιζήματα, στη λάσπη και στην ιπτάμενη τέφρα (Filgueiras et al., 2002), καθώς και ανασκοπήσεις που περιγράφουν διάφορες μεθόδους που εφαρμόζονται για την κλασματοποίηση των μετάλλων σε χώμα και ίζημα (Tack and Verloo, 1995). Αυτές οι μέθοδοι αναφέρονται στον πίνακα 1-15.

Πίνακας 1-15 Εφαρμοζόμενες αναλυτικές μέθοδοι για τη χημική κλασματοποίηση (speciation) μετάλλων (Tack and Verloo, 1995)

Μέθοδος	Προσδιοριζόμενο είδος μετάλλου
Υγρή φάση	
Ηλεκτροανάλυση	
Ηλεκτρόδια επιλεκτικά σε ιόντα (Ion selective electrodes)	Συγκέντρωση ελεύθερων ιόντων
Βολτάμετρο	Συγκέντρωση ελεύθερων ιόντων και ασταθών ενώσεων
Φασματοσκοπία	
Φασματοφωτομετρία	Συγκεκριμένες μορφές
Παραγωγή υδριδίων	Ανόργανα και οργανομεταλλικά είδη. Διαφορετική οξειδωτική κατάσταση (Sn, As, Se, Bi, Te, Hg)
Χρωματογραφία	
HPLC	Κατιόντα, ανιόντα, ενώσεις μετάλλων, ανόργανες μορφές
GC ή LC	Οργανομεταλλικές ενώσεις του Hg, Sn, Pb
Φυσικοχημική κλασματοποίηση	
Ρητίνες ιοντοανταλλαγής	Ελεύθερα ιόντα και ασταθείς ενώσεις
UV-irradiation	Οργανικές ενώσεις
Υγρή εκχύλιση	Οργανικές ενώσεις
Κατανομή κατά μέγεθος	
Φίλτραση	Διαλυτό και σωματιδιακό
Φυγοκέντρωση	Διαλυτό και σωματιδιακό
Διάλυση	Διαφορετικό φορτίο (charge), διαφορετικό μοριακό μέγεθος
Υπερδιήθηση	Μοριακό μέγεθος
Gel filtration χρωματογραφία	Ελεύθερες μορφές και ενώσεις διαφορετικού μοριακού μεγέθους
Στερεά φάση	
Απλές εκχυλίσεις	Διαλυτά κλάσματα στα εκχυλιστικά μέσα
Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων	Γεωχημικά κλάσματα
Ρητίνες ιοντοανταλλαγής	Ασταθή κλάσματα

Επιπλέον, υπάρχουν ανασκοπήσεις που αναφέρονται στη χρησιμότητα και στους περιορισμούς των διαδοχικών εκχυλίσεων ώστε να εκτιμηθεί το μέλλον των διαδοχικών χημικών εκχυλίσεων (Bacon and Davidson, 2008), καθώς και στη χρήση και εφαρμογή του πρότυπου υλικού αναφοράς, BCR-701, ενός πρότυπου ιζήματος που έχει παρασκευαστεί για την πιστοποίηση της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων BCR (Sutherland, 2010),

Σε σχετική δημοσίευση του Rauret γίνεται σύνοψη των εκχυλιστικών διαδικασιών που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό των μετάλλων σε ρυπασμένα ιζήματα και χώμα, στην οποία γίνεται αναφορά και σε απλές εκχυλιστικές μεθόδους και σε μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων (Rauret, 1998).

Οι ενόργανες μέθοδοι όπως XRD (X-ray diffraction), scanning electron microscopy energy dispersive microanalysis, δεν εφαρμόζονται για την κλασματοποίηση των μετάλλων λόγω μη ευαισθησίας των μεθόδων στις σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα διάφορα κλάσματα (Ure, 1991).

Στις παρακάτω παραγράφους γίνεται ανασκόπηση των μεθόδων των διαδοχικών εκχυλίσεων που έχουν εφαρμοστεί και εφαρμόζονται, και συγκρίνονται τα πρωτόκολλα διαδοχικών εκχυλίσεων που εφαρμόζονται ευρέως, δηλαδή το πρωτόκολλο BCR και η μέθοδος που προτάθηκε από τον Tessier.

1.10.3.3.2. Ανασκόπηση μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων

Σε αυτή την παράγραφο θα αναφερθούν μερικές μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων, ξεκινώντας από τις ευρέως εφαρμοζόμενες.

❖ Μέθοδος των Tessier *et al.*

Αποτελεί ίσως την πιο διαδεδομένη και πιο ευρέως εφαρμοζόμενη μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων (Tessier *et al.*, 1979). Εφαρμόζεται είτε όπως περιγράφεται παρακάτω είτε με αρκετές τροποποιήσεις. Τα βήματα που ακολουθούνται περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα. Ο όγκος των διαλυμάτων που αναφέρονται παρακάτω αντιστοιχούν σε ποσότητα 1 g δείγματος (ξηρού βάρους).

Πίνακας 1-16 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου^a Tessier

Στάδιο	Κλάσμα	Αντιδραστήριο	Πειραματικές συνθήκες
1	Ανταλλάξιμα μέταλλα	8 mL 1 M MgCl ₂ σε pH 7	1 h σε T _{δοματίου}
2	Μέταλλα δεσμευμένα σε ανθρακικά	8 mL 1 M οξικό νάτριο (NaOAc), pH 5 με CH ₃ COOH	5 h σε T _{δοματίου}
3	Μέταλλα δεσμευμένα σε Fe-Mn οξείδια	20 mL 0,04 M hydroxylammonium chloride (NH ₂ OH·HCl) σε 25% CH ₃ COOH	6 h στους 96±3 °C
4	Μέταλλα δεσμευμένα σε οργανικό υλικό	3 mL 0,02 M HNO ₃ και 5 mL 30% H ₂ O ₂ ρυθμισμένο σε pH 2 με HNO ₃ ,	2 h στους 85±2 °C
		3 mL 30% H ₂ O ₂	3 h στους 85±2 °C
		5 mL 3,2 M οξικό αμμώνιο (CH ₃ COONH ₄) σε 20% HNO ₃	30 min σε T _{δοματίου}
5	Υπολειπόμενο	Χώνευση με HF-HClO ₄	

^a για 1 g ξηρού δείγματος, T_{δοματίου}: θερμοκρασία δωματίου

❖ Τροποποιημένη μέθοδος των Tessier et al. 1979

Αποτελεί από τις πιο συνηθισμένες τροποποιήσεις του σχήματος Tessier. Στην προκειμένη περίπτωση γίνεται διαχωρισμός των μετάλλων δεσμευμένα με τα οξείδια του σιδήρου από αυτά που είναι δεσμευμένα με τα οξείδια του μαγγανίου (Belzile et al., 1989). Τα βήματα που ακολουθούνται αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1-17 Λειτουργικές συνθήκες της τροποποιημένης μεθόδου Tessier (Belzile et al., 1989)

Στάδιο	Κλάσμα	Αντιδραστήριο	Πειραματικές συνθήκες
1	Ανταλλάξιμα μέταλλα	1 M MgCl ₂ σε pH 7	30 min σε T _{δοματίου}
2	Μέταλλα δεσμευμένα σε ανθρακικά	1 M NaOAc, ρυθμισμένο σε pH 5 με CH ₃ COOH	5 h σε T _{δοματίου}
3	Μέταλλα δεσμευμένα σε Mn- οξείδια	0,1 M NH ₂ OH.HCl σε 0,1 M HNO ₃	30 min σε T _{δοματίου}
4	Μέταλλα δεσμευμένα σε Fe- οξείδια	0,04 M NH ₂ OH.HCl σε 25% CH ₃ COOH	6 h στους 96±3 °C
5	Μέταλλα δεσμευμένα σε οργανικό υλικό	3 mL 0,02 M HNO ₃ και 5 mL 30% H ₂ O ₂ ρυθμισμένο σε pH 2 με HNO ₃ 3 mL 30% H ₂ O ₂ 5 mL 3,2 M CH ₃ COONH ₄ σε 20% HNO ₃	2 h στους 85±2 °C 3 h στους 85±2 °C 30 min σε T _{δοματίου}

T_{δοματίου}: θερμοκρασία δωματίου

❖ Πρωτόκολλο BCR

Η μέθοδος BCR προτάθηκε από το Κοινοτικό Γραφείο Αναφοράς (Community Bureau of Reference: BCR), όπου τώρα ονομάζεται Πρόγραμμα προτύπων, μέτρησης και δοκιμών (The Standards, Measurement and Testing Programme). Η μέθοδος είναι αποτέλεσμα προσπαθειών εναρμόνισης των διάφορων μεθόδων εκχύλισης που υπάρχουν και εφαρμόζονται (Thomas et al., 1994). Αναπτύχθηκε για την ανάλυση μετάλλων σε ιζήματα, έχει τυποποιηθεί και υπάρχουν διαθέσιμα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (CRMs). Υπάρχουν δύο πιστοποιημένα ιζήματα (CRM 601 και 701) όπου έχουν πιστοποιηθεί εφαρμόζοντας την κλασική και την τροποποιημένη BCR αντίστοιχα, καθώς και πιστοποιημένη λάσπη αποχέτευσης και ασβεστούχα χρώματα (CRMs BCR 483, 484, 600, 700). Τα βήματα που ακολουθούνται αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1-18 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου^a BCR (Thomas et al., 1994)

Στάδιο	Κλάσμα	Αντιδραστήριο	Πειραματικές συνθήκες
1	Ανταλλάξιμο και οξυδιαλυτό	40 mL 0,11 M CH ₃ COOH	16 h σε T _{δωματίου}
2	Αναγώγιμο	40 mL 0,1 M NH ₂ OH·HCl οξυνισμένο σε pH 2 με HNO ₃	16 h σε T _{δωματίου}
3	Οξειδώσιμο	10 mL 8,8 M H ₂ O ₂ 10 mL 8,8 M H ₂ O ₂ 50 mL 1 M CH ₃ COONH ₄ με pH 5 ρυθμισμένο με CH ₃ COOH	1 h σε T _{δωματίου} και 1 h στους 85 °C 1 h στους 85 °C 16 h σε T _{δωματίου}

^a για 1 g ξηρού δείγματος, T_{δωματίου}: θερμοκρασία δωματίου

❖ Τροποποιημένη μέθοδος BCR

Η μέθοδος BCR τροποποιήθηκε από τους Rauret (Rauret et al., 1999) και Sahuquillo (Sahuquillo et al., 1999) και περιγράφεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1-19 Λειτουργικές συνθήκες της τροποποιημένης μεθόδου^a BCR

Στάδιο	Κλάσμα	Αντιδραστήριο	Πειραματικές συνθήκες
1	Ανταλλάξιμο και οξυδιαλυτό	40 mL 0,11 M CH ₃ COOH	16 h στους 22±5°C
2	Αναγώγιμο	40 mL 0,5 M NH ₂ OH·HCl ρυθμισμένο σε pH 2 με HNO ₃	16 h στους 22±5°C
3	Οξειδώσιμο	10 mL 8,8 M H ₂ O ₂	1 h σε T _{δοματίου} και 1 h στους 85±2°C
		10 mL 8,8 M H ₂ O ₂	1 h στους 85±2°C
		50 mL 1 M CH ₃ COONH ₄ ρυθμισμένο σε pH 2 με π.HNO ₃	16 h στους 22±5°C

^a για 1 g δείγματος

❖ Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων εφαρμοσμένη από τους McGrath και Cegarra

Η μέθοδος των McGrath και Cegarra (McGrath and Cegarra, 1992) για την κλασματοποίηση στοιχείων, εφαρμόστηκε κυρίως σε χρώματα και βασίζεται σε προηγούμενη μέθοδο διαδοχικών εκχυλίσεων (Lund 1980). Τα στάδια από τα οποία αποτελείται αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1-20 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων των McGrath και Cegarra (1992)

Στάδιο	Κλάσμα	Αντιδραστήριο	Πειραματικές συνθήκες
1	Υδατοδιαλυτό και ανταλλάξιμο	10 mL 0,1 M CaCl ₂	16 h
2	Δεσμευμένα σε οργανικό υλικό	10 mL 0,5 M NaOH. Ακολουθεί χώνευση του υπερκείμενου με <i>aqua regia</i>	16 h
3	Δεσμευμένα ανθρακικά	10 mL 0,05 M Na ₂ EDTA	1 h
4	Υπολειπόμενο κλάσμα	Χώνευση με <i>aqua regia</i>	

^a για 1 g δείγματος

- ❖ Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων εφαρμοσμένη από τους (Gimenogarcia et al., 1995)

Πίνακας 1-21 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων^γ των Gimeno Garcia et al. (1995)

Στάδιο	Κλάσμα	Αντιδραστήριο	Πειραματικές συνθήκες
1	Υδατοδιαλυτό και ανταλλάξιμο	40 mL 1 M MgCl ₂ , pH 5	2 h σε T _{δοματίου}
2	Δεσμευμένα σε οργανικό υλικό	30 mL 0,5 M NaOH	16 h σε T _{δοματίου}
3	Καταβυθιζόμενα με ανθρακικά	30 mL 0,05 M Na ₂ EDTA	6 h σε T _{δοματίου}
4	Δεσμευμένα σε Fe-Mn οξείδια	30 mL 0,087 M H ₂ C ₂ O ₄ (οξαλικό οξύ), και 0,113 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (οξαλικό αμμώνιο), pH 3	4 h σε T _{δοματίου} σε σκοτάδι
5	Καταβυθιζόμενα με θειούχα	50 mL 4 M HNO ₃	16 h στους 80±2°C σε αμμόλουτρο

^γ για 10 g δείγματος, T_{δοματίου}: θερμοκρασία δωματίου

- ❖ Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων προτεινόμενη από τον Shuman

Πρόκειται για μέθοδο που εφαρμόστηκε σε χώμα (Shuman, 1979). Στο υπολειπόμενο κλάσμα, μετά τις διαδοχικές εκχυλίσεις ακολουθεί διαχωρισμός σε άμμο, ιλύς και άργιλο.

Πίνακας 1-22 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων^β προτεινόμενη από τον Shuman (1979)

Στάδιο	Κλάσμα	Αντιδραστήριο	Πειραματικές συνθήκες
1	Ανταλλάξιμο	10 g δείγμα, 40 mL 1 M Mg(NO ₃) ₂ , pH 7	2 h
2	Οργανικό υλικό	10 g δείγμα, 20 mL 0,7 M NaOCl, pH 8.5	30 min βρασμός σε υδατόλουτρο
3	Mn- οξείδια	1 g δείγμα, 20 mL 0,1 M NH ₂ OH.HCl, pH 2	30 min
4	Αμορφα Fe-οξείδια	1 g δείγμα, 50 mL 0,2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O - 0,2 M H ₂ C ₂ O ₄ , pH 3	4 h στο σκοτάδι
5	Κρυσταλλικό Fe-οξείδια	1 g δείγμα, 50 mL 0,2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O - 0,2 M H ₂ C ₂ O ₄ , pH 3, και 0,1 M ασκορβικό οξύ	30 min βρασμός σε υδατόλουτρο

❖ Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων που εφαρμόστηκε από τους Kraus και Wiegand

Σε πειράματά τους οι Kraus και Wiegand (Kraus and Wiegand, 2006) εφάρμοσαν μια μέθοδο 8 σταδίων που περιγράφεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1-23 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων προτεινόμενη από τους Kraus και Wiegand (2006)

Στάδιο	Κλάσμα	Αντιδραστήριο	Πειραματικές συνθήκες
1	κινητό	1 M NH ₄ NO ₃	24 h σε T _{δοματίου}
2	Υδατοδιαλυτό και ανταλλάξιμο και εύκολα διαλυτό οργανικό υλικό	1 M CH ₃ COONH ₄ (pH 6)	24 h σε T _{δοματίου}
3	Μέταλλα δεσμευμένα με ανθρακικά και σε Mn-οξείδια	0,1 M NH ₂ OH-HCl και 1 M CH ₃ COONH ₄ (pH 6)	30 min σε T _{δοματίου}
4	Οργανικό υλικό	0,025 M NH ₄ -EDTA (pH 4.6)	90 min σε T _{δοματίου}
5	Άμορφα Fe-οξείδια	0,2 M NH ₄ Ox (pH 3.25)	4 h σε T _{δοματίου} στο σκοτάδι (2 φορές)
6	Κρυσταλλικά Fe-οξείδια	0,1 M ασκορβικό οξύ σε 0,2 M NH ₄ Ox (pH 3.25)	30 min στους 96°C στο σκοτάδι (2 φορές)
7	Θειούχα	H ₂ O ₂ (30%) και 1 M CH ₃ COONH ₄ (pH 2)	2 h βρασμός και μετά ανάδευση 12 h σε T _{δοματίου}
8	Υπολειπόμενο	ανάλυση XRF	

T_{δοματίου}: θερμοκρασία δωματίου

❖ Διαδικασία διαδοχικών εκχυλίσεων Grimalt

Σε άρθρο των Alvarez et al. (Alvarez et al., 2001) αναφέρεται η μέθοδος Grimalt όπου αποτελείται από τα εξής στάδια:

Πίνακας 1-24 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων ^a προτεινόμενη από Grimalt (Alvarez et al., 2001)

Στάδιο	Κλάσμα	Αντιδραστήριο	Πειραματικές συνθήκες
1	Διαλυτό	Απιονισμένο νερό	90 min σε T _{δωματίου}
2	Ανταλλάξιμο	1 M CH ₃ COONH ₄	90 min σε T _{δωματίου}
3	Μέταλλα δεσμευμένα με ανθρακικά	1 M CH ₃ COONa (Ph 5 με CH ₃ COOH)	6 h σε T _{δωματίου}
4	Μέταλλα δεσμευμένα με οξειδία	0,04 M NH ₂ OH.HCl σε 25% CH ₃ COOH 1 M HNO ₃	Μέχρι εξάτμισης
5	Μέταλλα δεσμευμένα με οργανικό υλικό και θειούχα	0,02 M HNO ₃ και 30% H ₂ O ₂ 3 M CH ₃ COONH ₄	1 h στους 85°C 30 min σε T _{δωματίου}
6	Υπολειπόμενο	HNO ₃ /HClO ₄ (4:1)	2 h στους 90°C

^a Ξηρό δείγμα < 63 μm, T_{δωματίου}: θερμοκρασία δωματίου

❖ Διαδικασία διαδοχικών εκχυλίσεων όπως προτείνεται από Meguellati *et al.* (1983) (Rauret, 1998)

Πίνακας 1-25 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων ^a προτεινόμενη από Meguellati *et al.* (1983)

Στάδιο	Κλάσμα	Αντιδραστήριο	Πειραματικές συνθήκες
1	Ανταλλάξιμο	16 mL 1 M BaCl ₂	2 h σε T _{δωματίου}
2	Οξειδώσιμο	10 mL 30% H ₂ O ₂ και 6 mL 0,02 M HNO ₃ 10 mL 3,5 M CH ₃ COONH ₄	5 h σε T _{δωματίου} 1 h στους 98°C 1 h σε T _{δωματίου}
3	Οξυδιαλυτό	35 mL 1 M CH ₃ COOH και 0,6 M NaOAc	5 h στους 24±2°C
4	Αναγώγιμο	35 mL 0,1 M NH ₂ OH·HCl και 25% (v/v) CH ₃ COOH 10 mL 3,5 M CH ₃ COONH ₄	4 h σε T _{δωματίου} 1 h στους 98°C 1 h σε T _{δωματίου}

^a για 1 g δείγματος, T_{δωματίου}: θερμοκρασία δωματίου

❖ Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων προτεινόμενη από τους Kurilov et al.

Στην προκειμένη περίπτωση, η μέθοδος εφαρμόστηκε σε θαλάσσιο ίζημα (Kurilov et al., 2009) Τα στάδια από τα οποία απαρτίζεται περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1-26 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων^β προτεινόμενη από τους Kurilov et al. (2009)

Στάδιο	Κλάσμα	Είδος μετάλλων	Αντιδραστήριο	Πειραματικές συνθήκες
1	Ανταλλάξιμο/ υδατοδιαλυτό	Ιόντα συνδεδεμένα με το υπόστρωμα του δείγματος με ασθενείς ηλεκτροστατικούς δεσμούς	20 mL 0,05 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	4 h στους 25°C
2	Οξυδιαλυτό	Κυρίως ροφημένα ιόντα σε ανθρακικά	20 mL 0,43 M CH_3COOH	16 h στους 25°C
3	Εύκολα αναγώγιμο	Στοιχεία δεσμευμένα με άμορφα οξείδια μαγγανίου	20 mL 0,1 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	4 h στους 25°C
4	Εύκολα οξειδώσιμο	Στοιχεία δεσμευμένα με χουμικά και φυλβικά	20 mL 0,1 M $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{KOH}$ (pH 11)	16 h στους 25°C
5	Μέτρια Αναγώγιμο	Στοιχεία δεσμευμένα με άμορφα οξείδια σιδήρου και αργιλίου	20 mL 0,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 3)	4 h στους 25°C
6	Δύσκολα οξειδώσιμο	Θειούχα, στοιχεία δεσμευμένα με σταθερά οργανικά συστατικά	5 mL 30% H_2O_2 20 mL 1,0 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{HNO}_3$, (pH 2)	1 h στους 85°C (δύο φορές) 4 h στους 25°C
7	Δύσκολα αναγώγιμο	Στοιχεία δεσμευμένα με κρυσταλλικά οξείδια σιδήρου και αργιλίου	20 mL 0,2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 / 0,2 \text{ M } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, σε 0,1 M ασκορβικό οξύ (pH 3)	30 min στους 96°C

❖ Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων προτεινόμενη από τους McLaren και Crawford

Τη δεκαετία του 70, οι McLaren και Crawford (McLaren and Crawford, 1973) μελέτησαν τον τρόπο δέσμευσης του χαλκού στο χώμα και την κινητικότητά του σε 24 δείγματα χώματος από το Ηνωμένο Βασίλειο (UK) με pH που κυμαινόνταν από 3,2 έως 7,3, για να συσχετίσουν τα χαρακτηριστικά του χώματος, όπως το ποσοστό του οργανικού άνθρακα, το ποσοστό της αργίλου, της τιμής του pH με την κατανομή του χαλκού στις διάφορες γεωχημικές φάσεις. Έτσι, ανέπτυξαν μία μέθοδο διαδοχικών εκχυλίσεων για την κλασματοποίηση του χαλκού σε χώματα. Η μέθοδος αποτελείται από τα εξής 5 κλάσματα:

Πίνακας 1-27 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων προτεινόμενη από τους McLaren και Crawford (1973)

Στάδιο	Κλάσμα	Αντιδραστήριο	Πειραματικές συνθήκες
1	ανταλλάξιμο	0,05 M CaCl ₂	24 h στους 30°C
2	Δεσμευμένο με ανόργανα στοιχεία	2,5% CH ₃ COOH	24 h
3	Δεσμευμένο σε οργανικό υλικό	Χρησιμοποιείται νέα ποσότητα χώματος 1 M potassium pyrophosphate (K ₄ P ₂ O ₇ ·H ₂ O)	16 h
4	Εγκλωβισμένος χαλκός σε οξείδια	50 mL απιονισμένο νερό 0,1 M H ₂ C ₂ O ₄ , 0,175 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , pH 3,25	Εξάτμιση μέχρι ξηρού 2 h έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία
5	υπολειπόμενο	Χώνευση με HF	

❖ Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων προτεινόμενη από τους Campanella et al.

Προτείνεται μια νέα μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων 5 σταδίων που μπορεί να εφαρμοστεί σε ιζήματα (Campanella et al., 1995). Σε αυτή τη μέθοδο διαχωρίζεται το κλάσμα των μετάλλων που είναι δεσμευμένο σε οργανικό υλικό από αυτό των θειούχων. Τα βήματα που ακολουθούνται, αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1-28 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων ^β των Campanella et al. (1995)

Στάδιο	Κλάσμα	Αντιδραστήριο	Πειραματικές συνθήκες
1	Ανταλλάξιμο και δεσμευμένο με ανθρακικά	90 mL 1 M CH ₃ COONH ₄ , pH 5	24 h στους 20°C
2	Αναγώγιμο και δεσμευμένα με Mn οξειδία	90 mL 1 M NH ₂ OH·HCl 1:1 σε 25% (v/v) CH ₃ COOH	24 h
3	Δεσμευμένα σε οργανικό υλικό	25 mL 0,1 M HCl	
4	Δεσμευμένα με χουμικά συστατικά	25 mL 0,5 M NaOH και μετά χώνευση με 8 mL π.HNO ₃ και 4 mL π.HF	Σε φούρνο μικροκυμάτων
5	Δεσμευμένα με θειούχα	25 mL 8 M HNO ₃	3 h στους 85°C

^β για 5 g δείγματος

- ❖ Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων προτεινόμενη από τους Saha et al.

Στην προκειμένη περίπτωση, η μέθοδος εφαρμόστηκε σε χώμα και αποτελεί συνδυασμό άλλων μεθόδων εκχύλισης (Saha et al., 1991). Τα στάδια από τα οποία απαρτίζεται περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1-29 Λειτουργικές συνθήκες της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων ^β προτεινόμενη από τους Saha et al. (1991)

Στάδιο	Κλάσμα	Αντιδραστήριο	Πειραματικές συνθήκες
1	Υδατοδιαλυτό και ανταλλάξιμο	10 mL 1 M CH ₃ COONH ₄ (pH 7)	30 min
2	Δεσμευμένο σε οργανικό υλικό	α) 10 mL 0,1 M K ₄ P ₂ O ₇	16 h
		β) 10 mL 0,1 M KCl	30 min
3	Δεσμευμένο με Mn οξείδια	10 mL 0,1 M NH ₂ OH.HCl	30 min
4	Άμορφα Fe-οξείδια	10 mL 0,2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	4 h
5	Κρυσταλλικά Fe-οξείδια	0,2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ και 0,1 M Ασκορβικό οξύ	30 min βρασμός σε υδατόλουτρο

^β για 5g δείγματος

1.10.3.3.3. Σύγκριση μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων

Οι μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων παρουσιάζουν διαφορές σχετικά με τα αντιδραστήρια που εφαρμόζονται, τις λειτουργικές συνθήκες και τον αριθμό των σταδίων της κλασματοποίησης. Μικρές αλλαγές στις πειραματικές συνθήκες (π.χ. στο pH, στη θερμοκρασία, στη χρονική διάρκεια ανάδευσης, στην αναλογία εκχυλιστικού μέσου και ιζήματος, στο μέγεθος σωματιδίων κ.α.) δημιουργούν διαφορές στην κλασματοποίηση με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολη η σύγκριση των αποτελεσμάτων (Sahuquillo et al., 1999, Davidson et al., 1999a).

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι αυτή που περιγράφεται από τους Tessier et al. (Tessier et al., 1979) και το πρωτόκολλο της μεθόδου BCR (Ure et al., 1993). Το πρωτόκολλο BCR έχει αναθεωρηθεί (Rauret, 1998) και βελτιωθεί ώστε να μειωθεί η επίδραση της αναλογίας όγκου εκχυλιστικού μέσου και μάζας ιζήματος, καθώς και του φαινομένου της επαναπροσρόφησης. Επιπλέον, τονίζεται ότι θα πρέπει να προσδιορίζονται κάποιες κρίσιμες πειραματικές παράμετροι όπως το είδος και η ταχύτητα ανάδευσης καθώς και ο βέλτιστος τρόπος διαχωρισμού υγρού-στερεού μετά την εκχύλιση (Rauret, 1998).

Υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ της μεθόδου Tessier και του πρωτόκολλου της μεθόδου BCR κυρίως στα πρώτα κλάσματα. Δεδομένου ότι η κλασματοποίηση των μετάλλων επηρεάζεται από τη μεταβολή των οξειδοαναγωγικών συνθηκών, το προκατεργασμένο ίζημα που προτείνεται να χρησιμοποιείται στη μέθοδο BCR, θα μπορούσε

να χαρακτηριστεί ως μη αντιπροσωπευτικό του φυσικού δείγματος, και η κατανομή των μετάλλων που προκύπτει να μην είναι αντιπροσωπευτική της κατανομής του φυσικού δείγματος σε συνθήκες πλησίον των συνθηκών του φυσικού του περιβάλλοντος. Δεύτερον, στο πρώτο στάδιο εκχύλισης της μεθόδου BCR, χρησιμοποιείται διάλυμα 0,1 M οξικού οξέος, ένα σχετικά ισχυρό αντιδραστήριο. Αυτό έχει ως συνέπεια, σε αυτό το στάδιο, να απομακρύνονται ταυτόχρονα τα υδατοδιαλυτά, τα ανταλλάξιμα και τα διαλυτά σε οξέα μέταλλα, χωρίς να προσφέρεται κάποια πληροφόρηση για το άμεσα ευκίνητο κλάσμα. Επομένως κρίνεται ότι κατά το πρώτο στάδιο της μεθόδου BCR, σε σχέση με τα μέταλλα που εκλύονται εφαρμόζοντας άλλα πρωτόκολλα διαδοχικών εκχυλίσεων, με πιο ήπια αντιδραστήρια στο πρώτο στάδιο, ή κατά τις δοκιμές έκπλυσης, εκλύεται σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα υπερεκτιμώντας την ποσότητα των μετάλλων που είναι άμεσα διαθέσιμη (Anderson et al., 2000).

Και οι δύο μέθοδοι χρησιμοποιούν τα ίδια αντιδραστήρια για το αναγώγιμο και οξειδώσιμο κλάσμα αλλά υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που προσδιορίζονται να είναι διαφορετικές και μη συγκρίσιμες. Σε κάποια πειράματα, έχει φανεί ότι ο αναγωγικός παράγοντας που εφαρμόζεται στη μέθοδο Tessier παρουσιάζει μεγαλύτερη εκχυλιστική ικανότητα σε σχέση με τον αντίστοιχο της μεθόδου BCR για τον μόλυβδο στο χώμα (Raksasataya et al., 1996) και για το νικέλιο και τον μόλυβδο στα ιζήματα (Lopezsanchez et al., 1993a). Αυτό έχει ως συνέπεια τα μέταλλα να παρουσιάζουν διαφορετική κατανομή. Από τη μία εκχυλίζεται μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλων στο αναγώγιμο κλάσμα της μεθόδου Tessier και από την άλλη να εκχυλίζεται μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλων στο οξειδώσιμο κλάσμα της μεθόδου BCR. Αυτή η διαφορά θα μπορούσε να αμβλυνθεί εάν γινόταν τροποποίηση στη μέθοδο BCR, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του αναγωγικού εκχυλιστικού μέσου σε 0,5 M υδροξυλαμίνη υδροχλώριο με pH 1,5.

Οι Schalscha et al. εφαρμόζοντας στα δείγματά τους τη μέθοδο Tessier και τη μέθοδο BCR παρατήρησαν ότι με την Tessier εκχυλίζεται μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλων όποτε εκτιμούν ότι αυτή η μέθοδος παρέχει καλύτερη πληροφόρηση (Schalscha et al., 1999).

Έχουν γίνει και μελέτες στις οποίες συγκρίνονται η μέθοδος Tessier και η μέθοδος BCR με άλλες μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων όπως στη δημοσίευση των (Alvarez et al., 2001) όπου συγκρίνεται η μέθοδος Tessier με τη μέθοδο Grimalt, η οποία περιλαμβάνει ένα επιπλέον στάδιο στην αρχή, στο οποίο εφαρμόζεται απιονισμένο νερό ως εκχυλιστικό μέσο.

Επίσης, σε σχετική δημοσίευση έχει γίνει σύγκριση μεταξύ των μεθόδων BCR, Tessier και Meguellati που εφαρμόστηκαν σε ιζήματα, και φάνηκε ότι η μέθοδος Tessier ήταν η πιο ακριβής και αποτελεσματική για την εκτίμηση της κινητικότητας των μετάλλων σε ιζήματα με σημαντικό περιεχόμενο σε οξείδια σιδήρου (Ariza et al., 2000a). Οι διαφορές που παρουσιάζονται αποδίδονται στη διαφορετική συγκέντρωση του αναγωγικού παράγοντα, 0,4 M για την τροποποιημένη Tessier, και 0,1 M για τη μέθοδο Meguellati και την BCR.

Συγκρίνοντας τη μέθοδο BCR με τη μέθοδο 5 σταδίων προτεινόμενη από τον Fortsner, εφαρμόζοντας τες σε 5 ιζήματα προερχόμενα από λιμνοθάλασσα, δεν προέκυψαν διαφορές στην κλασματοποίηση του ψευδαργύρου και του καδμίου ενώ σημαντικές διαφορές

προέκυψαν κυρίως για τον μόλυβδο, το χρώμιο, το νικέλιο και τον χαλκό στο οξειδώσιμο κλάσμα (Mester et al., 1998).

Οι διαφορές μεταξύ των μεθόδων των διαδοχικών εκχυλίσεων, καθιστούν δύσκολη τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την εφαρμογή αυτών των μεθόδων από διαφορετικούς ερευνητές. Η χρήση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (CRM) συμβάλλει στην επαλήθευση των μεθόδων. Για την κλασσική και τροποποιημένη μέθοδο BCR, υπάρχουν τα πιστοποιημένα ιζήματα CRMs BCR 601 και 701, αντίστοιχα.

Τέλος, σε δημοσίευση αναφερόμενη σε διεργαστηριακές αναλύσεις προέκυψε ότι τα περισσότερα λάθη εντοπίζονται στη μέθοδο βαθμονόμησης αντί της εφαρμοζόμενης μεθόδου εκχύλισης (Lopez-Sanchez et al., 1998). Επιπλέον, τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την ανομοιογένεια των δειγμάτων. Σε επόμενη παράγραφο αναλύονται εκτενέστερα τα προβλήματα που πιθανόν να παρουσιάζονται κατά την εφαρμογή των μεθόδων των διαδοχικών εκχυλίσεων.

1.10.3.3.4. Προσδιοριζόμενα κλάσματα μετάλλων με μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων

Τα κύρια κλάσματα στα οποία ταξινομούνται τα μέταλλα των περιβαλλοντικών δειγμάτων είναι τα εξής:

-Υδατοδιαλυτό κλάσμα

Τα ιχνοστοιχεία που εκχυλίζονται με απιονισμένο νερό είναι σχετικά ασταθή και επομένως δυνητικά βιοδιαθέσιμα. Αυτό το κλάσμα αποτελείται από τα ελεύθερα ιόντα και τα μέταλλα που είναι συμπλοκοποιημένα με το διαλυτό οργανικό υλικό και άλλα συστατικά. Τα μέταλλα σε αυτό το κλάσμα είναι σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η χρήση του απιονισμένου νερού ως εκχυλιστικό μέσο δημιουργεί κάποια αναλυτικά και μεθοδολογικά προβλήματα:

(α) το απιονισμένο νερό ως εκχυλιστικό μέσο δεν έχει καθόλου ρυθμιστική ικανότητα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται προβλήματα επαναπροσρόφησης (Rauret, 1998) και τα εύκολα διαλυτά στοιχεία του ιζήματος που απαντώνται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, να επηρεάζουν σημαντικά τα αποτελέσματα των εκπλύσεων των ιχνοστοιχείων (Heltai et al., 2000)

(β) συνήθως οι προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι πολύ χαμηλές με αποτέλεσμα τις περισσότερες φορές να είναι μικρότερες από το όριο ανίχνευσης των αναλυτικών μεθόδων ρουτίνας (Heltai et al., 2000).

Το υδατοδιαλυτό κλάσμα συνήθως προσδιορίζεται μαζί με το ανταλλάξιμο κλάσμα.

- Ανταλλάξιμο κλάσμα

Τα μέταλλα τα οποία εκχυλίζονται στο 1^ο στάδιο είναι ασθενώς ροφημένα, συγκρατούνται στην επιφάνεια του ιζήματος λόγω ασθενών ηλεκτροστατικών δυνάμεων και η έκλυσή τους οφείλεται κυρίως σε μηχανισμούς ιοντοανταλλαγής (Rauret, 1998).

Σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε ιζήματα ή σε ξεχωριστές γεωχημικές φάσεις (ενυδατωμένα οξειδία του σιδήρου και μαγγανίου, χουμικά οξέα και άργιλοι), έχει προκύψει ότι τα μέταλλα ήταν ασθενώς προσροφημένα σε αυτές τις φάσεις. Αλλαγές στην ιοντική σύσταση του νερού (π.χ. στη περίπτωση υδάτων σε εκβολές ποταμών) ή μείωση της τιμής του pH, πιθανόν να επηρεάσουν τις διεργασίες ρόφηση-εκρόφησης (Tessier et al., 1979).

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην προκειμένη περίπτωση είναι υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών όπως άλατα ισχυρών οξέων και βάσεων ή ασθενών οξέων και βάσεων με pH 7 (Rauret, 1998). Το πιο κοινό αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται είναι το 1 M $MgCl_2$, το οποίο συνδυάζει την ισχυρή ικανότητα ιοντοανταλλαγής του Mg^{2+} με την ικανότητα συμπλοκοποίησης των χλωριόντων (Cl^-). Αυτό το αντιδραστήριο δεν επιτίθεται στο οργανικό υλικό και στα σουλφίδια των μετάλλων (Tessier et al., 1979). Τα δισθενή κατιόντα είναι περισσότερο αποτελεσματικά στην απομάκρυνση των ανταλλάξιμων ιόντων, σε σχέση με τα μονοσθενή (π.χ. CH_3COONH_4) (Pickering, 1986). Επιπλέον, διερευνώντας τη σημασία και τη συμβολή της συμπλοκοποίησης δράσης των χλωριόντων των εκχυλιστικών διαλυμάτων στην απομάκρυνση των προσροφημένων μεταλλικών ιόντων, από σχετικά πειράματα που έχουν γίνει συγκρίνοντας τα διαλύματα 0,05 M $CaCl_2$, 1 M $MgCl_2$ ή 0,5 M $NaCl$, προέκυψε ότι το διάλυμα 0,05 M $CaCl_2$ εκτοπίζει περισσότερα Me^{2+} (Pickering, 1986). Αυτό δείχνει ότι η απόδοση της εκχύλισης εξαρτάται περισσότερο από τις ιδιότητες των κατιόντων και λιγότερο από τον σχηματισμό χλωροσυμπλόκων.

-Κλάσμα μετάλλων δεσμευμένα σε ανθρακικά

Τα ανθρακικά αποτελούν ένα πολύ σημαντικό προσροφητικό μέσο για πολλά μέταλλα όταν το οργανικό υλικό και τα οξειδία του σιδήρου και μαγγανίου είναι λιγότερο διαθέσιμα (Stone and Droppo, 1996). Το κλάσμα των μετάλλων που δεσμεύονται από τα ανθρακικά επηρεάζεται από τις αλλαγές στις τιμές του pH (Tessier et al., 1979). Τυπικό υπόστρωμα αποτελούν το ανθρακικό ασβέστιο, μαγνήσιο και σίδηρος, τα οποία διαλύονται με τη μείωση του pH (Templeton et al., 2000). Το αντιδραστήριο που συνήθως χρησιμοποιείται για την εκχύλιση των μετάλλων που είναι δεσμευμένα με τα ανθρακικά είναι το διάλυμα οξικού οξέος/ οξικού νατρίου, με pH 5. Αυτό το διάλυμα έχει την ικανότητα να διαλύει το ανθρακικό ασβέστιο αλλά όχι τελείως τον δολομίτη $CaMg(CO_3)_2$. Ο σίδηρος και το μαγγάνιο, που πιθανόν να ανιχνεύεται σε αυτό το κλάσμα, είναι σε ανηγμένη κατάσταση π.χ. $FeCO_3$ και $MnCO_3$, και δεν προέρχεται από τα οξειδία του σιδήρου και μαγγανίου που πρόκειται να διαλυτοποιηθούν σε επόμενο στάδιο (Tessier et al., 1979).

Στην περίπτωση ιζημάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε ανθρακικά (π.χ. >16% $CaCO_3$) μπορεί να μην έχει ολοκληρωθεί η διαλυτοποίησή τους και να συνεχιστεί η εκχύλιση των μετάλλων στο επόμενο κλάσμα. Αυτό το πρόβλημα θα μπορούσε να αντιμετωπιστεί αυξάνοντας την αναλογία στερεού/υγρού, (1/25), ή όπως εφαρμόζουν άλλοι ερευνητές, με τακτική ρύθμιση του pH και αύξηση της χρονικής διάρκειας της εκχύλισης (Pickering, 1986) ή ακόμα αυξάνοντας τη συγκέντρωση του αντιδραστηρίου.

Πιθανά προβλήματα που μπορεί να παρουσιαστούν σε αυτό το κλάσμα, εκτός της μερικής διαλυτοποίησης των ανθρακικών, είναι το πρόβλημα της επαναπροσρόφησης των εκχυλισμένων μετάλλων και της μείωσης του pH κατά τον αερισμό ανοξικών ιζημάτων. Είναι

πιθανό τα μέταλλα που εκχυλίζονται με το διάλυμα οξικού νατρίου, το οποίο είναι ρυθμισμένο με οξικό οξύ, να ροφηθούν πάνω σε επιφάνειες, κυρίως σε οξειδία του σιδήρου.

Επιπλέον, οι ανθρακικές μορφές των διάφορων μετάλλων έχουν διαφορετική διαλυτότητα, οπότε η διαλυτοποίησή τους σε αυτό το στάδιο μπορεί να μην είναι ολοκληρωμένη (Gleyzes et al., 2002). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η διαλυτοποίηση να συνεχίζεται και στο επόμενο στάδιο, όπου εκχυλίζεται το αναγωγίμο κλάσμα, κυρίως για τον μόλυβδο.

Τέλος, ο οξυνισμός που μπορεί να προκληθεί κατά τον αερισμό ανοξικών ιζημάτων είναι δυνατόν να προκαλέσει τη μερική διαλυτοποίηση των ανθρακικών με αποτέλεσμα να μεταβληθεί η συγκέντρωση των μετάλλων, όπως του Zn, Cd, Ni, Mn και Ca, που μετράται στο κλάσμα των δεσμευμένων με τα ανθρακικά (Buykx et al., 2000).

Γενικά, τα μέταλλα στο ανταλλάξιμο και στο οξειδιαλυτό κλάσμα θεωρούνται ως δυνητικά βιοδιαθέσιμα ενώ τα αναγωγίμα και οξειδώσιμα κλάσματα, ως σχετικώς σταθερά υπό σύνηθες περιβαλλοντικές συνθήκες (Buykx et al., 2000).

-Κλάσμα μετάλλων δεσμευμένα σε οξειδία μαγγανίου και σε οξειδία σιδήρου

Τα οξειδία μαγγανίου και σιδήρου υπάρχουν ως κόνδυλοι (nodules), συγκρίματα (concretions), υλικά πλήρωσης ανάμεσα στα σωματίδια ή απλώς ως επίστρωση των σωματιδίων (Pickering, 1986). Τα οξειδία αποτελούν δεσμευτές (scavengers) των μετάλλων και είναι θερμοδυναμικά ασταθή υπό ανοξικές συνθήκες (Pickering, 1986). Η οξείδωση του μαγγανίου (II) στα φυσικά νερά είναι πιο αργή διαδικασία σε σχέση με την οξείδωση του σιδήρου (II) (Pickering, 1986). Οι ενώσεις των οξειδίων-υδροξειδίων των θαλάσσιων ιζημάτων αποτελούνται από ανεπαρκές κρυσταλλικό υλικό αλλά, μπορεί και να περιέχουν περισσότερα κρυσταλλικά οξειδία από αυτά που απαντώνται στα περισσότερα επιφανειακά ιζήματα (Pickering, 1986). Η ικανότητα προσρόφησης των ενώσεων σιδήρου και μαγγανίου που υπάρχουν στα ιζήματα, αλλάζουν σημαντικά ανάλογα με τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν, δημιουργώντας είτε θειούχο σιδήρου ή οξειδία-υδροξειδία σιδήρου, από τα οποία εκλύονται συγκαταβυθιζόμενα ή προσροφημένα μέταλλα, με κάθε μεταβολή κυρίως στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες (Templeton et al., 2000). Κατά συνέπεια, η αναγωγή του Fe^{3+} και Mn^{4+} υπό ανοξικές συνθήκες και η επακόλουθη διαλυτοποίηση των οξειδίων τους, μπορεί να επιφέρει την έκλυση προσροφημένων μετάλλων (Marin et al., 1997, Clevenger, 1990).

Το αναγωγίμο κλάσμα μπορεί να διαχωριστεί σε ακόμα τρία κλάσματα: το εύκολα αναγωγίμο κλάσμα (Mn-οξειδία), μετρίως αναγωγίμο κλάσμα (άμορφα οξειδία σιδήρου) και το δύσκολα αναγωγίμο κλάσμα (κρυσταλλικό οξειδίο του σιδήρου), όμως αυτός ο διαχωρισμός εφαρμόζεται σε λίγες μεθόδους (Krishnamurti et al., 1995).

Τα πιο αποτελεσματικά αντιδραστήρια περιέχουν ένα αναγωγικό παράγοντα και έναν υποκαταστάτη συμπλόκου ικανό να συγκρατήσει τα ιόντα που εκλύονται και είναι σε διαλυτή μορφή (Pickering, 1986).

Η υδροξυλαμίνη είναι ένας αναγωγικός παράγοντας ($E^{\circ}=-1,87$ V) και η ικανότητά της να διαλυτοποιεί τα διάφορα μεταλλικά οξειδία εξαρτάται από το pH, τη συγκέντρωση, τη

χρονική διάρκεια εκχύλισης και τη θερμοκρασία (Gleyzes et al., 2002). Η χρήση 0,1 M διαλύματος υδροξυλαμίνης σε 0,01 M νιτρικό οξύ και για ανάδευση 30 min, μπορεί επιλεκτικά να διαλυτοποιήσει τα οξειδία του μαγγανίου (Chao, 1972).

Για τη διαλυτοποίηση των οξειδίων του σιδήρου χρειάζεται ζεστό περιβάλλον και αντικαθίσταται το νιτρικό οξύ με οξικό οξύ 25% (ή 0,25 M HCl) ώστε να αποτραπούν τυχόν προβλήματα επαναπροσρόφησης. Έχει επιλεγθεί το οξικό οξύ διότι σχηματίζονται πιο σταθερά σύμπλοκα των μετάλλων με το οξικό παρά με τα χλωριόντα (Gleyzes et al., 2002). Επιπλέον, η διαλυτοποίηση των οξειδίων του σιδήρου ευνοείται από τη μείωση του pH (Chao, 1972).

Η υδροξυλαμίνη διαλυμένη σε οξικό οξύ είναι ικανή να σπάσει τους δεσμούς μεταξύ των μετάλλων με τα άμορφα οξειδία του σιδήρου και τα δύσκολα αναγώγιμα κρυσταλλικά οξειδία του σιδήρου, αφήνοντας ανεπηρέαστα τα πυριτικά και το οργανικό υλικό (Cabral and Lefebvre, 1998, Gouws and Coetzee, 1997).

- Κλάσμα μετάλλων δεσμευμένα σε οργανικό υλικό

Τα μέταλλα που εκχylίζονται στο 4^ο κλάσμα θεωρείται ότι είναι δεσμευμένα σε οργανικό υλικό όπως σε σταθερά χουμικά συστατικά (Rao et al., 2008), σε ζωντανούς οργανισμούς, σε αποσαθρώματα (detritus) και σε επιστρώσεις σε σωματίδια μετάλλων. Γενικότερα, τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα στο οργανικό υλικό δεν θεωρούνται εύκολα διαθέσιμα επειδή δεσμεύονται από σταθερά χουμικά συστατικά μεγάλου μοριακού βάρους, τα οποία ελευθερώνουν μικρή ποσότητα μετάλλων με αργό ρυθμό (Filgueiras et al., 2002). Τα μέταλλα μπορεί να είναι δεσμευμένα είτε με αντιδράσεις συμπλοκοποίησης είτε να απαντώνται σε οργανισμούς λόγω βιοσυσσώρευσης σε αυτούς. Στα ιζήματα και στο χώμα, το οργανικό υλικό αποτελείται κυρίως από χουμικά και φουλβικά οξέα και σε μικρότερο βαθμό από πεπτίδια, πρωτεΐνες, αμινοξέα, λίπη και ρητίνες (Pickering, 1986).

Υπό οξειδωτικές συνθήκες, το οργανικό υλικό παρουσιάζει τάση αποσύνθεσης οδηγώντας σε έκλυση ροφημένων μετάλλων. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιείται συχνά για την οξείδωση του οργανικού υλικού και έχει δυναμικό οξειδοαναγωγής $E^{\circ} = 1,77 \text{ V}$. Η προσθήκη 30% υπεροξειδίου του υδρογόνου, προωθεί την οξείδωση του οργανικού υλικού, την αναγωγή των οξειδίων του Mn (IV) και ενισχύει τη μετατόπιση κατιόντων από τα υδροοξειδία σιδήρου (Pickering, 1986). Επιπλέον, η χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, έχει την τάση εκτός από το να διαλύει το οργανικό υλικό, να οξειδώνει παράλληλα και τις θειούχες ενώσεις, εάν υπάρχουν (Tessier et al., 1979). Χρησιμοποιείται διαλυμένο σε νιτρικό οξύ ώστε να αποτραπεί η δέσμευση των μετάλλων από οξειδία του σιδήρου που πιθανόν να λάβει χώρα σε υψηλότερες τιμές pH. Επίσης, το νιτρικό οξύ χρησιμοποιείται λόγω της ικανότητάς του να διαλυτοποιεί εν μέρει κάποια υποστρώματα, ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Κατά την εκχύλιση σε αυτό το στάδιο είναι πολύ πιθανό να γίνει σημαντική επαναπροσρόφηση των εκκλύμενων μετάλλων, γι'αυτό ακολουθεί εκχύλιση με έναν ήπιο συμπλοκοποιό παράγοντα, όπως το οξικό αμμώνιο σε νιτρικό οξύ (Tessier et al., 1979). Ένα σημαντικό παραπροϊόν κατά την αποσύνθεση του οργανικού υλικού αποτελεί το οξαλικό οξύ, το οποίο έχει την ικανότητα να διαλυτοποιεί οξειδία του σιδήρου και να προκαλεί καταβύθιση διαλυτών οξαλικών ενώσεων (Pickering, 1986). Όμως τα σχηματιζόμενα

οξαλικά μπορούν να καταστραφούν τελείως από το υπεροξείδιο του υδρογόνου χωρίς να επηρεάσουν τα αποτελέσματα. Τέλος, για ιζήματα πλούσια σε οργανικό υλικό, προτείνεται η αύξηση της διάρκειας της ανάδευσης και της ποσότητας του υπεροξειδίου του υδρογόνου που προστίθεται (Dollar et al., 2001).

-Το υπολειπόμενο κλάσμα

Τα μέταλλα σε αυτό το κλάσμα δεν είναι διαθέσιμα και δεν εκλύονται στις συνθήκες που επικρατούν στη φύση (Tessier et al., 1979). Ο προσδιορισμός αυτού του κλάσματος γίνεται κυρίως για να ελεγχθεί η ποιότητα εκχύλισης των προηγούμενων σταδίων, συγκρίνοντας το άθροισμα των συγκεντρώσεων των μετάλλων από τα 5 στάδια με την ολική συγκέντρωση των μετάλλων. Σε αρκετές περιπτώσεις, αυτό το κλάσμα προσδιορίζεται από τη διαφορά των ολικών μετάλλων και του αθροίσματος των προηγούμενων κλασμάτων. Βέβαια αυτή η πρακτική δεν επιτρέπει να γίνει ένας ικανοποιητικός έλεγχος ποιότητας και επαλήθευσης της μεθόδου (Gleyzes et al., 2002). Παρολαυτά και στα δικά μας πειράματα ακολουθήθηκε αυτός ο τρόπος εκτίμησης του υπολειπόμενου κλάσματος κυρίως λόγω της μεγάλης διαβρωτικότητας και τοξικότητας του υδροφθορικού οξέος που απαιτείται για τον προσδιορισμό του συγκεκριμένου κλάσματος.

1.10.3.3.5. Προβλήματα μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες που επικεντρώνονται περισσότερο στα προβλήματα που πιθανόν να παρουσιάζονται κατά την εφαρμογή των μεθόδων των διαδοχικών εκχυλίσεων και λιγότερο στη χρησιμότητα της πληροφορίας που λαμβάνεται με την εφαρμογή τους.

Τα προβλήματα κατά τις εκχυλίσεις περιλαμβάνουν τη μη εκλεκτικότητα των εκχυλιστικών μέσων (Whalley and Grant, 1994, Ariza et al., 2000b, Martin et al., 1987), την επαναπόρροφηση (Ho and Evans, 2000) και την ανακατανομή των εκχυλισμένων μετάλλων (Gomez-Ariza et al., 1999, Kheboian and Bauer, 1987, Belzile et al., 1989, Raksasataya et al., 1996), αλλά και προβλήματα κατά την ανάλυση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των μετάλλων όπως προβλήματα επαναληψιμότητας και ακρίβειας των αναλύσεων σε σχέση με τις αναλύσεις των ολικών μετάλλων εξαιτίας των πολλών και διαφορετικών εκχυλιστικών μέσων (Marin et al., 1997) και των χαμηλών συγκεντρώσεων των μετάλλων στα διάφορα στάδια (Rauret, 1998). Υπάρχουν προβλήματα εννοιολογικά που αφορούν την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, καθώς και λειτουργικά σχετικά με την προκατεργασία και τη συντήρηση του δείγματος (Martin et al., 1987).

Επιπλέον, ο ρόλος του pH είναι πολύ σημαντικός. Σε σχετικά πειράματα, μελετήθηκαν οι περιορισμοί των διαδικασιών των διαδοχικών εκχυλίσεων εστιάζοντας κυρίως στον ρόλο των υδρογονοκατιόντων και κατέληξαν ότι πιθανόν το pH και οι αλλαγές του, να αποτελούν μία από τις βασικές παραμέτρους που μπορούν να εξηγήσουν τα άλυτα προβλήματα από την εφαρμογή των διαδοχικών εκχυλίσεων (Bermond, 2001).

Τα περισσότερα εκχυλιστικά μέσα που χρησιμοποιούνται στις μεθόδους των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι όξινα, όποτε τα πρωτόνια αυτών των συστημάτων καταναλώνονται, αντιδρούν και απομακρύνονται από το διάλυμα με προσρόφηση στα στερεά. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η εκχύλιση μετάλλων όπως Cu, Cd, Pb, Ni, Zn αυξάνεται όταν το pH μειώνεται (Bermond, 2001).

Επιπλέον, παλαιότερα, υπήρχαν αντιδράσεις για την εφαρμογή των μεθόδων των διαδοχικών εκχυλίσεων, επειδή δεν υπήρχε η δυνατότητα επαλήθευσης αυτών των μεθόδων (Nirel and Morel, 1990) λόγω απουσίας κατάλληλων πιστοποιημένων υλικών αναφοράς. Αυτός ο περιορισμός έχει αρχίσει να αντιμετωπίζεται με την παρασκευή κατάλληλων πιστοποιημένων υλικών αναφοράς για την επαλήθευση της μεθόδου BCR, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Στις παραγράφους που ακολουθούν αναφέρονται εκτενέστερα τα ευρήματα των ερευνητών που ασχολήθηκαν με τα μειονεκτήματα των μεθόδων των διαδοχικών εκχυλίσεων.

1.10.3.3.5.1. Μη εκλεκτικότητα των εκχυλιστικών μέσων

Υπάρχει μια γενικότερη αντίληψη και αμφισβήτηση της εκλεκτικότητας των χημικών μέσων που εφαρμόζονται στις διαδικασίες των διαδοχικών εκχυλίσεων. Θεωρείται ότι τα χημικά μέσα που χρησιμοποιούνται δεν παρουσιάζουν εκλεκτικότητα για μία μόνο συγκεκριμένη γεωχημική φάση. Μεταξύ των διάφορων εφαρμοζόμενων μεθόδων, δεν υπάρχει μια γενικότερη συμφωνία των εκχυλιστικών μέσων που προτιμώνται για την εκχύλιση από τις διάφορες γεωχημικές φάσεις των ιζημάτων ή του χώματος, (Martin et al., 1987). Εξαιτίας της πιθανής μη εκλεκτικότητας των εκχυλιστικών μέσων, τα διάφορα κλάσματα στα οποία ταξινομούνται τα μέταλλα, πολλές φορές δεν αναφέρονται βάσει της ορυκτολογικής φάσης από την οποία εκχυλίζονται, αλλά είναι λειτουργικά προσδιοριζόμενα βάσει των εφαρμοζόμενων εκχυλιστικών μέσων (Hlavay et al., 2004).

1.10.3.3.5.2. Επαναπροσρόφηση και ανακατανομή των εκχυλισμένων μετάλλων

Είναι πιθανόν κατά την εκχύλιση των μετάλλων στα διαδοχικά στάδια να λαμβάνει χώρα επαναπροσρόφηση και ανακατανομή των εκχυλισμένων μετάλλων. Η έκταση αυτών των διεργασιών εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του ιζήματος (Gomez-Ariza et al., 1999) και οδηγούν σε λανθασμένη ερμηνεία και συμπεράσματα των αποτελεσμάτων των διαδοχικών εκχυλίσεων (Bunzl et al., 1999), καθώς και σε μη επαναλήψιμα αποτελέσματα, όπως έχει παρατηρηθεί στην περίπτωση του μολύβδου (Ianni et al., 2001). Επιπλέον, η μη ολοκληρωμένη διαλυτοποίηση κάποιων κλασμάτων και οι αλλαγές στην τιμή του pH μπορούν να οδηγήσουν σε επαναπροσρόφηση και ανακατανομή των μετάλλων (Kheboian and Bauer, 1987).

Το φαινόμενο της επαναπροσρόφησης και ανακατανομής των μετάλλων κατά την εφαρμογή των διαδοχικών εκχυλίσεων, έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές. Σε σχετικά πειράματα, παρατηρήθηκε ότι έλαβαν χώρα φαινόμενα επαναπροσρόφησης κυρίως για τον χαλκό, τον υδράργυρο και το αρσενικό. Η επαναπροσρόφηση ήταν σημαντική όταν χρησιμοποιήθηκαν ως εκχυλιστικά μέσα 1 M MgCl₂ and 1 M CH₃COONa (CH₃COOH pH 5) (Gomez-Ariza et

al., 1999). Σε άλλη εφαρμογή της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων σε ρυπασμένο χώμα με λάσπη, διαπιστώθηκε ότι πραγματοποιείται σημαντική ανακατανομή των μετάλλων που εκλύονται με όξινη υδροξυλαμίνη (το εκχυλιστικό μέσο για τα μέταλλα δεσμευμένα με οξειδία του σιδήρου) και με το υπεροξειδίο του υδρογόνου με αποτέλεσμα να ανιχνεύονται στο κλάσμα που ακολουθεί, αυτό που χαρακτηρίζεται ως το υπολειπόμενο κλάσμα (residual) (Bunzl et al., 1999).

Το πρόβλημα της ανακατανομής του μολύβδου σε άλλα προσδιοριζόμενα κλάσματα μελετήθηκε εφαρμόζοντας δύο διαφορετικές μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων: τη μέθοδο που προτείνεται από τον Tessier και το πρωτόκολλο της BCR. Η ανακατανομή του μολύβδου και στις δύο μεθόδους ήταν σημαντική και ουσιαστική καθιστώντας οποιαδήποτε προσπάθεια ποσοτικοποίησης του μολύβδου στις διάφορες φάσεις χωρίς νόημα (Raksasataya et al., 1996).

Σε πειράματα όπου εξετάστηκε η επίδραση της αναλογίας (V/m), δηλαδή του όγκου εκχυλιστικού μέσου που εφαρμόζεται σε κάθε στάδιο προς το βάρος του ιζήματος που χρησιμοποιείται, φάνηκε να έγινε ανακατανομή των μετάλλων. Παρατηρήθηκε ότι στο λιγότερο ρυπασμένο ιζήμα αυξήθηκε το 2^ο κλάσμα (δεσμευμένα με ανθρακικά), με αντίστοιχη μείωση του 4^{οο} κλάσματος (που σχετίζεται με το οργανικό κλάσμα), κάτι που δεν παρατηρήθηκε στο περισσότερο ρυπασμένο ιζήμα. Στο περισσότερο ρυπασμένο ιζήμα, παρατηρήθηκε ανακατανομή για το χρώμιο και το νικέλιο, με αύξηση της συγκέντρωσής τους στο 2^ο κλάσμα εις βάρος του 4^{οο}, ενώ για τον μόλυβδο, αύξηση του 2^{οο} και 3^{οο} κλάσματος σε βάρος του 4^{οο} (Rauret et al., 1989).

Αλλά και σε πειράματα μελέτης της επαναπροσρόφησης σε συνθετικά ιζήματα εμπλουτισμένα με μέταλλα, παρόλο που τα αποτελέσματα που προκύπτουν από πειράματα σε συνθετικά δείγματα θεωρούνται ως μη ρεαλιστικά (Filgueiras et al., 2002) ώστε να εκτιμηθούν τα προβλήματα επαναπροσρόφησης και ανακατανομής, εντούτοις, εφαρμόζοντας τη μέθοδο Tessier για την κλασματοποίηση των μετάλλων, προέκυψε σημαντική ανακατανομή του χαλκού, του μολύβδου και του ψευδάργυρου (Kheboian and Bauer, 1987).

Από την άλλη, σε εργασίες άλλων ερευνητών (Ajayi and Vanloon, 1989, Belzile et al., 1989) προέκυψε ότι δεν λαμβάνει χώρα ανακατανομή για το κάδμιο, χαλκό ή το νικέλιο, ενώ έγινε περιορισμένη ανακατανομή στη φάση των οξειδίων και του οργανικού υλικού για το χρώμιο, τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο (Ajayi and Vanloon, 1989). Και σε άλλα αντίστοιχα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, δεν διαπιστώθηκε να λαμβάνει χώρα επαναπροσρόφηση των μετάλλα μετά από κάθε στάδιο εκχύλισης (Belzile et al., 1989) κάτι που έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα άλλων ερευνών. Είναι πιθανό να λάβει χώρα μερική ανακατανομή, και είναι δύσκολο να ποσοτικοποιηθεί η έκτασή της. Ωστόσο, για τα περισσότερα στοιχεία η ανακατανομή δεν είναι τόσο σημαντική ώστε να μειωθεί η αξία και η σημασία της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων (Ajayi and Vanloon, 1989).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι πολλές φορές η επαναπροσρόφηση χρησιμοποιείται ως συνώνυμο της απώλειας μετάλλων από το εκχυλιστικό μέσο. Παρολαυτά η απώλεια μετάλλων μπορεί να μην οφείλεται μόνο σε διεργασίες προσρόφησης αλλά σε ένα συνδυασμό διεργασιών όπως συμπλοκοποίησης, καταβύθισης, συγκαταβύθισης και προσρόφησης (Rendell and Batley, 1980).

1.10.3.3.5.3. Προβλήματα κατά την εφαρμογή των μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων λόγω οξειδωσης

Σημαντικά προβλήματα αναφέρονται κατά την εφαρμογή των διαδικασιών των διαδοχικών εκχυλίσεων σε ανοξικά ιζήματα. Το πρόβλημα σε αυτή την περίπτωση εντοπίζεται στην οξείδωση που μπορεί να υποστεί το δείγμα, εάν ο χειρισμός του δείγματος γίνει σε περιβάλλον παρουσίας οξυγόνου. Γι' αυτό, στην περίπτωση ανοξικών ιζημάτων, θεωρείται πολύ σημαντική η συντήρησή τους σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου κατά τη διάρκεια των διαδοχικών εκχυλίσεων (Rapin et al., 1986). Αυτό το πρόβλημα οδηγεί στην υποεκτίμηση του κλάσματος των μετάλλων που είναι δεσμευμένα με το οργανικό υλικό και τα θειούχα, και σε υπερεκτίμηση του αναγώγιμου κλάσματος (Ngiam and Lim, 2001).

Αλλά και χωρίς να πρόκειται για ανοξικά ιζήματα, η έκθεση στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο κατά τον χειρισμό και την προετοιμασία του δείγματος, θα πρέπει να αποφεύγεται και να γίνεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα (Zehl and Einax, 2005). Η επίδραση των μεθόδων συντήρησης και προκατεργασίας του ιζήματος, στην κατανομή των μετάλλων έχουν αναλυθεί σε προηγούμενη παράγραφο που αφορούσε την προκατεργασία του δείγματος. Έχει φανεί ότι αυξάνεται το διαθέσιμο κλάσμα των μετάλλων Cd, Pb, Zn υπό οξειδωτικές συνθήκες που συνεπάγεται υπερεκτίμηση του πραγματικού κινδύνου (actual risk). Ως εναλλακτική του ακριβού και απαιτούμενου εξοπλισμού προτείνεται η εφαρμογή ενός συντελεστή διόρθωσης της κινητικότητας των μετάλλων.

1.10.3.3.5.4. Προτεινόμενες αλλαγές για την αντιμετώπιση των προβλημάτων

Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων της επαναπροσρόφησης και της ανακατανομής των εκχυλισμένων μετάλλων έχει προταθεί η τεχνική εκχυλίσεων συνεχούς ροής (continuous-flow extraction technique) (Chomchoei et al., 2002). Επιπλέον, με αυτή την τεχνική μειώνονται τα πιθανά σφάλματα λόγω διαδοχικών φυγοκεντρήσεων, φιλτράνσεων και εκπλύσεων, κατά τον διαχωρισμό του υγρού από τα στερεά (Shiowatana et al., 2001a, Shiowatana et al., 2001b, Shiowatana et al., 2001c). Επίσης, υπάρχει η τάση μείωσης του απαιτούμενου χρόνου εκχύλισης χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές, για παράδειγμα εφαρμόζοντας περιστρεφόμενες σπειροειδείς στήλες (Rotating coiled columns: RRC) (Fedotov et al., 2002), εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα (Cid et al., 2002, Perez-Cid et al., 1999a, Jamali et al., 2009, Mahan et al., 1987), εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους (ultrasound) (Perez-Cid et al., 1998, Amoedo et al., 1999, Perez-Cid et al., 1999b), χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο με υπερήχους (probe sonication) (Perez-Cid et al., 1998, Davidson and Delevoye, 2001) ή και ακόμα τροποποιώντας τη μέθοδο BCR μειώνοντας τη διάρκεια εκχύλισης του κάθε σταδίου της (Argain et al., 2008). Βέβαια, είναι πολύ πιθανόν η θέρμανση με μικροκύματα να προκαλέσει αλλαγές στην κατανομή και στην κλασματοποίηση των μετάλλων κυρίως στις περισσότερες ασταθείς φάσεις (Campos et al., 1998).

1.10.3.3.6. Εφαρμογές διαδοχικών εκχυλίσεων σε ιζήματα και χώμα

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται οι μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων που έχουν εφαρμοστεί σε διάφορα περιβαλλοντικά υλικά κυρίως σε ίζημα αλλά και σε χώμα, τα μέταλλα που κλασματοποιήθηκαν στα προσδιοριζόμενα κλάσματα, οι λοιπές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν εκτός της κλασματοποίησης καθώς και τα σημαντικά σημεία και συμπεράσματα που προέκυψαν από την κάθε ερευνητική εργασία.

Πίνακας 1-30 Εφαρμογές μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων για την κλασματοποίηση των μετάλλων σε ιζήματα και χώμα

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
Μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979)	Λιμνήσιο ίζημα	Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn, Ca	Ολικά μέταλλα (<i>aqua regia</i>)	Εξετάζεται η επαναληψιμότητα της μεθόδου Tessier. Προτείνεται ο προσδιορισμός της απαιτούμενης χρονικής διάρκειας εκχύλισης για κάθε δείγμα.	(Accomasso et al., 1993)
2 μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων: Tessier (Tessier et al., 1979)- (5 κλάσματα) και Grimalt (6 κλάσματα)	Επιφανειακό θαλάσσιο ίζημα & πιστοποιημένο υλικό αναφοράς που αποτελείται από ίζημα πυθμένα της Ανταρκτικής CRM (MURST-ISS-A1)	Cd, Cr, Pb, Zn	Ολικά μέταλλα (HClO ₄ , HF, HCl)	Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των δύο μεθόδων. Σημαντικές ποσότητες των στοιχείων, με εξαίρεση το Cr, βρίσκονται στο εύκολο ανταλλάξιμο κλάσμα.	(Alvarez et al., 2001)
(α) Βελτιωμένη μέθοδος BCR (Rauret et al., 2000) (β) δοκιμή έκπλυσης DIN 38414-S4 (1:10 αναλογία	Ίζημα από ρυπασμένη λίμνη	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	pH, οργανικό υλικό, οργανικός άνθρακας, ολικό N, S, φασφορικά, Si	Στόχος της έρευνας είναι η βελτιστοποίηση της τροποποιημένης μεθόδου BCR, μειώνοντας τη χρονική διάρκεια της εκχύλισης.	(Arain et al., 2008)

Μέθοδοι εκγύλισης (στάδια εκγύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
Ιζήματος: υπερεκάθαραυ νερού)					
Τροποποιημένη μέθοδος Tessier	Επιφανειακό ίζημα από λιμνοθάλασσα, βάλτο και εβρολή ποταμού	Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr		Σημαντικό ποσοστά των μετάλλων Cu, Zn, Pb βρίσκονται στο εν δυνάμει διαθέσιμο κλάσμα. Ο Cu είναι κυρίως δεσμευμένος με το οργανικό υλικό. Υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων ανιχνεύθηκαν στις περιοχές κοντά στη πηγή ρύπανσης όπου υπήρχε περιορισμένη ανανέωση του νερού και κυρίως ανοξικές συνθήκες.	(Argese et al., 2003)
Μέθοδος BCR (Ure et al., 1993)	Ίζημα από εκσκαφή λιμανιού	Cu, Co, Mn, Ni, Cr, Pb, Zn, Fe, Mg, Ca, K, Na	Ολικά μέταλλα (αίμα regia)	Εφαρμόστηκε η μέθοδος BCR για να προσδιορισθεί η κατανομή 12 μετάλλων στο ίζημα. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι τα Cu, Pb, Zn σχετίζονται περισσότερο με το εν δυνάμει διαθέσιμο κλάσμα. Υψηλό ποσοστό (>80%) των Cu, Pb, Cr, συνδέεται με το οργανικό υλικό και τα θειούχα. Το Ni και το Co, παρόμοια με τον Cu. Οι αναλύσεις κατανομής έδειξαν ότι υπάρχει υψηλό περιβαλλοντικό ρίσκο για το Cd, Pb και σε μικρότερο βαθμό για τον Zn, εξαιτίας των μεγαλύτερων ποσοστών τους στα κλάσματα των εύκολα διαθέσιμων μετάλλων.	(Arias et al., 2008)
(α) Τροποποιημένη μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979) (β) Προτεινόμενη μέθοδος Meguelliati (Meguelliati et al. 1983) (γ) Μέθοδος BCR (Ure et	Ίζημα αναφοράς (CRM-601), υλικό για δοκιμές (S-12) και 7 επιφανειακά ίζηματα	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn	Ολικά μέταλλα (HClO ₄ , HF, HNO ₃ , HCl), ολικός οργανικός άνθρακας, ανθρακικά, κατανομή μεγέθους σωματιδίων,	Εκτιμάται ότι η μέθοδος Tessier είναι η πιο αποτελεσματική και ακριβής μέθοδο, σε σχέση με τις υπόλοιπες 2, για την εκτίμηση της κινητικότητας των μετάλλων σε ιζήματα πλούσια σε οξείδια του σιδήρου. Με τη μέθοδο BCR υπήρξε απόλαεια Hg αλλά η ποσοτικοποίηση των μετάλλων Cd, Cr, Ni στο οξυδιαλυτό κλάσμα ήταν περισσότερο αξιόπιστη σε σχέση με τα αποτελέσματα από τα	(Ariza et al., 2000a)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
al., 1993)			φώσφορος	άλλα σχήματα.	
Τροποποιημένη μέθοδος Tessier	Οξειδωτικό ποταμίσιο ίζημα	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn	Ολικά μέταλλα (HClO ₄ , HF, HNO ₃ , HCl), Ca, Mg, Na, K, Al, Si, P, LOI, ανθρακικό ασβέστιο, οργανικό υλικό	Σε αντίθεση με άλλους ερευνητές, συμπεραίνεται ότι λαμβάνουν χώρα φαινόμενα επαναπροσρόφησης και ανακατανομής, η έκταση των οποίων εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του ιζήματος.	(Ariza, 1999)
Μέθοδος BCR	Θαλάσσιο ίζημα (παλαιοροιακό ίζημα)	Cr, Mn, Ni, V, U		Τα μέταλλα Cr, Ni, V βρέθηκαν κυρίως να είναι συνδεδεμένα με το υπολειπόμενο κλάσμα. Ένα μεγάλο ποσοστό του μαγγανίου σε όλες τις περιοχές παρουσιάστηκε στο ανταλλάξιμο κλάσμα.	(Belazi et al., 1995)
Τροποποιημένη μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979) από (Chao, 1972)	Λιμνίσιο ίζημα	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Ολικά μέταλλα (HClO ₄ , HF, HNO ₃), θειικά, συγκέντρωση άνθρακα	Ερευνάται το φαινόμενο της επαναπροσρόφησης των γχοστογείων μετά από κάθε στάδιο εκχύλισης κατά τη διαδραστικά διαδοχικών εκχυλίσεων και διαπιστώθηκε ότι δεν είναι σημαντική η επίδραση του φαινομένου.	(Belzile et al., 1989)
Μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979) –έχει προστεθεί στην αρχή ένα στάδιο για το προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού κλάσματος	Ίζηματα με υψηλό περιεχόμενο σε θειούχα	Al, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd	Ολικά μέταλλα (αίμα regia), ολικός άνθρακας και θειούχα, ανθρακικά, AVS-SEM	Τα μέταλλα Cu, Pb, Zn, Cd απαντώνται κυρίως στο κλάσμα του οργανικού υλικού/ των θειούχων. Ο αερισμός προκαλεί έκλυση του Zn και του Cd από τα θειούχα.	(Buyck et al., 2000)
Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων σε 5 κλάσματα (Kersten and Forstner, 1986)	Ρυπασμένο ίζημα από το λιμάνι του Αμβούργου	Cu, Zn, Pb, Cd	Eh, pH	Εξετάζεται η επίδραση των μεταβολών του pH και του Redox στην κατανομή των μετάλλων και στην κινητικότητα τους. Εξαιτίας της χαμηλής ικανότητας των συγκεκριμένων ιζημάτων να εξουδετερώνουν οξέα, μειώθηκε το pH στο αιώρημα του	(Calmano et al., 1993)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων σε 5 κλάσματα				ιζήματος από 7 σε 3,4, με αποτέλεσμα να ελευθερωθεί περισσότερο Cd και Zn, και λιγότερο Cu και Pb. Γενικά, λόγω οξειδωσης αυξήθηκε το αναγώγιμο κλάσμα και μειώθηκε το κλάσμα των σουλφιδίων. Για τις ίδιες τιμές pH, περισσότερα μέταλλα γίνονται πιο κινητικά στο οξειδωμένο ιζήμα, σε σχέση με την αναγωγική φάση.	
Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων σε 5 κλάσματα	Ποταμίσια ιζήματα από εκσκαφή, ιζήματα από πυθμένα ποταμών και αιωρούμενο υλικό	Cd, Cu, Pb, Zn		Αναφέρεται ότι το πλέονασμα των μετάλλων ανθρωπογενούς προέλευσης, στο υδάτινο σύστημα, υπάρχει σε σχετικά ασταθείς χημικές μορφές. Το πιο σημαντικό κλάσμα συσφύρευσης των μετάλλων αποτελεί το κλάσμα των εύκολα αναγώγιμων κλάσμάτων. Οι ρυθμοί κινητικότητας ήταν υψηλότεροι για το Zn και το Cd σε σχέση με του Cu και του Pb.	(Calmano and Forstner, 1983)
5 κλάσματα (διαχωρίζεται το κλάσμα των μετάλλων συνδεδεμένο με το οργανικό υλικό από τα συνδεδεμένα με σουλφίδια)	Θαλάσσιο και λιμνίσιο ιζήμα	Cu, Pb, Ni, Mn, Zn	Ολικά μέταλλα (HF, HNO ₃), οργανικό υλικό	Σε περίπτωση υψηλού περιεχόμενου σε οργανικό υλικό μπορεί να μην πραγματοποιηθεί πλήρης καταστροφή του οργ.υλικού από το υπερξείδιο του υδρογόνου.	(Campanella et al., 1995)
Τροποποιημένη μέθοδος BCR – απλές εκχυλίσεις με 0,01 M CaCl ₂ , 0,05 M EDTA, 0,43 M CH ₃ COOH	Τζήμα από εκσκαφή	Ca, Fe, K, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn	Ανάλυση νερού πόρων, pH, οργανικό υλικό, ανθρακικό ασβέστιο, ολικό θείο, CEC, μέγεθος σωματιδίων, ολικά μέταλλα (HCl, HF, HNO ₃)	Από τις απλές εκχυλίσεις προέκυψε ότι το Cd και ο Zn είναι τα περισσότερα εν δυνάμει διαθέσιμα μέταλλα. Ο Cu και το Ni παρουσιάζουν μέτρια διαθεσιμότητα. Ο Pb δεν ήταν ευαίσθητος στις μεταβολές pH αλλά μπορεί να γίνει πιο κινητικός από την παρουσία συμπλοκοποιών συστατικών του χώματος. Αναφέρεται η μεγάλη τάση του Cu να προσοφράται στο οργανικό υλικό.	(Carpuyens et al., 2006)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
(α) Μέθοδος Tessier (β) Απλές εκχυλίσεις με EDTA και CH ₃ COOH	Ϊζηματα και λάσπη	Cu, Cr, Ni, Pb, Zn		Υπήρξε καλή συμφωνία μεταξύ της συγκέντρωσης των μετάλλων που ελευθερώνεται στα πρώτα 3 στάδια της Tessier και των μετάλλων που εκχολίζονται με τις απλές εκχυλίσεις. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε θέρμανση με μικροκύματα για να μειωθεί ο λειτουργικός χρόνος των απλών εκχυλίσεων και κατέληξαν ότι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδο screening.	(Cid et al., 2002)
(α) Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων στηριζόμενη στην μέθοδο του (Scoullios, 1986) (β) εκχύλιση με 0,5 N HCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τουλάχιστον για 10 h (γ) κατεργασία με πυκνό HNO ₃ στους 300 °C για μερικές ώρες	Ϊζημα εκβολής ποταμού	Cu, Zn, Cr, Ni, Al, Fe, Mn	Ορυκτολογική σύσταση, οργανικό υλικό	Η εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων έδειξε ότι είναι χαμηλό το ποσοστό των ανταλλάξιμων μετάλλων. Υπάρχει αυξημένη κινητικότητα του Cu και του Zn και μειωμένη για το Ni, το Cr και το Fe. Αν και ο Αγελάος ποταμός δεν θεωρείται ρυπασμένος, για κάποια μέταλλα φαίνεται ότι έχει γίνει εμπλουτισμός των επιφανειακών ιζημάτων προερχόμενα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες.	(Dassenakis et al., 1995)
Μέθοδος BCR (Ure et al., 1993)- (3 κλάσματα)	Μη ρυπασμένο ίζημα γλυκού νερού	Cd, Pb	Ολικά μέταλλα (αίμα regia)	Ερευνώνται οι αλλαγές στην κατανομή των μετάλλων λόγω διαφορετικών διαδικασιών προεπεξεργασίας. Καταλήγουν ότι καμία από τις υπό εξέταση διαδικασίες δεν διατηρεί την κατανομή των μετάλλων.	(Davidson et al., 1999b)
Μέθοδος BCR (4)	Επιφανειακό	Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Pb,	Ολικά μέταλλα (αίμα regia), Οργανικό	Τα αποτελέσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων ήταν επαναλήψιμα και αναπαραγωγίσιμα. Το μεγάλο ποσοστό των μετάλλων στο	(Davidson et al., 1994)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
	ποταμίσιο ίζημα	Μο, Νι, V	υλικό, ανθρακικά	υπολειπόμενο κλάσμα και το μικρό ποσοστό στο ανταλλάξιμο κλάσμα, δείχνει ότι το ίζημα είναι σχετικά μη ρυπασμένο. Το περιεχόμενο των ιζημάτων σε ανθρακικά ήταν χαμηλό. Όπως αναμενόταν, ο Cu ήταν κυρίως συνδεδεμένος με το οργανικό υλικό. Η κατανομή του Pb ήταν κυμαινόμενη, ενώ ο Zn εκχυλίζεται και στα 3 κλάσματα. Το άθροισμα των ποσοτήτων των μετάλλων που προκύπτουν στα 4 κλάσματα είναι παρόμοιο με αυτό που προκύπτει από τη χώνευση με <i>aqua regia</i> για ολικά μέταλλα.	
Τροποποιημένη μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979)	Ιζήματα με μεγάλη υγρασία και πλούσια σε οργανικό υλικό	Cu, Cr, Fe, Cd, Mn, Pb, Zn	Πετρογραφική ανάλυση, ολικά μέταλλα, οργανικό κλάσμα	Ερευνάται η κινητικότητα, οι επιπτώσεις των διαφορετικών μεθόδων αποκατάστασης στην διαθεσιμότητα των μετάλλων. Το μεγαλύτερο μέρος του θείου ελευθερώνεται στο οργανικό κλάσμα. Το οργανικό κλάσμα είναι κυρίαρχο για τον Cu, Cr, Fe. Το κλάσμα των ανθρακικών είναι ασήμαντο.	(Dollar et al., 2001)
Μέθοδος Tessier (5 κλάσματα) και απλές εκχύλισεις με 0,1 N NaOH και 0,5 N HCl	Λιμνήσιο ίζημα	Cd, Pb, Cr, Cu, Mn, Fe, Zn	COD, TOC	Το Cd, Mn, Pb, Zn ενδεχομένως να γίνουν πιο διαθέσιμα. Cd, Cu, Cr και Pb σχετίζονται με τα οξειδώσιμα, τα ανθρακικά και το υπολειπόμενο κλάσμα. Ο Zn και ο Fe ανηγούνται στο υπολειπόμενο και αναγώγιμο κλάσμα. Τα μέταλλα που είναι πιο εύκολα εκχυλίσσιμα είναι ο Pb, το Cr, το Cd και ο Cu.	(Fytianos and Lourantou, 2004)
Μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979)	Ποταμίσιο ίζημα	Cd, Cu, Pb, Zn	Ολικά μέταλλα (HF, HClO ₄ , HNO ₃), pH, οργανικό περιεχόμενο, ανθρακικά	Ο Cu παρουσιάζει την τάση να συνδέεται με τα ανθρακικά, το υπολειπόμενο και το αναγώγιμο κλάσμα. Το 30-50% του Pb βρισκόταν στο ανταλλάξιμο κλάσμα. Το 30-50% του Cd βρισκόταν στο ανταλλάξιμο κλάσμα ή στο κλάσμα των ανθρακικών. Η κλασματοποίηση του Zn έδειξε ότι αποτελεί μέταλλο μικρού ρίσκου για το περιβάλλον. Αναφέρεται στο Risk	(Jain 2004)

Μέθοδοι εκγύλισης (στάδια εκγύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
Μέθοδος Tessier	46 επιφανειακά ιζήματα από πυθμένα ποταμών	Fe, Cd, Zn, Pb	Ολικά ανθρακικά, ολικό οργανικό υλικό, CEC, μέγεθος σωματιδίων	Assessment Code. Η συγκέντρωση των ολικών μετάλλων συχετίσθηκε θετικά με τα συστατικά του ιζήματος- προσρόφιση και ιοντοανταλλαγή των μετάλλων με άργιλο, συμπλοκοποίηση των μετάλλων με το οργανικό υλικό, καταβύθιση μετάλλων με ανθρακικά. Διαχωρισμός μετάλλων βάσει του βαθμού ρύπανσης σε 7 κατηγορίες (I-geo: geochemical Index).	(Howari and Banat, 2001)
Μέθοδος Tessier	Ρυπασμένο ιζήμα από κανάλι	Cu, Pb, Zn		Τα περάματα αφορούσαν τη διερεύνηση της επίδρασης του δυναμικού οξειδοαναγωγής στην κατανομή των βαρέων μετάλλων στο ιζήμα. Ο Cu κυρίως συνδεδεμένος με το οργανικό υλικό και τα θειούχα. Ο Zn κυρίως με τα υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου, ενώ ο Pb κατανεμήθηκε στα διάφορα κλάσματα. Μέρους των μετάλλων που εκλύθηκε (κατά την οξείδωση) επαναροφήθηκε κυρίως από το κλάσμα των ανθρακικών και το ανταλλάξιμο. Σε αντίθεση με αυτό που αναμενόταν, πραγματοποιήθηκε μείωση αντί για αύξηση στα μέταλλα που ήταν συνδεδεμένα με υδροξείδια του σιδήρου.	(Kelderman and Osman, 2007)
4 κλάσματα (ανταλλάξιμο, δεσμευμένο με ανθρακικά, οξειδώσιμο/αναγώγιμο μαζί και το υπολειπόμενο κλάσμα)-συνδυασμός μεθόδων	Ίζημα από την Μαύρη Θάλασσα	Fe, Mn, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb	Ολικά μέταλλα (HCl, HF, HNO ₃), ανθρακικά, TOC	Τα ανθρακικά παρουσιάζουν την τάση να συγκρατούν Mn και Pb. Σημαντικές ποσότητες των Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, σχετίζονται με την οξειδωσιμη φάση (το οργανικό υλικό).	(Kiratli and Ergin, 1996)
(α) Βελτιωμένη μέθοδος	5 πιστοποιημένα υλικά αναφοράς -	Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn,	Ολικά μέταλλα (HF, HNO ₃ , HClO ₄ ,	Εφαρμόζονται και συγκρίνονται 2 μέθοδοι για την εκτίμηση της φηνοδιαθεσιμότητας των μετάλλων. Καταλήγουν ότι το 1 ^ο στάδιο	(Kubona et al., 2008)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
BCR (Rauret et al., 1999) (β) Απλή εκχύλιση με 0,5 M HCl	ΐζημα και χόρμα (SRM 2710, SRM 2711, CRM 483, CRM 701, SRM RTH 912)	Ni, Pb, Zn	H ₂ O ₂ , pH, TOC, αγωγιμότητα	της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων και οι συντελεστές μεταφοράς χόρματος-φυτού, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της ποιοτικής κινητικότητας των μετάλλων.	
(α) Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων με 7 στάδια (συνδυασμός μεθόδων) (β) Απλές εκχυλίσεις με 1M HCl και 1M οξικό αμμώνιο	Θαλάσσιο ΐζημα	Zn, Pb, Cu, Co, Cd, Mn, Fe	Ολικά μέταλλα (HF, HNO ₃ , HCl), XRD	Τα 2 πρώτα κλάσματα (ανταλλάξιμα και οξυ-διαλυτά) θεωρούνται ως τα πιο ευκίνητα και βιολογικά διαθέσιμα. Ο χαλκός δημιουργεί σύμπλοκα με το οργανικό υλικό και τα κolloειδή, γιαντό ανήκει στα δυναμικά τοξικά στοιχεία.	(Kurilov et al., 2009)
(α) Βελτιωμένη μέθοδος BCR (Rauret et al., 1999) (β) Απλή εκχύλιση με 1 M HCl	Ανοξικό και με θειούχα θαλάσσιο ΐζημα	Cd, Sb, Pb, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As	AVS	Εξετάστηκε η επίδραση της οξείδωσης στην κατανομή των μετάλλων ανοξικού ΐζηματος. Εξαιτίας της οξείδωσης, ο Cu, ο Zn, το Cd και σε μικρότερο βαθμό ο Pb, ανακατανεμήθηκαν προς το ασθενές ανταλλάξιμο κλάσμα.	(Lamer et al., 2008)
(α) Βελτιωμένη μέθοδος BCR (4 κλάσματα) (Rauret et al., 2000) (β) Απλή εκχύλιση με 1 M HCl	Πιστοποιημένο ΐζημα αναφοράς NIST 2711	Cd, Sb, Pb, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As	Ολικά μέταλλα (αίμα regia)	Πρόκειται για ΐζημα που είναι πιστοποιημένο για τη συγκέντρωσή του σε ολικά μέταλλα αλλά όχι για εκχύλιση μέταλλα. Υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης μετάλλων της απλής εκχύλισης και του αθροίσματος των 3 ^{ων} πρώτων σταθμών κλασμάτων των διαδοχικών εκχυλίσεων.	(Lamer et al., 2006)
(α) Τροποποιημένη μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979)	Επιφανειακό ΐζημα	Cu, Fe, Mn, Pb, Zn	Ολικά μέταλλα (αίμα regia και με HNO ₃),	Ο Cu ήταν κυρίως δεσμευμένος με το οργανικό υλικό. Ο Zn βρίσκεται συνδεδεμένος κυρίως με την εύκολα αναγώγιμη φάση. Η ρύπανση από Zn αποδίδεται σε διάβρωση γαλβανισμένων	(Li et al., 2009a)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
(β) εκχύλιση με 0,5 M HCl			Οργανικό υλικό	υλικών. Ο Cu ήταν κυρίως δεσμευμένος με το οργανικό υλικό. Ο Pb ήταν συνδεδεμένος με την εύκολα αναγώγιμη φάση και το οργανικό κλάσμα.	
Μέθοδος BCR	Πιστοποιημένο ίζημα αναφοράς CRM 601	Ni, Cr, Pb, Zn, Cd		Πραγματοποιείται διεργαστηριακή έρευνα, στην οποία συμμετείχαν 8 εργαστήρια, για να διερευνηθεί η σταθερότητα των εκχυλισιμων μετάλλων σε διάφορες θερμοκρασίες. Διαφορές μεταξύ των αναλυτών αποδίδονται κυρίως στη βαθμονόμηση των οργάνων. Πάντως, στους 40°C παρατηρήθηκε πιθανή αστάθεια του Cu.	(Lopez-Sanchez et al., 1998)
Μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979)	Θάλασσο ίζημα και σε λάσπες που αποτίθενται στη θάλασσα στα παράκτια νερά (ίζηματα με υψηλό ανθρακικό περιεχόμενο)	Cu, Ni, Cr, Pb, Zn, Cd	XRF (για ανάλυση Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P)	Οι κύριοι μηχανισμοί συσσώρευσης σχετίζονται με διεργασίες συμπλοκοποίησης με το οργανικό υλικό και καταβύθισης. Ο Cu, κατά πολύ, είναι κυρίως δεσμευμένος με το οργανικό υλικό/θειούχα (4 ^ο στάδιο). Το Cd είναι το πιο εύκολα ανταλλάξιμο μέταλλο. Ο Cu και το Ni συγκρατούνται περισσότερο (είναι πιο σταθερά). Ο Pb και ο Zn βρίσκονται κυρίως στο 3 ^ο στάδιο (δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου και μαγγανίου).	(Lopez-Sanchez et al., 1996)
Μέθοδος BCR	Θάλασσο ίζημα αναφοράς (Standard Reference Material SRM 1646a)	Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Cs, Pb, U	Ολικά μέταλλα (HF, HNO ₃ , H ₂ O ₂)	Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων έδωσε αναπαραγωγίσιμα και επαναλήψιμα αποτελέσματα για περιβαλλοντικές μελέτες. Το άθροισμα των ποσοτήτων των ιχνοστοιχείων που προκύπτουν στα 4 κλάσματα είναι παρόμοιο με αυτό που προκύπτει από τη χώνευση για ολικά μέταλλα.	(Marin et al., 1997)
Βελτιωμένη μέθοδος BCR (Thomas et al., 1994)	Ποταμίσιο ίζημα	Cu, Cr, Pb, Zn, Co, Cd	Ολικά μέταλλα (HF, HClO ₄ , HNO ₃), pH,	Τα βαρέα μέταλλα ήταν δεσμευμένα κυρίως με το οργανικό κλάσμα. Εκτιμάται ότι πάνω από το 62% των μετάλλων στο ίζημα	Olivares et al. 2005

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
(Quevaunviller et al., 1994)			οργανικό περιεχόμενο, Ca, Fe, Al, Mg, Mn, Si	είναι πιθανό να ελευθερωθεί προς την υδάτινη στήλη είτε λόγω υδραυλικών είτε άλλων μεταβολών στο ποτάμι.	
Μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979) και ανάλυση μετάλλων βολταμετρικά	Ποταμίοιο ίζημα, ρυπασμένο από βιομηχανικά και αστικά απόβλητα	Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Co	Περιεχόμενη νηρασία, οργανικό υλικό, ανθρακικά, οργανικό άζωτο	Ο Zn κυρίως δεσμευμένος στην αναγώγιμη φάση και με το οργανικό υλικό /θειούχα. Το Cd παρόμοιο με τον Zn αλλά σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Ο Pb κυρίως δεσμευμένος με το αναγώγιμο κλάσμα. Ο Cu, κατά πολύ, είναι κυρίως δεσμευμένος με το οργανικό υλικό.	(Pardo et al., 1990)
(α) Μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979) (β) XAS (X-ray adsorption spectroscopy)	Ίζημα από τεχνητή λίμνη (pond)	Zn, Pb	Ολικά μέταλλα (16 M HNO ₃ , 11,5 M HCl), AVS	Εκτιμάται η αποτελεσματικότητα της χημικής μεθόδου Tessier συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προκύπτουν για την κατανομή του Zn και του Pb με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την ανάλυση AVS και XAS. Καταλήγουν ότι η μέθοδος Tessier υποτιμά την ποσότητα του Zn που συνδέεται με τα θειούχα, πιθανόν λόγω πρόωμης διαλυτοποίησης κάτι που αποδίδεται στη χρήση του αντιδραστηρίου hydroxylamine hydrochloride.	(Peltier et al., 2005)
Μέθοδος διαδοχικών εκχλίσεων όπως προτείνεται από Tessier (Tessier et al., 1979) και (Chester and Hughes, 1967)	Επιφανειακό ίζημα από κόλπο	Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn	Ολικά μέταλλα (αίμα regia), με HF και με HNO ₃ (ανθρακογενούς προέλευσης), πτητικά στερεά	Βρέθηκε μικρή συσχέτιση των οξειδίων σιδήρου/μαγγανίου και των χουμικών οξέων στις διεργασίες προσρόφησης. Αυτό που έχει μεγαλύτερη σημασία είναι η παρουσία υδρόθειου στα αναγωγικά ίζηματα στον πυθμένα του κόλπου. Προτείνεται μέθοδο για την αποφυγή διαταραχής του πυθμένα και για να μην χειροτερέψει η κατάσταση του κόλπου.	(Perin et al., 1997)
Μέθοδος διαδοχικών	Προετοιμασία	Cd, Cr, Cu,	Ολικά μέταλλα (αίμα)	Αυτό το άρθρο περιγράφει την προετοιμασία του ιζήματος	(Pueyo et al., 2001)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
εκχύλισεων 3 σταδίων (Thomas et al., 1994)	πιστοποιημένου λιμναιού ιζήματος αναφοράς, BCR-701	Ni, Pb, Zn	<i>regia</i>)	αναφοράς, BCR-701, τις διεργασίες ομογενοποίησης και σταθεροποίησης για την πιστοποίηση του εκχυλίσμου κλάσματος κάποιων ιγνοστοιγείων εφαιμόζοντας τη βελτιστοποιημένη διεργασία διαδοχικών εκχυλίσεων 3 σταδίων. Δίνονται οι μέθοδοι πιστοποίησης και όλα τα αποτελέσματα των εκχυλισμένων κλάσμάτων εκφρασμένα σε mg/kg σε ξηρό βάρος.	
Μέθοδος BCR (Lopez-sanchez et al., 1993b)	Ρυπασμένο ποταμίσιο ιζήμα από αστικούς, γεωργικούς και βιομηχανικούς ρύπους	Cu, Pb, Cd, Zn	pH, οργανικό υλικό, ανθρακικά	Ο Cu κυρίως συνδεδεμένος με το οργανικό υλικό και το υπολειπόμενο κλάσμα. Τα υψηλά επίπεδα του Pb στα πιο βιοδιαθέσιμα κλάσματα αποδίδεται στις αστικές και βιομηχανικές δραστηριότητες. Ο Zn είναι κυρίως δεσμευμένος με τα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου. Επιπλέον, το ανθρακικό ασβέστιο μπορεί να δράσει σαν προσροφητικό μέσο των μετάλλων και να σχηματίσει συμπλέγματα με τον Zn και τον Pb τύπου διπλά άλατα ως CaCO ₃ , ZnCO ₃ και CaCO ₃ .PbCO ₃	(Ramos et al., 1999)
Μέθοδος Tessier	Ίζημα	Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn		Εξετάζεται η επίδραση της ξήρανσης και του τρόπου συντήρησης στην κλάσματοποίηση των μετάλλων.	(Rapin et al., 1986)
Μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979)	2 οξειδωμένα ιζήματα με διαφορετικό βαθμό ρύπανσης	Cu, Pb, Cr, Ni		Γίνεται προσπάθεια βελτιστοποίησης της μεθόδου Tessier, αναφορικά με τον λόγο του όγκου εκχυλιστικού μέσου προς τη μάζα ιζήματος (V/m).	(Rauret et al., 1989)
Γροποποιημένη μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979)	Λιμνίσιο ιζήμα	Cu, Pb, Zn, Mn, Fe		Εφαρμόζεται η μέθοδος Tessier παραλείποντας ένα πολύ σημαντικό στάδιο- το δεσμευμένα με ανθρακικά. Ερευνάται η επίδραση της ξήρανσης και της οξείδωσης στην κατανομή των	(Saeiki et al., 1993)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
Τροποποιημένη μέθοδος BCR	CRM-BCR 601	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn		μετάλλων. Ερευνήθηκε η βελτίωση και τροποποίηση της κλασικής μεθόδου BCR ώστε να βελτιωθεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου.	(Sahuquillo et al., 1999)
(α) απλές εκχύλισεις με διαφορετικά εκχυλιστικά μέσα (H ₂ O, CaCl ₂ , NaNO ₃ , CH ₃ COOH, EDTA) (β) Τροποποιημένη μέθοδος BCR	Μη ρυπασιμένα χόρματα, ρυπασιμένα χόρματα και ιζήματα από διάφορες περιοχές της Ευρώπης	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Ολικά μέταλλα (αίμα regia) οργ.άνθρακας, pH, ανθρακικά, CEC	Το Cd και ο Zn παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη κινητικότητα. Ο Cu και ο Pb ήταν πιο ευαίσθητοι στις αντιδράσεις συμπλοκοποίησης. Ο Cu και το Ni σχετίζονται με την οξειδωσιμη φάση. Ο Pb σχετίζεται με το αναγώγιμο κλάσμα. Το Cr ανιχνεύεται στο υπολειπόμενο κλάσμα.	(Sahuquillo et al., 2002)
5 κλάσματα	Ιζήμα αναφοράς IAEA-135	Am, Pu, U		Αναπτύχθηκε τεχνική διαδοχικών εκχυλίσεων για τον προσδιορισμό της γεωχημικής κλασματοποίησης των Am, Pu, U σε έδαφος και ιζήμα. Αναλύσεις σταθερών στοιχείων συνδυάστηκαν με ραδιομετρικές μετρήσεις σε ιζήμα αναφοράς IAEA-135.	(Schultz et al., 1998)
(α) Δοκιμές εκχύλισης (β) Μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979)	Ίζημα από λιμάνι	Cd, Zn, Pb, Cu, Fe, Mn	Εh, κατανομή μεγέθους σωματιδίων, pH, οργανικό υλικό	Σχετική αύξηση κινητικότητας Cd, Zn, Cu λόγω οξειδωσης.	(Steneker et al., 1988)
Τροποποιημένη μέθοδος BCR (Rauret et al., 1999)	Ανοξικό ιζήμα από κανάλι	Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, S, Fe, As	Ολικά μέταλλα (αίμα regia), TOC, εκχύλισεις με απιονισμένο νερό,	Εξετάστηκε η επίδραση της ξήρανσης και οξειδωσης στην κατανομή των μετάλλων ανοξικού ιζήματος. Τα μέταλλα που αρχικά βρίσκονταν στα αδιάλυτα κλάσματα, έγιναν προοδευτικά πιο διαθέσιμα (στις πρώτες βδομάδες). Αυτή η μεταβολή επιδρά	(Stephens et al., 2001)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
			CEC, θεικά	στη διαχείριση των ιζημάτων από εκσκαφή όταν αναποτίθενται στην επιφάνεια, διότι υπάρχει κίνδυνος ελευθέρωσης μετάλλων. Στην πλειοψηφία των μετάλλων, η διαθεσιμότητά τους αυξήθηκε με τη μείωση της αναλογίας θειούχα/θεικά.	
Τροποποιημένη μέθοδος Tessier	Μη ρυπασμένο ποταμίσιο ίζημα με υψηλό περιεχόμενο σε ανθρακικά (>50% CaCO ₃)	Cd, Pb, Cu, Zn	Ολικά μέταλλα, ανθρακικά, οργανικό υλικό	Χαμηλή συγκέντρωση μετάλλων. Δεν υπήρχε συσχέτιση των μετάλλων με τα ανθρακικά, οξείδια σιδήρου/μαγγανίου και το οργανικό υλικό. Το κλάσμα των ανθρακικών θεωρείται δείκτης ρύπανσης.	(Surija and Branica, 1995)
Τροποποιημένη μέθοδος BCR (Quevauviller et al., 1997)	Ποταμίσιο ίζημα και CRM 601	Zn, Pb, Cd	Ολικά μέταλλα (HClO ₄ , HF, HNO ₃)	Ο Zn βρίσκεται κυρίως στο διαλυτό κλάσμα και κατανέμεται κυρίως στο οργανικό υλικό και στα σουλφίδια, και ένα μικρότερο ποσοστό στο εύκολα διαλυτό κλάσμα. Ο Pb κατανέμεται κυρίως στο οργανικό υλικό και στα σουλφίδια ενώ το Cd σχετίζεται κυρίως με το διαλυτό κλάσμα. Η υψηλή συγκέντρωση του Zn, του Pb και του Cd στο ίζημα σχετίζεται με ανθρωπογενείς δραστηριότητες.	(Svete et al., 2001)
Σύγκριση μεθόδου Tessier (Tessier et al., 1979) με απλές, μονές εκχύλισεις των ίδιων εκχυλιστικών μέσων με της Tessier	Αναγωγικό ίζημα από εκβολή ποταμού	Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Ca, Fe, Mn	pH, Eh, οργ.άνθρακας, ανθρακικά, κατανομή σωματιδίων, ολικά μέταλλα (<i>aqima regia</i>)	Στόχος είναι να διερευνηθεί εάν μειώνοντας τα στάδια των διαδοχικών εκχυλίσεων της μεθόδου του Tessier παρέχεται η ίδια πληροφορία. Η εκτίμηση απλών εκχυλίσεων του ανταλλάξιμου, οξέο-εκχυλισιμου και αναγόμενου κλάσματος είναι σε συμφωνία με την πληροφορία που προκύπτει από τις διαδοχικές εκχυλίσεις. Ο Cu είναι κυρίως δεσμευμένος με το οργανικό υλικό.	(Tack et al., 1996b)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
Μέθοδος Tessier	Ποταμίσιο ιζήμα	Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Ca	XRD, ολικός άνθρακας, ολικό θείο, μέγεθος σωματιδίων	Προτείνεται η εφαρμογή απλών εκχυλίσεων για αναλύσεις ρουτίνας λόγω κόστους και μεγάλης χρονικής διάρκειας των αναλύσεων.	(Tessier et al., 1982)
Μέθοδος BCR	Ποταμίσια ιζήματα	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn		Ερευνάται η επίδραση παρεμβολών κατά την ανάλυση με ατομική απορρόφηση με φλόγα, είτε λόγω εκχυλιστικού μέσου είτε λόγω ιζήματος. Δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές παρεμβολές υποστρώματος εκτός από το Cr. Διαφορές στην κατανομή των μετάλλων σε διαφορετικά ιζήματα υποδηλώνουν διαφορετική πηγή προέλευσης των στοιχείων. Cu, Cr, Pb είναι δεσμευμένα κυρίως με το οργανικό υλικό. Ο Zn ανιχνεύεται και στα 3 κλάσματα.	(Thomas et al., 1994)
Μέθοδος BCR, διαδικασία 4 διαδοχικών εκχυλίσεων (1° κλάσμα (περιλαμβάνεται και το υπολειπόμενο κλάσμα)	Λιμναίο ιζήμα	Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe	Ολικά μέταλλα (αγμα regia)	Η ακρίβεια που επιτεύχθηκε συγκρίνοντας την συγκέντρωση των ψευτοολικών μετάλλων με το άθροισμα των 4 κλασμάτων ήταν ικανοποιητική. Η υψηλότερη συγκέντρωση (50%) για Cu και Pb παρατηρήθηκαν στο 3° κλάσμα. Το Cr (43%) ανιχνεύθηκε κυρίως στο 3° κλάσμα δείχνοντας ότι εμφανίζεται στις μορφές των οξειδίων του Cr (III) και δεσμευμένα με οργανικό υλικό. 98% του Fe ανακτήθηκε από το 3° και 4° στάδιο. Το υψηλότερο ποσοστό των Zn (60%) και Co (50%) παρατηρήθηκε στο 3° κλάσμα.	(Tokalioglu et al., 2000)
(α) Μέθοδος BCR (Ure et al., 1993)- (4 κλάσματα), (β) Tessier (Tessier et al., 1979)- (5 κλάσματα),	Θαλάσσιο ιζήμα	Cu, Pb, Zn, Cr, Mn, Fe		Τα αποτελέσματα που προέκυψαν εφαρμόζοντας τις 3 μεθόδους είναι διαφορετικά. Η μέθοδος Tessier για τα περισσότερα μέταλλα δίνει τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις στα κλάσματα οξυδιαλυτό και οξειδώσιμο. Ενώ στο υπολειπόμενο κλάσμα έδινε τις υψηλότερες τιμές. Στο αναγώγιμο κλάσμα, κατά τη διαδικασία	(Usero et al., 1998)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
(?) Kersten-Forstner (Kersten and Forstner, 1986)- (6 κλάσματα)				των Kersten και Forstner, προέκριναν οι υψηλότερες τιμές για Cu, Cr και Fe, ενώ η μέθοδο του Tessier έδωσε υψηλότερες τιμές για Zn, Mn, Pb.	
Τροποποιημένη μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979) από τους (Kersten and Forstner, 1987)	Ανοξικό ίζημα	Co, Cd, Cu, Pb, Zn	Οργανικό υλικό	Ο Cu είναι κυρίως δεσμευμένος με το οργανικό υλικό. Ο Zn ανιχνεύεται στο 2 ^ο , 3 ^ο , 4 ^ο κλάσμα αλλά κυρίως στο 3 ^ο (δεσμευμένο με τα οξείδια του σιδήρου). Ο Pb βρίσκεται κυρίως στο 3 ^ο και 4 ^ο κλάσμα.	(Wallmann et al., 1993)
Μέθοδος διαδοχικών εκχλύσεων στριζόμενη στις μεθόδους των (Al-Masri et al., 2006), (Land et al., 1999)	Ίζημα	Pb	Μέτρηση ραδιονουκλιδίων, ανάλυση ισοτόπων	Ο Pb εκχλύστηκε κυρίως στο κλάσμα των οξειδίων του σιδήρου/μαγγανίου και στο υπολειπόμενο κλάσμα.	(Xu et al., 2009)
Μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979)-5 κλάσματα- και μεθόδου SIM (simultaneous εκχλυσιτική μέθοδος) συνδυασμός διάφορων μεθόδων- 3 κλάσματα	Λιμναίο ίζημα	Fe, Mn, Zn, Cu, Cd	Οργανικό υλικό	Σύγκριση μεθόδου Tessier με SIM (simultaneous εκχλυσιτική μέθοδος), όπου η 2 ^η μέθοδος συνίσταται ως πιο σύντομη, για την κλασματοποίηση των μετάλλων σε εύκολα αναγώγιμα, αναγώγιμα και οργανικό υλικό, για ιζήματα με χαμηλό περιεχόμενο σε ανθρακικά.	(Young et al., 1992)
Τροποποιημένη μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979), (Belzile et al., 1989), (Chao, 1972)	Ανοξικά ιζήματα από ποτάμι	Pb, Ni, Cu, Zn	AVS, SEM, ανθρακικά, οργανικό υλικό	Στόχος της μελέτης είναι η χωρική κατανομή των AVS και SEM σε ανοξικά ρυπασμένα ιζήματα ποταμού στην Ταϊβάν. Διαπιστώνεται ότι υπό ανοξικές συνθήκες, εκτός των AVS, τα SEM είναι δυνατόν να δεσμευτούν και από άλλες φάσεις όπως ανθρακικά, οργανικό υλικό και οξείδια σιδήρου. Ο Cu είχε την τάση να δημιουργεί δεσμούς με το οργανικό υλικό και ο Zn με τα	(Yu et al., 2001a)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
Τροποποιημένη μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979), (Belzile et al., 1989), (Chao, 1972)	Ιζήματα από 5 ποτάμια	Pb, Cr, Co, Ni, Cu, Zn	Ολικά μέταλλα (HNO ₃ , HClO ₄), Eh, ανθρακικά, οργανικό υλικό,	οξειδία σιδήρου. Στη συγκεκριμένη έρευνα εξέτασαν ποια συστατικά του ιζήματος προτιμούν τα μέταλλα. Από τη στατιστική επεξεργασία φάνηκε ότι ο Cu και ο Zn είναι κυρίως δεσμευμένοι με το οργανικό υλικό. Το Cr είναι κυρίως δεσμευμένο με τα οξειδία του σιδήρου.	(Yu et al., 2001b)
Τροποποιημένη μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979) από (Kersten and Forstner, 1987)- (6 κλάσματα)	Ανοξικά ιζήματα	Zn, Cd	Μέταλλα και οργανικοί ρύποι (χλωρωμένες ουσίες), pH, Eh, C, N, S	Οι αλλαγές του δυναμικού οξειδοαναγωγής προκαλούν αλλαγές στην κλασματοποίηση των μετάλλων. Σημαντικό μέρος των μετάλλων μεταπηδά από τις πιο ισχυρές μορφές δέσμευσης προς τις πιο ασθενείς, καθιστώντας τα περισσότερο διαθέσιμα.	(Zoumis et al., 2001)
(α) Μέθοδος Tessier, (β) Μέθοδος BCR (γ) Απλές εκχυλίσεις	Ιλύς	Cu, Cr, Ni, Pb, Zn		Συγκρίνονται τα αποτελέσματα από τις διαδοχικές αναλύσεις, με τα αποτελέσματα από τις απλές εκχυλίσεις. Το άθροισμα των εκχυλίσιμων μετάλλων που προέκυψε από τις απλές εκχυλίσεις και από τις διαδοχικές, ήταν παρόμοιο για όλα τα μέταλλα, στην περίπτωση της μεθόδου BCR, και για το Cr, Ni και Pb για τη μέθοδο Tessier.	(Albores et al., 2000)
Μέθοδος Tessier (5 κλάσματα) (Tessier et al., 1979)	Αλυμρός βάλτος (Salt marsh)	Cu, Pb, Zn	Οργανικό περιεχόμενο	Η ποσότητα του κάθε μετάλλου στην οργανική φάση είναι σημαντική. Λόγω οξειδοτικής αποσύνθεσης του οργανικού υλικού, τα μέταλλα ελευθερώνονται και επιστρέφουν στην υδάτινη σήλη. Το οργανικό υλικό (π.χ. χρωμικά και φουλβικά οξέα) είναι σημαντικό για τη δέσμευση του Cu.	Allen, 1990
Συνδυασμός μεθόδου Tessier (Tessier et al., 1979)	Χώματα από αστική και βιομηχανική	Pb, Co, Ni, Cu, Zn, Mn,	Ολικά μέταλλα (HClO ₄ , HF, HNO ₃), οργανικό άνθρακα,	Ο Cu ήταν κυρίως δεσμευμένος με το οργανικό υλικό και στο υπολειπόμενο κλάσμα. Ο Pb ανηγνύεται στο υπολειπόμενο κλάσμα και στο κλάσμα των οξειδίων σιδήρου/μαγγανίου. Ο Zn	(Barona and Romero, 1996)

Μέθοδοι εκγύλισης (στάδια εκγύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
και (Kitano et al., 1980)	περιοχή	Fe,	pH, ανθρακικά, αγωγιμότητα, μέγεθος σωματιδίων	ανιχνεύεται στο υπολειπόμενο κλάσμα.	
Χρησιμοποιήθηκαν τα εκχυλιστικά μέσα της μεθόδου BCR	Πολύ ρυπασμένα χώματα	Cd, Cu, Pb, Zn		Διερευνάται η επίδραση του pH στα προβλήματα μη-εκλεκτικότητας και ανακατανομής που πιθανόν να παρουσιάσουν κατά τις διαδικασίες διαδοχικών εκχλίσεων. Η ποσότητα του Pb που επαναροφάται, εξαρτάται από το τελικό pH. Επιπλέον, πιθανόν ο διάλυτος οργανικός άνθρακας να αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τη μη-εκλεκτικότητα της μεθόδου.	(Bermond, 2001)
(α) La Force et al 2000. Μέθοδος διαδοχικών εκχλίσεων- διαχωρισμός σε 8 κλάσματα (διαχωρισμός του κλάσματος του Zn που σχετίζεται με AVS) (β) XAS: (X-ray absorption spectroscopy) για τον προσδιορισμό των ενώσεων του Zn	χώμα	Zn	Οργανικό περιεχόμενο, pH	Προσδιορίζεται η επίδραση των εποχικών διακυμάνσεων στην κλάσματοποίηση του Zn. Ο Zn ήταν συνδεδεμένος με τις (υδρο)οξειδία φάσεις στα ξηρά οξειδωτικά χώματα, και με θειούχα (ZnS) και ανθρακικά (ZnCO ₃) στα πλημμυρισμένα συστήματα. Η ρόφηση του Zn είναι μια δυναμική διαδικασία που επηρεάζεται από τις περιβαλλοντικές αλλαγές.	(Bostick et al. 2001)
Αναθεωρημένη μέθοδος BCR (Rauret et al., 1999)	Χώματα από αστικές περιοχές 5 ευρωπαϊκών	Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	Ολικά μέταλλα (αιμα regia)	Η παρούσα έρευνα αποτελεί μέρος του EU URBSOIL project. Διαφορές στην κατανομή του Pb στα διαφορετικά χώματα αποδίδονται στο διαφορετικό περιεχόμενο σε ανθρακικό ασβέστιο. Τα μέταλλα Zn, Pb και Cu χαρακτηρίζονται ως άσπικα.	(Davidson et al., 2006)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
	πόλεων			μέταλλα: Δεν προέκυψε σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης των μετάλλων και της κατανομής τους με τη χρήση γης.	
Μέθοδος BCR (3 κλάσματα)	Βιομηχανικά ρυπασμένο χώμα	Cu, Pb, Mn, Zn	Ολικά μέταλλα (<i>αγμα regia</i>)	Ελέγχεται η επίδραση της ποσότητας του δείγματος που χρησιμοποιείται στην κατανομή. Κρίνεται ότι σε περίπτωση ρυπασμένων ιζημάτων από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, λόγω ανομοιογένειας, θα πρέπει να χρησιμοποιείται μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος.	(Davidson et al., 1999a)
Μέθοδος Tessier (5 κλάσματα) (Tessier et al., 1979)	χώμα	Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe	Ολικά μέταλλα (HClO ₄ , HNO ₃)	Εξετάστηκε η κατανομή των μετάλλων σε χώμα καλλιέργειας ρυζιού.	(Gimeno Garcia et al., 1995)
Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων 6 κλασμάτων βασισμένη σε διαφορετικές μεθόδους	Κοκκινωπό τροπικό χώμα	As	Οργανικό περιεχόμενο (COD), pH, Eh, CEC, AEC, αγωγιμότητα, Si, Al, Fe, Mn	Μελετάται η επίδραση ανιόντων στην κινητικότητα του As.	(Goh and Lim, 2005)
Τροποποιημένη μέθοδος BCR (Thomas et al., 1994)	Πιστοποιημένα υλικά αναφοράς NIST 2710 και 2711 (χώμα)	Cd, Cu, Pb, Zn		Πρόκειται για ιζήματα που είναι πιστοποιημένα για τη συγκέντρωσή τους σε ολικά μέταλλα αλλά όχι για εκχύλιση μέταλλα. Στην περίπτωση του Pb, παρουσιάζεται μειωμένη συγκέντρωσή του στα 2 πρώτα κλάσματα και αυξημένη συγκέντρωση στο 3 ^ο , δεσμευμένο από το οργανικό υλικό. Αυτή η ανακατανομή, αποδίδεται σε φαινόμενα επαναρρόφησης του μετάλλου από το οργανικό υλικό.	(Ho and Evans, 1997)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
Τροποποιημένη μέθοδος BCR (Rauret et al., 1999)	Ιζήματα δρόμου	Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe		Εκτιμήθηκε η εξής σειρά κινητικότητας των μετάλλων: Cd= Zn> Pb> Cu> Mn> Co> Ni> Cr> Fe	(Kartal et al., 2006)
Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων 4 κλασιμάτων βασισμένη στη μέθοδο των Lund et al. 1980	Χώμα, λάσπη (ύλης) και χώμα με λάσπη	Cr, Pb, Cu, Zn, Ni, Cd	ολικά μέταλλα (αίμα regia), pH	Διαφορετική η κατανομή των μετάλλων στη λάσπη από αυτή στα χώματα που έχουν επεξεργαστεί με λάσπη. Συμπεράινεται ότι όταν σταματήσει η εφαρμογή της λάσπης, η χημική μορφή στο χώμα, παραμένει σταθερή για μεγάλο χρονικό διάστημα υπονούντας ότι η βιοδιαθεσιμότητα δεν θα αλλάξει.	(McGrath and Cegarra, 1992)
5 κλάσματα	24 δείγματα επιφανειακού χώματος	Cu	Ολικά μέταλλα (HF, HNO ₃)	Εξετάζεται η κατανομή/ κλασιματοποίηση του χαλκού στο χώμα. Ο Cu σχετίζεται κυρίως με το οργανικό υλικό. Η ποσότητα που σχετίζεται με τα κλάσματα, το ανταλλάξιμο και με τα ανθρακικά, επηρεάζεται από το pH του χώματος- μειώνεται όταν αυξάνεται το pH.	(McLaren and Crawford, 1973)
Μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979) και BCR (Ure et al., 1993)	Synthetic model χώματα	Pb	Ολικά μέταλλα (αίμα regia)	Έγινε ανακατανομή του Pb και στις δύο μεθόδους όπου αποδίδεται στα χουμικά οξέα και το οξείδιο του μαγγανίου. Μεταξύ των 2 μεθόδων υπάρχουν διαφορές στην κατανομή του Pb.	(Raksasataya et al., 1996)
3 διαφορετικές μέθοδοι: (α) Μέθοδος Tessier (Tessier et al., 1979) - 4 κλάσματα (β) Μέθοδος McGrath & Cegarra (McGrath and Cegarra, 1992) - 3	Ρυπασιμένα χώματα	As, Cr, Cu, Zn, Pb	Ολικά μέταλλα, βιοδιαθέσιμο κλάσμα (0,05 M EDTA)	Η κατανομή των στοιχείων στα χώματα διαφέρει από μέθοδο σε μέθοδο με αποτέλεσμα τα αποτελέσματα να μην είναι συγκρίσιμα.	(Romaguera et al., 2008)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
κλάσματα, (7) Μέθοδος Gimeno-Garcia (Gimeno-garcia et al., 1995) -5 κλάσματα					
Μέθοδος BCR	Χώματα από αστικές περιοχές	Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni	Ολικά μέταλλα (aqua regia), οργ.άνθρακας, pH, αγωγιμότητα, ολικό N, P, K	Εφαρμόστηκε η μέθοδος BCR για να προσδιοριστεί το περισσότερο περιβαλλοντικά διαθέσιμο κλάσμα των μετάλλων. Τα μέταλλα Zn, Pb και Cu χαρακτηρίζονται ως 'άστικα μέταλλα'.	(Ruiz-Cortes et al., 2005)
Συνδυασμός άλλων μεθόδων	Χώματα με χαμηλό οργανικό περιεχόμενο και χαμηλή CEC	Cu	Άργιλο, ανθρακικό ασβέστιο, οργανικό υλικό, ολικά μέταλλα (H ₂ SO ₄ , HClO ₄), pH, CEC	Ερευνάται η κατανομή του χαλκού. Θετική συσχέτιση μεταξύ χαλκού και οργανικού υλικού. Αρνητική συσχέτιση μεταξύ διαλυτότητας μετάλλων και pH. Ανιχνεύθηκαν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα δείγματα χόμματος.	(Saha et al., 1991)
4 κλάσματα- βελτιωμένη μέθοδος BCR (Rauret et al., 1999)	Ιζήματα δρόμου	Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn (στο κλάσμα <2-mm)	Οργανικό υλικό, pH, αγωγιμότητα	Περισσότερο από το 50% των Al, Co, Fe, Mn, Ni σχετίζονται με το υπολειπόμενο κλάσμα. Όσον αφορά τον Cu, συσχετίζονται κυρίως με το υπολειπόμενο κλάσμα (45%), ακολουθούμενο από το οξειδώσιμο κλάσμα (25%). Ο Pb σχετίζεται κυρίως με το αναγώγιμο κλάσμα (71%). Ο Zn έχει το 1/5 της ολικής συγκέντρωσης στο υπολειπόμενο κλάσμα αλλά το 1/3 στο περισσότερο βιοδιαθέσιμο κλάσμα το οποίο μπορεί να ελευθερωθεί στο διάλυμα λόγω μείωσης pH.	(Sutherland et al., 2000)
Τροποποιημένη μέθοδος Tessier	Χώμα	Ca, Al, Fe, Mn, Sr, Cu, Ni, Zn, Pb,	Οργανικό υλικό, pH	Είναι συγκεχυμένη η πληροφορία που λαμβάνεται από τα πειράματα κλασματοποίησης.	(Tu et al., 1994)

Μέθοδοι εκχύλισης (στάδια εκχύλισης)	Δείγμα	Μέταλλα	Λοιπές αναλύσεις	Σημαντικά σημεία	Βιβλιογραφική Αναφορά
		Cd, Co, Cr, V, Mo			
Μέθοδος BCR	Προσθήκη των υπό εξέταση μετάλλων σε διαφορετικά υποστρώματα	Cu, Ni, Zn	Μέγεθος σωματιδίων	Εξετάζεται ο καθορισμός γεωχημικής φάσης εφαρμόζοντας την μέθοδο διαδοχικών εκχυλίσεων σε διάφορες γεωχημικές φάσεις.	(Whalley and Grant, 1994)
Τροποποιημένη μέθοδος BCR (Rauret et al., 1999)	Ιζήματα δρόμου	Zn, Pb, Cd, Cu, Mn, Fe, Ni, Co, Cr	Ολικά μέταλλα (HNO ₃ , HF, HCl)	Λαμβάνοντας υπόψη μόνο το 1 ^ο κλάσμα, το Zn και το Mn θεωρούνται τα πιο διαθέσιμα. Εάν ληφθεί υπόψη το άθροισμα των 3 κλασμάτων, τότε τα πιο κινητικά/διαθέσιμα μέταλλα είναι: Zn, Pb, Cd, Cu, Mn.	(Zhang and Wang, 2009)
Τροποποιημένη μέθοδος Tessier	Λάσπη πριν και μετά την κομποστοποίηση, και μετά από ανάμειξη με ζεόλιθους	Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	TOC, TP, TKN, pH, OM, Ολικά μέταλλα (π. HNO ₃)	Ο Cu και το Cr ήταν κυρίως δεσμευμένα με το οργανικό υλικό. Το 60% του Cd βρισκόταν στο αναγώγιμο κλάσμα. Το Ni και ο Zn ανιχνεύθηκαν σε όλα τα κλάσματα.	(Zorpas et al., 2000)
Τροποποιημένη μέθοδος Tessier	Ρυπασμένο χώμα	Pb, Zn, Cd	Ολικά μέταλλα (4 M HNO ₃), pH	Εξετάζεται η επίδραση του φωσφόρου στη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων.	(Zwornitzer et al., 2003)

1.10.4. Εκτίμηση τοξικότητας

Υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός δοκιμών τοξικότητας σε ιζήματα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της τοξικότητας ρύπανσης, προσδιορίζοντας το βιοδιαθέσιμο κλάσμα των ρύπων του συγκεκριμένου πεδίου. Οι βέλτιστες δοκιμές ποικίλουν ανάλογα με τη μελέτη και τους στόχους. Συγκρίνοντας τις διάφορες μεθοδολογίες και βιοδοκιμές που έχουν αναπτυχθεί στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας υποκατάστατα είδη και αυτόχθονους πληθυσμούς, με τις *in situ* δοκιμές τοξικότητας, παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές στα αποτελέσματα των δοκιμών, οι οποίες αποδίδονται σε πάρα πολλές παραμέτρους (π.χ. συνθήκες έκθεσης) και διεργασίες (π.χ. δειγματοληψία, μεταβολή στην κατανομή των τοξικών ουσιών) (Burton, 1991). Μεταξύ των θαλάσσιων συστημάτων και των συστημάτων του γλυκού νερού υπάρχουν διαφορές, συμπεριλαμβανομένου της σύστασης, της ιοντικής δύναμης, της αλατότητας, του χαμηλότερου περιεχομένου σε οργανικό άνθρακα, της επιλογής των ειδών και της υδροδυναμικής, που μπορούν να επηρεάσουν την τοξικότητα των ιζημάτων. Σημαντική συνεισφορά στην επιστήμη της τοξικολογίας έδωσαν οι έρευνες κατανομής των μετάλλων στα ιζήματα και οι τεχνικές έκπλυσης όπου μιμούνται την επιφερόμενη εκρόφιση συστατικών που είναι δεσμευμένα στο ιζημα, κατά την εκσκαφή των ιζημάτων.

Σε αρκετές μελέτες συνδέεται η ρύπανση των ιζημάτων με την τοξικότητα (Ditoro et al., 1990, Carr et al., 1996) και έχει επιχειρηθεί η πρόβλεψη της τοξικότητας των ιζημάτων από χημικές αναλύσεις των ιζημάτων (Alvarez-Guerra et al., 2010). Ωστόσο, είναι δύσκολο να επιτευχθούν άμεσοι συσχετισμοί συγκεκριμένων ρύπων σε ιζήματα και των επιπτώσεών τους εξαιτίας σύνθετων αλληλεπιδράσεων, φυσικών και βιολογικών παραμέτρων, οι οποίες μπορεί να αλλάξουν τα χημικά χαρακτηριστικά των ρύπων, κάνοντάς τους περισσότερο ή λιγότερο διαθέσιμους και κατά συνέπεια περισσότερο ή λιγότερο τοξικούς. Είναι σημαντικό να χρησιμοποιούνται αρκετά είδη, και όχι μόνο ένα, ώστε να εκτιμηθεί η ρύπανση ενός οικοσυστήματος, διότι, η ευαισθησία των ειδών διαφέρει με την τοξική ουσία και τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Burton, 1991).

Η μορφολογία του οργανισμού καθώς και ο μηχανισμός πρόσληψης τροφής, θα προσδιορίσουν την τοξική ουσία, τη διαδρομή και επομένως, τον κίνδυνο (hazard). Για παράδειγμα, οι ολιγόχαιτοι (*oligochaetes*) είναι ιζηματοφάγοι, καταναλώνουν ιζημα, ενώ αρκετά είδη βένθους είναι διηθηματοφάγοι (*filter feeders*), τα οποία διαθέτουν ειδικά φίλτρα με τα οποία διηθούν το νερό και συγκρατούν την τροφή τους, οπότε εκτίθενται στο μεσοδιαστημικό και υπερκείμενο νερό.

Οι μικροοργανισμοί παίζουν σημαντικό ρόλο στον κύκλο του αζώτου, στην αναγωγή των θεικών, στην αποδόμηση της οργανικής ύλης και γενικότερα στον κύκλο του άνθρακα. Είναι πολύ χρήσιμη η παρακολούθηση της κοινότητας (*community*) των μικροβίων λόγω της γρήγορης απόκρισής τους στις περιβαλλοντικές συνθήκες και του σημαντικού ρόλου που παίζουν στις βιογεωχημικές διεργασίες στα οικοσυστήματα (Burton, 1991).

Υπάρχουν διάφορες ανασκοπήσεις που αναφέρονται σε θέματα που αφορούν την εκτίμηση της ποιότητας (Nascimento, 2007) και τοξικότητας των ιζημάτων (Burton, 1991). Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται μερικές προσεγγίσεις που εφαρμόζονται για την εκτίμηση της ποιότητας των ιζημάτων.

Πίνακας 1-31 Εφαρμοζόμενες μέθοδοι για την εκτίμηση ποιότητας ιζημάτων (τροποποιημένο από Nascimento, 2007)

Μέθοδοι και προσεγγίσεις	Αρχές
Δοκιμές τοξικότητας: στο ίζημα και στο νερό των πόρων	Οργανισμοί εκτίθενται σε ρυπασμένο υπόστρωμα και εκτιμάται η τοξικότητά του
Δομή βενθικής κοινωνίας (πληθυσμού)	Η σύσταση και η αφθονία της βενθικής κοινωνίας προσδιορίζονται ώστε να εκτιμηθούν οι επιπτώσεις της ρύπανσης των ιζημάτων
Κατανομή ισορροπίας (Equilibrium partitioning)	Γίνεται πρόβλεψη από τη θεωρία της κατανομής σε ισορροπία, της συγκέντρωσης των χημικών στο μεσοδιαστημικό νερό των ιζημάτων, και συγκρίνονται με τα κριτήρια της ποιότητας νερού
Κατώφλι εμφανών επιπτώσεων (Apparent Effects Threshold)	Στηρίζεται στη βιολογική απόκριση των εκτεθειμένων οργανισμών ή βιολογικών συστημάτων ώστε να καθοριστούν οι συγκεντρώσεις συγκεκριμένων χημικών όπου πάνω από αυτές τις τιμές, αναμένονται συγκεκριμένες βιολογικές επιπτώσεις
Ποιότητα ιζημάτων κατά TRIAD	Περιλαμβάνει χημικές αναλύσεις του ιζήματος, τοξικότητα του ιζήματος και μετρήσεις της βενθικής κοινωνίας
Εκτίμηση και αναγνώριση Τοξικότητας στα ιζήματα βάσει της προσέγγισης TIE (Toxicity Identification Evaluation) της US EPA	Αποτελείται από 3 φάσεις που εφαρμόζονται σε ίζημα και στο μεσοδιαστημικό νερό: στην 1 ^η φάση περιλαμβάνονται διαδικασίες χαρακτηρισμού τοξικότητας, στη 2 ^η φάση διαδικασίες αναγνώρισης τοξικότητας και στην 3 ^η φάση διαδικασίες επιβεβαίωσης τοξικότητας
Κατευθυντήριες οδηγίες ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines: SQGs)	Περιλαμβάνει/Προϋποθέτει την αναγνώριση ορίων χημικών συγκεντρώσεων που σχετίζονται με σπάνιες, σποραδικές ή συχνές βιολογικές επιπτώσεις βασισμένα στα αποτελέσματα πολλών μελετών

Στα καθαρά συστήματα καλλιέργειας για την εκτίμηση τοξικότητας των εκχυλισμάτων από τα ιζήματα περιλαμβάνονται το *Microtox*, το *Escherichia coli*, το *Nitrobacter sp.*, το *Aeromonas hydrophila* κα. Το *Microtox* έχει χρησιμοποιηθεί ως συμπληρωματική δοκιμή από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) στην πρώτη βαθμίδα δοκιμών (Tier 1) στο Technical Support Document for Water Quality- Based Toxics Control. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται αντιπροσωπευτικές δοκιμές τοξικότητας που εφαρμόζονται σε ιζήματα και νερό (Burton, 1991).

Πίνακας 1- 32 Δοκιμές τοξικότητας εφαρμοζόμενες σε ίζημα και νερό

Βιολογικό είδος	Δοκιμή /κοινότητα οργανισμών	Τελικό σημείο
Αμφίβια	<i>Xenopus laevis</i>	Επιβίωση έμβryo-προνύμφης (embryo-larval)
Ψάρια	<i>Pimephales promelas</i>	Επιβίωση έμβryo-προνύμφης, ανάπτυξη
Ζωοπλαγκτόν	<i>Colpidium campylum</i>	Ανάπτυξη
	<i>Brachionus sp.</i>	Επιβίωση
	Αποικίες πρωτοζώων	Δομή, αναπνοή
	<i>Daphnia magna</i>	Επιβίωση, αναπαραγωγή
	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Επιβίωση, αναπαραγωγή
Ασπόνδυλα βένθους	<i>Panagrellus redivivus</i>	Επιβίωση, ανάπτυξη
	<i>Caenorhabditis elegans</i>	Επιβίωση
	<i>Tubifex tubifex</i>	Επιβίωση
	<i>Hyalrella azteca</i>	Επιβίωση, ανάπτυξη, αναπαραγωγή
	<i>Diporeia s p.</i>	Επιβίωση
	<i>Corbicula fluminea</i>	Επιβίωση, ανάπτυξη
	<i>Anodonta imbecilis</i>	Επιβίωση
	<i>Chironomus tentans</i>	Επιβίωση, ανάπτυξη
	<i>C. riparius</i>	Επιβίωση, ανάπτυξη
	Κοινωνία μακροβένθους	Δείκτες πληθυσμού/κοινωνίας
Μικρόβια	Microtox (<i>Photobacterium phosphoreum</i>)	Φωταύγεια (luminescence)
	Αλκαλική φωσφατάση	Ενζυμική δραστηριότητα
	γαλακτοζιδάση	Ενζυμική δραστηριότητα
	γλυκοζιδάση	Ενζυμική δραστηριότητα
Φυτοπλαγκτόν	<i>Selenastrum capricornutum</i>	Ανάπτυξη
	Φυσικό φυτοπλακτόν	Φθορισμός, αφθονία ειδών

Μακρόφυτα	<i>Lemna minor</i>	Ανάπτυξη, βιομάζα, chlorophyll a
	<i>Hydrilla verticillata</i>	Μήκος βλασταριού, μήκος ριζών, chlorophyll a, περοξειδάση

Δεν υπάρχει μία δοκιμή που να είναι η βέλτιστη για την εκτίμηση της τοξικότητας των ιζημάτων. Οι δοκιμές οξείας τοξικότητας είναι επαρκείς για ορισμένες περιπτώσεις και μπορούν να προβλέψουν τις επιπτώσεις στο οικοσύστημα (Burton, 1991). Φυσικά, η εφαρμογή πολλαπλών δοκιμών αυξάνει την πιθανότητα εντοπισμού τοξικότητας. Στην επόμενη παράγραφο γίνεται αναφορά των δοκιμών που εφαρμόστηκαν για να εκτιμηθεί η τοξικότητα των ιζημάτων.

1.10.4.1. Αναλύσεις στο νερό των πόρων του ιζήματος

Κατά τη διεργασία της ιζηματογένεσης, το νερό της υπερκείμενης υδάτινης στήλης εγκλωβίζεται στο ίζημα και σχηματίζεται το νερό των πόρων (Batley and Giles, 1979). Οι χημικές ουσίες προσροφώνται στα αιωρούμενα σωματίδια, εγκλωβίζονται στον πυθμένα, με αποτέλεσμα το ίζημα να λειτουργεί ως αποδέκτης ρύπων, απομακρύνοντάς τους από την υδάτινη στήλη και μειώνοντας την τοξικότητά τους προς τους υδάτινους οργανισμούς (Ramamoorthy and Rust, 1978). Οι αναλύσεις στο νερό των πόρων παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη ρύπανση, και έχουν χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της τοξικότητας, της ποιότητας των ιζημάτων (Bufflap and Allen, 1995), καθώς και ως ένα σημαντικό και αποτελεσματικό στάδιο στη μεθοδολογία αναγνώρισης τοξικότητας κατά την προσέγγιση TIE (Toxicity Identification Evaluation).

Η σύσταση του νερού των πόρων στο ίζημα θεωρείται ότι αποτελεί έναν ευαίσθητο δείκτη του είδους και της έκτασης των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται μεταξύ ρύπων στα σωματίδια του ιζήματος και της υδάτινης φάσης με την οποία έρχονται σε επαφή (Forstner, 2004). Η χημική σύσταση του νερού των πόρων διαφέρει από τη σύσταση του υπερκείμενου νερού (Oakley et al., 1981, Graybeal and Heath, 1984, Teasdale et al., 1995). Επιπλέον, η σύσταση του νερού των πόρων δεν είναι ομοιογενής κατακόρυφα και οριζόντια διότι υπάρχει διαφορά δυναμικού (gradient) όπου επηρεάζεται και από τη φυσική διεργασία της διάχυσης (Chapman et al., 2002) και της βιοανάδευσης.

Το νερό των πόρων αποτελεί μια διαδρομή έκθεσης κλειδί για πολλούς οργανισμούς που σχετίζονται με τα ιζήματα διότι αντιπροσωπεύει μία πολύ σημαντική πηγή του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων (Teasdale et al., 1995, Chapman et al., 2002), όμως δεν είναι η μόνη διαδρομή έκθεσης των βενθικών και άλλων μικροοργανισμών στους ρύπους (Warren et al., 1998, Hare et al., 2001). Πολλοί επιφανειακοί μικροοργανισμοί δεν επηρεάζονται άμεσα από το νερό των πόρων ή υπάρχουν και ιζηματοφάγοι οργανισμοί όπου πραγματοποιούν κατάποση ρυπασμένου ιζήματος (deposit-feeding invertebrates), οπότε σε αυτή την περίπτωση το ίζημα αποτελεί τη βασική πηγή έκθεσής τους στη χημική ρύπανση (Forbes et

al., 1998). Συνεπώς, η εκτίμηση της τοξικότητας του νερού των πόρων δεν είναι αρκετή για να εκτιμηθεί ο δυνητικός κίνδυνος (potential hazard) των ρυπασμένων ιζημάτων (Liss and Ahlf, 1997) διότι δεν αποτελεί τη μοναδική διαδρομή έκθεσης των οργανισμών. Επιπλέον οι δοκιμές στο νερό των πόρων στερούνται χημικού και βιολογικού ρεαλισμού, και είναι πολλά τα λάθη που μπορούν να πραγματοποιηθούν στο εργαστήριο κατά τον χειρισμό του (Charman et al., 2002).

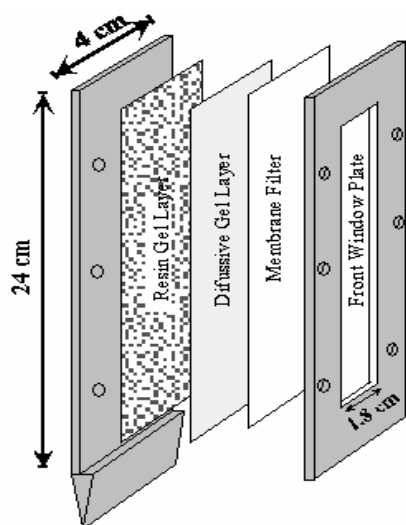
Υπάρχει μεγάλη ποικιλία μεθόδων παραλαβής και μέτρησης του νερού των πόρων είτε εργαστηριακά είτε επί τόπου. Η παραλαβή του νερού των πόρων στο εργαστήριο μπορεί να γίνει είτε με συσκευές συμπίεσης (Reeburgh, 1967, Bray et al., 1973, Robbins and Gustinis, 1976) ή με συσκευές φυγοκέντρωσης (Edmunds and Bath, 1976, Lyons et al., 1979), ή λαμβάνοντας υπόψη το φαινόμενο της διάχυσης και άλλους μηχανισμούς μεταφοράς ώστε να εκτιμηθεί η ροή των μετάλλων από την υδάτινη στήλη.

Σε σχετική δημοσίευση όπου γίνεται ανασκόπηση μεθόδων για τη συλλογή του νερού των πόρων, συγκρίνονται μέθοδοι που εφαρμόζονται στο εργαστήριο (*ex situ*), όπως η φυγοκέντρωση (Carruyns et al., 2006) και η συμπίεση (squeezing), με τις επιτόπιες (*in situ*) μεθόδους, όπως η διάλυση και η αναρροφητική φίλτραση (Bufflap and Allen, 1995). Είναι σημαντικό, ο χειρισμός των δειγμάτων να γίνεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα επειδή έχει φανεί ότι η οξειδωση επηρεάζει την κατανομή των στοιχείων στις διάφορες ορυκτολογικές φάσεις του ιζήματος (Bufflap and Allen, 1995). Προτιμώνται οι τεχνικές που εφαρμόζονται επί τόπου (*in situ*) όπως για παράδειγμα τα ηλεκτρόδια DGT (diffusive gradient in thin films), πάχους <5 mm όπως προτάθηκαν από τους Davison και Zhang (Davison and Zhang, 1994) ώστε να προκληθεί η μικρότερη δυνατή διαταραχή στο ίζημα (Sochaczewski et al., 2009).

Τα DGT έχουν εφαρμοστεί από πολλούς ερευνητές σε νερό, ίζημα και χώμα (Zhang et al., 1995, Zhang and Davison, 1995, Twiss and Moffett, 2002, Sangi et al., 2002, Odzak et al., 2002, Motelica-Heino et al., 2003, Alexa et al., 2009, Fan et al., 2009a, Sherwood et al., 2009, Fan et al., 2009b, Warnken et al., 2009, Li et al., 2009b, Degryse et al., 2009, Wallner-Kersanach et al., 2009, Lesven et al., 2008, van der Geest and Paumen, 2008, Sogn et al., 2008, Ruello et al., 2008, Kovarikova et al., 2007, Tankere-Muller et al., 2007, Dunn et al., 2007, Divis et al., 2007, Sochaczewski et al., 2007, Camusso and Gasparella, 2006, Zhang and Young, 2005, Garofalo et al., 2004, Naylor et al., 2004, Munksgaard and Parry, 2003). Τα DGT αποτελούν μία δυναμική μέτρηση που βασίζεται στη συσσώρευση στοιχείων (μετάλλων, θειούχων) από το νερό των πόρων, δημιουργώντας δυναμικό συγκέντρωσης από το διάλυμα προς τον παράγοντα δέσμευσης. Όταν το ηλεκτρόδιο DGT για τα μέταλλα εισάγεται στο ίζημα, μεταλλικά ιόντα δεσμεύονται στη συμπλοκοποιό ρητίνη, π.χ. Chelex 100, μετά από διάχυση μέσω στρώματος polyacrylamide hydrogel. Τα DGT με στρώμα AgI χρησιμοποιούνται για τη δέσμευση των θειούχων (Motelica-Heino et al., 2003). Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται ένας ανιχνευτής DGT και τα διάφορα στρώματα από τα οποία αποτελείται.

Τα διαθέσιμα μέταλλα στο DGT είναι τα ασθενώς δεσμευμένα μέταλλα στα ιζήματα. Πρόκειται για τα εύκολα ανταλλάξιμα μέταλλα, που είναι προσροφημένα ή ασθενώς δεσμευμένα στο ασταθές οργανικό υλικό των ιζημάτων, ή και σε άλλη ορυκτολογική φάση,

και συμμετέχουν στη ροή και στην ανατροφοδότηση του νερού των πόρων με ελεύθερα μέταλλα (Roulier et al., 2010).



Σχήμα 1-8 Απεικόνιση του ανιχνευτή DGT

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε ιζήματα εφαρμόζοντας την τεχνική DGT και τη διαδικασία των διαδοχικών εκχυλίσεων προέκυψε ότι υπάρχουν συγκεκριμένες γεωχημικές φάσεις που αποτελούν παράγοντες κλειδί για την κινητοποίηση των μετάλλων προς τα DGT (Roulier et al., 2010). Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί (Sally et al., 2006) ότι με τις συσκευές DGT δεσμεύονται τα ιόντα των ελεύθερων μετάλλων και όχι οι σύμπλοκες ενώσεις των μετάλλων.

Άλλες επί τόπιες τεχνικές είναι τα ηλεκτρόδια με τζελ (gel probes) (Krom et al., 1994, Davison and Zhang, 1994), οι συμπλοκοποιές ρητίνες (Davison et al., 1991), οι συλλέκτες από Teflon (Devitre et al., 1991) καθώς και οι δειγματολήπτες διάλυσης (reepers). Με τους δειγματολήπτες διάλυσης δίνεται η δυνατότητα μελέτης του νερού των πόρων με το βάθος (depth profile) και υπολογισμού των ροών μάζας (Van Orloo et al., 2008, Johnston et al., 2009, Webster et al., 1998, Teasdale et al., 1995).

Η ανάλυση του νερού των πόρων αποτελεί μία σημαντική ανάλυση, παρ'όλαυτά, το νερό των πόρων δεν αποτελεί τη μοναδική και σημαντικότερη διαδρομή έκθεσης των οργανισμών (Warren et al., 1998, Hare et al., 2001) στους ρύπους, διότι οι οργανισμοί εκτίθενται και με άλλους τρόπους στους ρύπους και στα ιζήματα. Συνεπώς, η ανάλυση του νερού των πόρων δεν είναι αρκετή για να εκτιμηθεί ο δυνητικός κίνδυνος των ρυπασμένων ιζημάτων και για να γίνει εκτίμηση τοξικότητας (Liss and Ahlf, 1997).

1.10.4.2. Δοκιμή τοξικότητας AVS-SEM

Μελέτες έχουν δείξει ότι η τοξικότητα των δισθενών μετάλλων στα ιζήματα ελέγχεται από τον σχηματισμό ενώσεών τους με θειούχα που αποκαλούνται ως AVS (Acid Volatile Sulfides). Τα AVS ορίζονται ως το κλάσμα των θειούχων στο ιζημα που εκχυλίζονται με

ψυχρή χώνευση με υδροχλωρικό οξύ. Τα θειούχα παίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων στα ανοξικά ιζήματα, διότι καταβυθίζουν τα τοξικά μέταλλα. Τα μέταλλα που μετρώνται περιλαμβάνουν το κάδμιο, τον χαλκό, το μόλυβδο, τον υδράργυρο, το νικέλιο και τον ψευδάργυρο, τα οποία σχηματίζουν περισσότερο σταθερές ενώσεις με τα θειούχα, από ότι ο σίδηρος ή το μαγγάνιο, και είναι τουλάχιστον μερικώς διαλυτά στις συνθήκες που πραγματοποιείται η δοκιμή.

Η παρουσία των AVS στο ίζημα παρέχει ένα μηχανισμό μεταφοράς μετάλλων από το νερό των πόρων στο ίζημα, μειώνοντας τη διαλυτότητα και τη βιοδιαθεσιμότητά τους. Τα μέταλλα που εκχυλίζονται ταυτόχρονα (Simultaneously Extracted Metals :SEM) είναι τα μέταλλα που εκχυλίζονται κατά την ψυχρή χώνευση ταυτόχρονα με τα AVS. Οι σχετικές ποσότητες των SEM και AVS μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων. Για δισθενή μέταλλα, 1 mole SEM θα αντιδράσει με 1 mole AVS. Όταν ο λόγος του αθροίσματος των μοριακών συγκεντρώσεων των SEM, προς τα AVS είναι μικρότερος της μονάδας, εκτιμάται ότι δεν θα υπάρχει διαθέσιμη ποσότητα μετάλλων για να προκαλέσει τοξικότητα με αποτέλεσμα να μην παρατηρηθεί τοξικότητα στους βενθικούς μακροασπόνδυλους οργανισμούς. Επιπλέον, σε οργανισμούς που εξετάστηκαν παρατηρήθηκε μειωμένη βιοσυσώρευση όταν ο λόγος του αθροίσματος των μετάλλων προς τα AVS είναι μικρότερος του 1 (Ankley, 1996). Εάν ο λόγος των SEM για τα δισθενή μέταλλα προς τα AVS ξεπερνά το 1, τότε τα μέταλλα του δείγματος είναι πιθανόν βιοδιαθέσιμα. Επομένως, η προσέγγιση AVS-SEM προβλέπει την απουσία τοξικότητας για τα μέταλλα που παρουσιάζουν μεγάλη τάση να δεσμεύονται από τα AVS, όπως Cd, Cu, Pb, Ag και Zn (Ahlf et al., 2009) και αποτελεί ένα χρήσιμο μέσο για να εκτιμηθεί η ποσότητα των μετάλλων που είναι δεσμευμένη με τα θειούχα.

Ο παραπάνω λόγος που εκτιμά τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων, μπορεί να γραφτεί και ως διαφορά αυτό των δύο μεγεθών. Έτσι αν η διαφορά $\sum SEM-AVS \leq 0.0$ τότε το ίζημα δεν είναι τοξικό, ενώ αν $\sum SEM-AVS \geq 0.0$ μπορεί να είναι τοξικό. Σημειώνεται ότι η παραπάνω συνθήκη δεν είναι αναγκαία αφού ακόμη και αν η διαφορά $\sum SEM-AVS \geq 0.0$ μπορεί το ίζημα να μην είναι τοξικό επειδή υπάρχουν και άλλα συστατικά του ιζήματος που μπορούν να δεσμεύσουν τα μέταλλα, όπως το οργανικό υλικό.

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες με εργαστηριακά πειράματα και αναλύσεις πεδίου, σε συστήματα γλυκού και επιφανειακού νερού, τα οποία επιβεβαιώνουν την επίδραση των AVS στη συγκέντρωση των μετάλλων στο μεσοδιαστημικό νερό και την επακόλουθη τοξικότητα των μετάλλων στα ιζήματα (Ankley et al., 1991, Ankley et al., 1993, Carlson et al., 1991, Hare et al., 1994, Pesch et al., 1995, Berry et al., 1996, Hansen et al., 1996a, Hansen et al., 1996b, Liber et al., 1996). Ο τρόπος που εφαρμόζεται η δοκιμή αναφέρεται αναλυτικά στο πειραματικό μέρος.

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι στην προσέγγιση AVS-SEM δεν δίνεται απάντηση στο ερώτημα σχετικά με τα βασικά μονοπάτια πρόσληψης μετάλλων από τους οργανισμούς στα ιζήματα. Η προσέγγιση των AVS-SEM υποθέτει ότι τα θειούχα αποτελούν τον βασικό περιοριστικό παράγοντα της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων, το οποίο όμως μπορεί να μην ισχύει. Τα χαρακτηριστικά των ιζημάτων επηρεάζουν την κατανομή των μετάλλων στα

διάφορα συστατικά (π.χ. τα θειούχα, το οργανικό υλικό και τα υδροξείδια σιδήρου) με αποτέλεσμα να επηρεάζεται και η αφομοίωση των σωματιδίων (Simpson and King, 2005).

Υπάρχει αυξημένη αβεβαιότητα σχετικά με το εάν η προσέγγιση AVS-SEM μπορεί να αποτελέσει, γενικά, εργαλείο πρόβλεψης της τοξικότητας των ιζημάτων, λαμβάνοντας υπόψη τη διαφορετική συμπεριφορά των διαφόρων βενθικών οργανισμών. Επομένως, κρίνεται ότι χρειάζεται να μελετηθεί περισσότερο η σημασία και άλλων παραμέτρων και χαρακτηριστικών του ιζήματος όπως του οργανικού άνθρακα στο ίζημα και στο νερό των πόρων, των οξυ-υδροξειδίων, της αλατότητας καθώς και διεργασιών που πραγματοποιούνται στο ίζημα όπως της βιοανάδευσης (Lee et al., 2000).

1.10.5. Συσκευές διάβρωσης

Πολλές συσκευές έχουν σχεδιαστεί για να μελετηθεί η σταθερότητα και η διαβρωτικότητα των ιζημάτων είτε για επί τόπου εφαρμογή είτε για εργαστηριακά πειράματα. Σε αυτές τις συσκευές εφαρμόζεται διατμητική τάση στη διεπιφάνεια του ιζήματος του νερού με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι παρόμοια με τη διατμητική τάση που εφαρμόζεται στο πεδίο και εκτιμάται η επερχόμενη διάβρωση. Οι διατάξεις διακρίνονται σε διαύλους και σε ποικιλόμορφες συσκευές. Οι συσκευές διαφέρουν ως προς το σχήμα, το μέγεθος, τη γεωμετρία και το μηχανισμό δημιουργίας της ροής και χρησιμοποιούνται συνήθως για να καθορίσουν τους ρυθμούς διάβρωσης και τις διατμητικές τάσεις των ιζημάτων. Το σχήμα τους μπορεί να είναι γραμμικό, οβάλ ή δακτυλιοειδές. Με τον διάυλο επιδιώκεται να γίνει προσομοίωση των συνθηκών πεδίου κοντά στην επιφάνεια του ιζήματος, δίνοντας τη δυνατότητα επανάληψης. Παρακάτω γίνεται μια συνοπτική περιγραφή των προαναφερόμενων συστημάτων. Θα γίνει ιδιαίτερη αναφορά στη συσκευή Microcosm, διότι χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή.

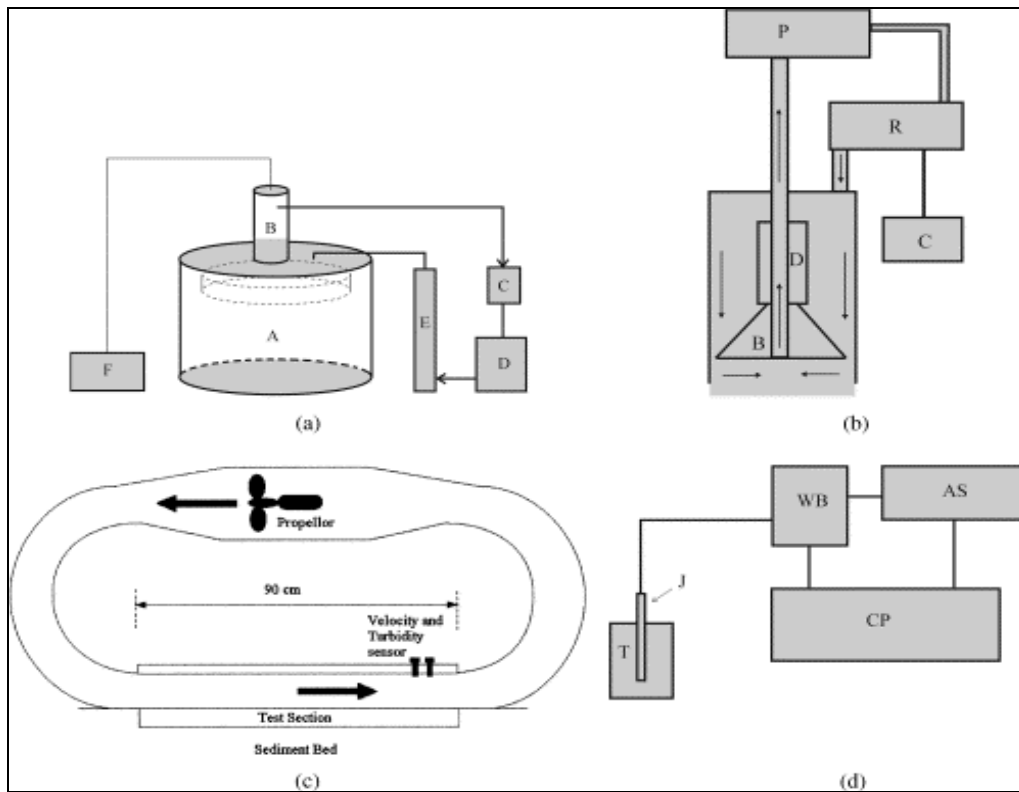
Μερικά παραδείγματα των διαύλων αποτελούν ο ορθογωνικής διατομής αγωγός Seaflume (Young, 1977), ο δακτυλιοειδής διάυλος Sea Carousel (Amos et al., 1992) το VIMS Sea Carousel που αναπτύχθηκε από τους Maa (Maa et al., 1993) και ο διάυλος επανακυκλοφορίας ISEF (In Situ Erosion Flume) (Houwing and van Rijn, 1998).

Σε ό,τι αφορά τις ποικιλόμορφες συσκευές, μερικά παραδείγματα αυτών για την εκτίμηση της διάβρωσης των ιζημάτων αποτελούν η φορητή συσκευή CSM (Cohesive Strength Meter) (Paterson, 1989), ο εξοπλισμός ISIS (Instrument for Shear Stress In Situ) (Williamson and Ockenden, 1996) και η συσκευή Microcosm (Gust, 1991).

Σε σχετική εργασία (Tolhurst et al., 2000) έχει πραγματοποιηθεί σύγκριση μεταξύ συσκευών που χρησιμοποιούνται για να μελετηθεί η συμπεριφορά των ιζημάτων στη διάβρωση. Προέκυψε, ότι ο ρυθμός διάβρωσης μπορεί να διαφέρει τάξεις μεγέθους μεταξύ των συσκευών, κάτι που αποδόθηκε στους διαφορετικούς εφαρμοζόμενους χρόνους. Σε αυτές τις συσκευές διαφοροποιείται ο τρόπος πρόκλισης της διατμητικής τάσης, ο τρόπος εκτίμησης της διάβρωσης, καθώς και η περιοχή πάνω στην οποία εφαρμόζεται. Το μέγεθος της συσκευής και η ετερογένεια του ιζήματος επηρεάζουν τα αποτελέσματα. Δεν υπάρχει παγκοσμίως αποδεκτή μεθοδολογία για τον προσδιορισμό της κρίσιμης διατμητικής τάσης

διάβρωσης. Επιπλέον δεν είναι ξεκάθαρο εάν οι συσκευές που χρησιμοποιούνται στην πραγματικότητα μετράνε το ίδιο φαινόμενο. Στο παρακάτω σχήμα αναπαριστώνται 4 συσκευές διαφορετικού τύπου για τη μελέτη της διάβρωσης: η συσκευή Microcosm, ο επιτόπιος αγωγός διάβρωσης (In Situ Erosion Flume: ISEF), το σύστημα SedErode και ο μετρητής δύναμης συνοχής (cohesive strength meter: CSM).

Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη μετριέται και για να μπορεί να γίνει σύγκριση ανάμεσα στις συσκευές που έχουν διαφορετικά πειραματικά μέρη. Όταν η εξεταζόμενη περιοχή είναι μεγάλη είναι δύσκολο να είναι ομοιόμορφη και απαλλαγμένη π.χ. από ανομοιομορφίες που προκαλούνται από την παρουσία βενθικών οργανισμών. Για το Microcosm, η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης και της κρίσιμης διατμητικής τάσης διάβρωσης (προσδιορίζεται συνήθως από ένα γράφημα της αιωρούμενης ύλης). Το σύστημα SedErode αναπτύχθηκε για τη μέτρηση της διατμητικής τάσης διάβρωσης συνεκτικών ιζημάτων επί τόπου (*in situ*). Το SedErode αποτελεί διάδοχος του συστήματος ISIS. Αυξανόμενες διατμητικές τάσεις εφαρμόζονται στην επιφάνεια της λάσπης και η διάβρωση στον πυθμένα παρακολουθείται μέσω μεταβολών της θολότητας στην υδάτινη στήλη λόγω διάβρωσης του στρώματος. Στην περίπτωση του ISEF παρακολουθούνται και καταγράφονται οι μεταβολές των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς αυξάνεται η εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Στο CSM εφαρμόζεται πίδακας νερού για τη διάβρωση της επιφάνειας του ιζήματος (Tolhurst et al., 2000).



Σχήμα 1-9 (α) Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος Microcosm: (A) θάλαμος με περιστρεφόμενο δίσκο (B) κινητήρας 30 V (C) παγίδα ιζήματος (D) αντλία 12 V όπου αντλεί νερό από το εσωτερικό του θαλάμου (E) ροόμετρο (F) πηγή ενέργειας. Τα βέλη δείχνουν τη φορά ανακυκλοφορίας της ροής του νερού, (b) σχηματική αναπαράσταση του συστήματος SedErode, (c) σχηματική αναπαράσταση του συστήματος ISEF, (d) σχηματική αναπαράσταση του συστήματος CSM (Tolhurst et al., 2000)

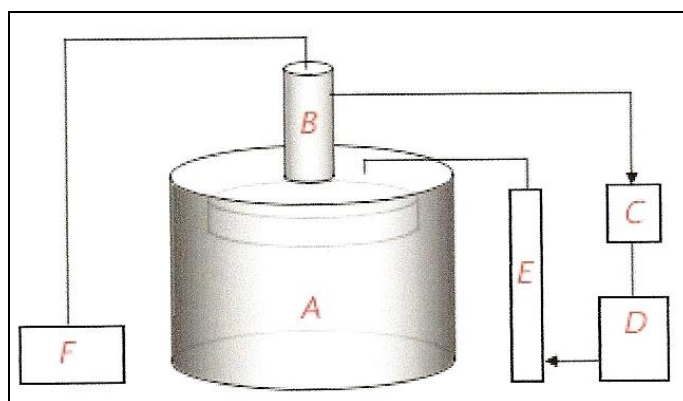
Σε άρθρο του ο Forstner αναφέρεται σε σύγκριση διαφορετικών μεθόδων για την πειραματική μελέτη της συμπεριφοράς θαλάσσιων ιζημάτων στη διάβρωση. Διαπιστώθηκε ότι διαφορετικές συσκευές οδηγούν σε διαφορετικά αποτελέσματα δυσχεραίνοντας την εξαγωγή συμπερασμάτων. Σημειώνεται ότι συχνά αγνοείται η καθοριστική επιρροή των μακροχρόνιων μηχανικών και βιοχημικών διαδικασιών στερεοποίησης στη σταθερότητα των ιζημάτων. Επιπρόσθετα, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι η συμπεριφορά των ιζημάτων στη διάβρωση μπορεί να επηρεαστεί τόσο από τη συγκέντρωση του αιωρούμενου υλικού, όσο και από τον τύπο και τη συγκέντρωση των διαλυμένων συστατικών του νερού που χρησιμοποιείται στα εργαστηριακά πειράματα. Επιπλέον, σε κάποιες περιπτώσεις, κυρίως σε εργαστηριακά πειράματα, λόγω σημαντικής ανομοιογένειας του προς εξέταση υλικού, το δείγμα ομογενοποιείται. Όμως σε αυτή την περίπτωση, θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη μεταφορά και σύγκριση εργαστηριακών αποτελεσμάτων διότι τα ιζήματα στερούνται της φυσικής τους στρωμάτωσης (Förstner, 2004).

Με τις υπάρχουσες διαθέσιμες συσκευές διάβρωσης, στις περισσότερες περιπτώσεις μπορεί να μελετηθεί η σταθερότητα και η συμπεριφορά των ιζημάτων απέναντι στη διάβρωση μόνο στην επιφάνεια ή λίγα εκατοστά κάτω από την επιφάνεια των ιζημάτων (Förstner, 2004).

Η επιλογή της κατάλληλης συσκευής εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το μέγεθος και τη φορητότητα της συσκευής, την περιοχή του υπό εξέταση ιζήματος, τη μέθοδο ανάπτυξης διατμητικής τάσης, τις καιρικές συνθήκες, το κόστος κατασκευής, την απαιτούμενη ακρίβεια και την αναπαραγωγή της ροής του υγρού. Θα γίνει αναφορά μόνο στη συσκευή Microcosm, διότι χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διατριβή σε πειράματα διάβρωσης σε ιζήματα από τον λιμένα Πειραιά.

Συσκευή Microcosm (Gust)

Η συσκευή Microcosm μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της διάβρωσης και της εναπόθεσης των ιζημάτων (Tolhurst et al., 2000). Η βασική λειτουργία του θαλάμου διάβρωσης που σχεδιάστηκε από τον Gust (Gust, 1991) είναι η δημιουργία μίας χωρικά ομοιογενούς επιφανειακής τριβής στην επιφάνεια του ιζήματος. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω περιστροφής ενός δίσκου ανάδευσης με μεταβαλλόμενη ταχύτητα και μέσω της έντασης του νερού επανακυκλοφορίας που αντλείται από τον άξονα περιστροφής.



Σχήμα 1-10 (α) Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος Microcosm Gust: (A) θάλαμος με περιστρεφόμενο δίσκο (B) κινητήρας 30 V (C) παγίδα ιζήματος (D) αντλία 12 V για την άντληση νερού από το εσωτερικό του θαλάμου (E) ροόμετρο (F) πηγή ενέργειας. Τα βέλη δείχνουν τη φορά ανακυκλοφορίας της ροής του νερού (Tolhurst et al., 2000)

Η συσκευή αποτελείται από έναν κυκλικό θάλαμο διαμέτρου 10 ή 30 cm (A), με ένα αφαιρούμενο πώμα πάνω στο οποίο έχει τοποθετηθεί ο δίσκος περιστροφής, και υποδοχές για την είσοδο και έξοδο νερού. Η συσκευή είναι αρκετά μικρή ώστε να είναι φορητή και να εφαρμόζεται στο πεδίο. Η μελέτη της διάβρωσης γίνεται με έμπηξη του κυλίνδρου μέσα στο ιζήμα.

Ο δίσκος τοποθετείται 7 cm πάνω από το στρώμα του ιζήματος. Στο θάλαμο των 30 cm, ο περιστρεφόμενος δίσκος έχει διάμετρος 20 cm και πλαίσιο 5 cm. Ο δίσκος περιστρέφεται από έναν κινητήρα ο οποίος τροφοδοτείται είτε με μπαταρία 30 V στο πεδίο είτε από έναν κεντρικό τροφοδότη στο εργαστήριο. Μία 12 V αντλία (C) αντλεί νερό από το θάλαμο με ένα

καθαρό πλαστικό σωλήνα διαμέτρου 10 mm, τον σωλήνα ανακυκλοφορίας, και το επιστρέφει ξανά μέσα στον θάλαμο και στην υδάτινη υπερκείμενη φάση του ιζήματος. Η μεγάλη μεγέθους συσκευή, φέρει κατάλληλες υποδοχές δίνοντας τη δυνατότητα τοποθέτησης ηλεκτροδίων για την απευθείας παρακολούθηση παραμέτρων (π.χ. θολότητας, pH).

Από μία βάνα τριών κατευθύνσεων που είναι τοποθετημένη στον σωλήνα ανακυκλοφορίας, υπάρχει η δυνατότητα παραλαβής δείγματος από το νερό που αντλείται από το θάλαμο. Με αυτό τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα παρακολούθησης στη διάρκεια του χρόνου της διαδικασίας, της πραγματοποίησης επιπρόσθετων μετρήσεων στο παραληφθέν δείγμα, για παράδειγμα την παρακολούθηση της ποσότητας του αιωρούμενου υλικού στο υπερκείμενο υγρό. Παγίδες ιζήματος και άλλες συσκευές μπορούν να συνδεθούν με τον σωλήνα. Η συσκευή εφαρμόζει ομοιόμορφη διατμητική τάση στην επιφάνεια του ιζήματος στο θάλαμο, ελέγχοντας ταυτόχρονα δύο παραμέτρους: (1) την ταχύτητα περιστροφής (rpm) του δίσκου και (2) τον ρυθμό με τον οποίο απομακρύνεται το νερό από τον θάλαμο και ανακυκλώνεται με τη χρήση αντλίας. Αυτή η συσκευή έχει ρυθμιστεί για μία σειρά ρυθμών άντλησης και στροφών ανά λεπτό (rpm) απαραίτητες για την επίτευξη μίας σειράς τιμών διατμητικής τάσης (Tolhurst et al., 2000).

Σημαντικό πλεονέκτημα της προσέγγισης με το σύστημα του Microcosm είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί στο φυσικό περιβάλλον οπότε και οι φυσικές συνθήκες μπορούν να μεταφερθούν απευθείας στη συσκευή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δειγματολήπτη τύπου αρπάγη από ανοξείδωτο ατσάλι όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2-1 ο οποίος και παραχωρήθηκε ευγενικά από τον καθηγητή Β. Τσελέντη. Επιλέχθηκε αυτού του είδους δειγματολήπτης με σκοπό την προσομοίωση της βυθοκόρησης (dredging). Χρησιμοποιήθηκε με προσοχή ώστε να μην υπάρξει απώλεια των λεπτόκοκκων και μικρότερων σωματιδίων, όπου στην περίπτωση των ιζημάτων, τα λεπτότερα σωματίδια προσροφούν τη μεγαλύτερη ποσότητα ρύπων (Rubio and Ure, 1993). Η ύπαρξή του, αποτελεί ένδειξη μειωμένης απώλειας λεπτόκοκκου υλικού (USEPA, 2001b).



Εικόνα 2-1 Ο δειγματολήπτης που χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή δείγματος από το πυθμένα του λιμένος Πειραιώς

Είναι σημαντικό κατά τη δειγματοληψία και προετοιμασία του δείγματος να αποφεύγεται η επιμόλυνσή του και η απώλεια συστατικών του (Ure et al., 1988) και να διατηρείται η ακεραιότητα του συλλεγμένου ιζήματος. Θα πρέπει να αποφεύγεται η ανάμειξη του αερόβιου και του αναερόβιου στρώματος διότι μπορεί να επιφέρει μεταβολές στα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του, και να επηρεάσει τη διαθεσιμότητα των ρύπων καθώς και τη δυνητική τοξικότητα των ιζημάτων (USEPA, 1986). Αυτό αναφέρεται διότι συνήθως η άνω επιφάνεια του ιζήματος, με την ελαφρώς καφέ απόχρωση, αποτελεί το οξειδωμένο στρώμα του ιζήματος το οποίο είναι διαφορετικό από τα υποκείμενα στρώματα του ιζήματος. Η παραλαβή του δείγματος έγινε από το σκούρο στρώμα, κάτω από το οξειδωμένο ίζημα (σε

βάθος 1-3 cm) το οποίο θεωρείται περισσότερο αντιπροσωπευτικό για την κατάσταση της ρύπανσης των τελευταίων χρόνων (Forstner and Salomons, 1980, Forstner, 2004).

2.2. Περιέκτες δειγμάτων

Σε αρκετές περιπτώσεις (Rubio and Ure, 1993) τονίζεται η σημασία της κατάλληλης επιλογής περιεκτών, εργαλείων και δειγματοληπτών ώστε να αποφευχθεί πιθανή επιμόλυνση (Quevauviller et al., 1993) των δειγμάτων από ακατάλληλα υλικά. Τα δείγματα μετά τη δειγματοληψία τοποθετήθηκαν σε πλαστικά δοχεία πολυαιθυλενίου, τα οποία είχαν προπλυθεί με διάλυμα 0,2% HNO₃ και απιονισμένο νερό, έως ότου να φτάσουν στο εργαστήριο. Η επιλογή του υλικού έγινε με γνώμονα τη μείωση των επιμολύνσεων καθώς και την αποφυγή προσρόφησης των υπό μελέτη στοιχείων στην επιφάνεια του περιέκτη, κάτι που θα μπορούσε να προκληθεί από τη χρήση ακατάλληλων υλικών και σκευών. Από το δείγμα που παρελήφθη με τον δειγματολήπτη, εξαιρέθηκαν οι περιοχές που είχαν έρθει σε επαφή με το υλικό του δειγματολήπτη (ανοξειδωτος χάλυβας) για την αποτροπή επιμολύνσεων (Bufflap and Allen, 1995).

2.3. Ομογενοποίηση-Συντήρηση- Επεξεργασία δειγμάτων

Αν και καμία μέθοδος αποθήκευσης δεν διατηρεί εντελώς τα αρχικά χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά του δείγματος (Rapin et al., 1986), το ίζημα θα πρέπει να φυλάσσεται με κατάλληλο τρόπο ώστε να διαφυλάσσεται η σταθερότητά του (Ariza et al., 2000) και να παρεμποδίζεται η χημική και μικροβιακή δραστηριότητα κατά την αποθήκευσή του, διαφορετικά θα επέλθουν σημαντικές αλλαγές σε ορισμένα χημικά είδη. Επιπλέον, δεν θα πρέπει να λάβουν χώρα μεταβολές, π.χ. στο δυναμικό οξειδοαναγωγής και στο pH, που θα προκαλέσουν αλλαγές στα χαρακτηριστικά του δείγματος (Batley and Gardner, 1977).

Τα δείγματα, αμέσως μετά τη μεταφορά τους στο εργαστήριο, ομογενοποιήθηκαν. Από κάθε δείγμα απομακρύνθηκαν μη αντιπροσωπευτικά υλικά (π.χ. φύλλα, πέτρες, κλαδιά, πλαστικά υλικά) και τοποθετήθηκε σε μία μεγάλη προπλυμένη πλαστική λεκάνη. Η ανάμειξη έγινε χειρωνακτικά και για μικρή χρονική διάρκεια ώστε να αποφευχθεί οξείδωση του ιζήματος και αλλαγές στο μέγεθος των σωματιδίων που μπορεί να προκληθεί λόγω παρατεταμένης μίξης. Η ανάμειξη χειρωνακτικά σε ένα μεγάλο δοχείο θεωρείται επαρκής (USEPA, 2001b). Επιπλέον, η ολική σύνθλιψη του δείγματος θα πρέπει να αποφεύγεται διότι μπορεί να αλλάξει τις ιδιότητες του υλικού και την εκχυλισσιμότητα των στοιχείων (Sahuquillo et al., 1998). Για την ανάμειξη χρησιμοποιήθηκε γυάλινο ραβδί ή πλαστικό κουτάλι έως ότου επιτευχθεί ομοιόμορφο χρώμα, υφή και υγρασία.

Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν με πλαστική σπάτουλα σε πλαστικά δοχεία χωρητικότητας 100 mL. Τα πλαστικά δοχεία, αρχικά, είχαν παραμείνει για τουλάχιστον μία μέρα σε HNO₃ 10% (v/v) και έπειτα ξεπλύθηκαν αρκετές φορές με απιονισμένο νερό. Μετά την πλήρωση των δοχείων με το δείγμα, έγινε διοχέτευση αέριου αζώτου στην υπερκείμενη επιφάνεια του ιζήματος ώστε να είναι αποθηκευμένο, όσο είναι δυνατό, υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου

για την αποτροπή αλλοιώσεων λόγω οξείδωσης κατά την αποθήκευσή τους (USEPA, 2001b). Τα δοχεία με το δείγμα αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 4 °C μέχρις ότου να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία και χημική ανάλυση.

Η προεπεξεργασία του δείγματος διαφοροποιείται ανάλογα με την ανάλυση που πρόκειται να πραγματοποιηθεί. Για την αποφυγή μεταβολών στην κατανομή των μετάλλων στις διάφορες γεωχημικές φάσεις, η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων εφαρμόστηκε σε υγρό ίζημα ενώ ο προσδιορισμός των ολικών μετάλλων έγινε σε δείγμα που είχε υποστεί προκατεργασία με ξήρανση στον αέρα (για 3-4 μέρες) και μετά κοσκίνιση για την απομάκρυνση σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη από 3,354 mm.

2.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού ιζημάτων

2.4.1. Προσδιορισμός φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και της συγκέντρωσης ολικών μετάλλων των ιζημάτων

2.4.1.1. Χημικά και αντιδραστήρια

* Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις ήταν απιονισμένο νερό ποιότητας υπερκάθαρου νερού (18,2 MΩ cm⁻¹). Η παραγωγή του συγκεκριμένου απιονισμένου νερού γίνεται σε δύο στάδια: αρχικά παράγεται απεσταγμένο νερό χρησιμοποιώντας τη συσκευή απόσταξης νερού Jencons Autostill 4000X, και έπειτα το απεσταγμένο νερό διέρχεται από τη συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού Easypure II, RF (Barnstead).

* Ρυθμιστικά διαλύματα pH 4, 7, 10 του οίκου Metrohm.

* Διάλυμα 3 M KCl του οίκου Metrohm για τα ηλεκτρόδια.

* Τα πυκνά οξέα που χρησιμοποιήθηκαν για τη χώνευση των ιζημάτων - HNO₃ 65% και HF 40% - ήταν καθαρότητας Suprapur Grade κατάλληλα για ανάλυση ιχνοστοιχείων (Merck). Όλα τα υπόλοιπα αντιδραστήρια, συμπεριλαμβανομένου του βορικού οξέος (HBO₃), του καυστικού νατρίου (NaOH), του βοροϋδρίδιου του νατρίου (NaBH₄) και του υπερμαγγανικού καλίου, ήταν καθαρότητας Analytical Reagent Grade.

* Για την παρασκευή διαλυμάτων βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκαν πιστοποιημένα διαλύματα μετάλλων -χαλκού, μολύβδου, ψευδαργύρου, νικελίου, χρωμίου, καδμίου, βαρίου, αντιμονίου, σεληνίου, μολυβδαινίου, αρσενικού, υδραργύρου- συγκέντρωσης 1000 mg/L, CertiPUR, της εταιρείας Merck ή της εταιρείας Perkin Elmer.

* Ο προτεινόμενος από τον κατασκευαστή τροποποιητής (matrix modifier) φωσφορικού αμμωνίου (0,2 mg NH₄H₂PO₄), για τον ποσοτικό προσδιορισμό του μολύβδου και του καδμίου, παρασκευάστηκε από διάλυμα τροποποιητή υποστρώματος NH₄H₂PO₄ 10%, της εταιρείας Perkin Elmer.

* Ο προτεινόμενος από τον κατασκευαστή, τροποποιητής νιτρικού παλλαδίου, για τον ποσοτικό προσδιορισμό του σεληνίου με φούρνο γραφίτη, παρασκευάστηκε από διάλυμα τροποποιητή $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 15% HNO_3 της εταιρείας Perkin Elmer.

* Για τη λειτουργία των μηχανημάτων για τον προσδιορισμό των μετάλλων, απαιτείται η χρήση κατάλληλων αερίων. Στην περίπτωση της ατομικής απορρόφησης με φλόγα χρησιμοποιήθηκε αέριο ασετυλίνη (C_2H_2) καθαρότητας 2,6 N. Στην περίπτωση του φούρνου γραφίτη και του συστήματος MHS 10, για τον προσδιορισμό του υδραργύρου, χρησιμοποιήθηκε αδρανές αέριο αργό (Ar) καθαρότητας 5,0 N.

* Φίλτρα ενισχυμένα με PTFE (PolyTetraFluoroEthylene) μέγεθος πόρων 0,45 μm (Whatman)

* Τα γυαλικά αρχικά πλένονταν με νερό, στη συνέχεια εμβυθίζονταν σε λουτρό μπάνιου HNO_3 10% για τουλάχιστον 24 h, και έπειτα ξεπλένονταν και διαβρέχονταν με απιονισμένο νερό.

2.4.1.2. Συσκευές

* Για τη μέτρηση του pH των δειγμάτων και των ιζημάτων αλλά και για τη διόρθωση του pH των διαλυμάτων και των εκχυλιστικών μέσων, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή 826 pH meter του οίκου Metrohm.

* Ο προσδιορισμός της υγρασίας έγινε με χρήση φούρνου-ξηραντήρα, ενώ ο προσδιορισμός των πτητικών στερεών σε πυριατήριο με δυνατότητα θέρμανσης έως 1150 °C με ψηφιακή προβολή θερμοκρασίας (J.P. Selecta, s.a.)

* Η χώνευση των ιζημάτων με μικροκύματα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ολικών μετάλλων πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή θέρμανσης με μικροκύματα Speedwave MWS-2 (Berghof, Germany) η οποία απεικονίζεται στην Εικόνα 2-2. Το συγκεκριμένο σύστημα περιλαμβάνει ενσωματωμένο υπέρυθρο θερμομέτρο που επιτρέπει τον γρήγορο προσδιορισμό της θερμοκρασίας του περιεχόμενου του δοχείου χώνευσης. Τα δοχεία χώνευσης DAP-60K χωρητικότητας 60 mL, μέσα στα οποία τοποθετήθηκε το δείγμα και τα αντιδραστήρια είναι κατασκευασμένα από Teflon ώστε να είναι ανθεκτικά στο HF.

* Ο ποσοτικός προσδιορισμός των μετάλλων – με εξαίρεση τα μέταλλα που αναφέρονται παρακάτω–αρχικά γίνονταν με τη συσκευή ατομικής απορρόφηση Perkin Elmer AA Analyst 100, με φλόγα αέρα-ασετυλίνη, βασισμένη στη μέθοδο APHA Method 3110 (Greenberg et al., 1992). Η συσκευή απεικονίζεται στην Εικόνα 2-3. Για τις περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση ήταν χαμηλή, ο ποσοτικός προσδιορισμός επαναλαμβανόταν με την τεχνική του φούρνου γραφίτη. Το βάριο, το κάδμιο και το μολυβδαίνιο μετρήθηκαν με την τεχνική της ηλεκτροθερμικής ατομικής απορρόφηση (ETAAS) Perkin Elmer AAS 100, HGA 800 με αυτόματο δειγματολήπτη Autosampler AS-72. Ο υδράργυρος προσδιορίστηκε με το σύστημα Perkin Elmer MHS 10 χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο διάλυμα NaBH_4 ενώ το αρσενικό, το αντιμόνιο και το σελήνιο μετρήθηκαν με τη συσκευή FIAS, Perkin Elmer AA Analyst 200.



Εικόνα 2-2 Φούρνος μικροκυμάτων Speedwave MWS-2 και τα δοχεία χώνευσης DAP-60K



Εικόνα 2-3 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης - Perkin Elmer AA Analyst 100

Επιπλέον, κατά τον ποσοτικό προσδιορισμό των μετάλλων με την τεχνική του φούρνου γραφίτη, πραγματοποιήθηκε διόρθωση υποστρώματος (background corrector) με λάμπα δευτέρου.

* Ως πηγή ακτινοβολίας στη συσκευή ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκαν λάμπες κοίλης καθόδου (Hollow-cathode) διαφορετικές για κάθε μέταλλο.

2.4.1.3. Προσδιορισμός pH

Για τη μέτρηση του pH, αρχικά εφαρμόστηκε η μέθοδος της EPA Method 9045D (USEPA, 2004) η οποία προτείνεται για τη μέτρηση του pH σε δείγματα χρώματος και αποβλήτων. Βάσει της μεθόδου, η αναλογία δείγματος και απιονισμένου νερού θα πρέπει να είναι 1:1. Στη συνέχεια δοκιμάστηκε η αναλογία 1/2,5 που εφαρμόζεται από αρκετούς ερευνητές (McGrath and Cegarra, 1992, Saha et al., 1991, Tu et al., 1994, Barona and Romero, 1996, Carpuyns et al., 2006, Kubova et al., 2008, Chen et al., 2009), δεδομένου ότι και στη μέθοδο της EPA αναφέρεται ότι επιτρέπονται περαιτέρω αραιώσεις. Από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα από τις θέσεις 17 και 24, προκύπτει ότι υπάρχει πολύ μικρή απόκλιση μεταξύ των δύο μεθόδων, οπότε υιοθετήθηκε η αναλογία 1/2,5. Με αυτή την αραιώση, αποφεύγεται η μερική βύθιση του ηλεκτρόδιου του pH-μετρου στο ίζημα και η μέτρηση γίνεται στην υδάτινη στήλη. Τα αποτελέσματα από τη σύγκριση των δύο μεθόδων για το pH των δειγμάτων 17 και 24, απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2-1 Σύγκριση δύο μεθόδων προσδιορισμού pH για δείγματα από τις θέσεις 17 και 24

Αναλογία	Ποσότητα δείγματος + απιονισμένου νερού	pH (17) 3 επαναλήψεις	pH (24) 3 επαναλήψεις
1:1	20 g + 20 mL	7,94/ 7,93/ 7,93	7,84/ 7,85/ 7,85
1: 2,5	10 g+ 25 mL	8,01/ 7,98/ 7,99	7,91/7,90/7,91

Άλλοι ερευνητές εφαρμόζαν ακόμα μικρότερες αναλογίες δείγματος και απιονισμένου νερού όπως 1:5 (Piou et al., 2009). Παρολαυτά, δεν επιλέχθηκε η εφαρμογή μεγαλύτερης αραιώσης ώστε η εφαρμοζόμενη αναλογία να μην είναι πολύ διαφορετική από της μεθόδου που προτείνεται από την EPA. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

10 g δείγματος τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL, και προστέθηκαν 25 mL απιονισμένου νερού. Το ποτήρι ζέσεως καλύφθηκε και αναδεύθηκε για 5 min. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός του υγρού κλάσματος από τα στερεά, αφήνοντας το αιώρημα σε συνθήκες ηρεμίας για 1 h. Η μέτρηση του pH έγινε στο υγρό κλάσμα. Πριν από κάθε σειρά μετρήσεων το pH-μετρο βαθμονομείται με ρυθμιστικά διαλύματα pH 4, 7, 10.

2.4.1.4. Προσδιορισμός υγρασίας και εξαερώσιμων στερεών

Ο προσδιορισμός της υγρασίας του δείγματος πραγματοποιήθηκε με ξήρανση στους 105 °C συγκεκριμένης ποσότητας δείγματος σε προξηραμένη και προζυγισμένη πορσελάνινη κάψα, μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος των δειγμάτων, συνήθως για μία μέρα, βάσει της μεθόδου 2540G του ‘Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater’ (Greenberg et al., 1992).

Για τον υπολογισμό της υγρασίας, εφαρμόστηκε η παρακάτω σχέση:

$$\text{Υγρασία} = (\Xi B_{105^{\circ}\text{C}} - \text{BK}) / \text{B}\Delta \quad (2.1.)$$

Όπου, $\Xi B_{105^{\circ}\text{C}}$ αντιπροσωπεύει το ξηρό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανσή του στους 105 °C, BK είναι το βάρος της κάψας μετά την προξηρανσή της είτε στους 550 °C, όταν θα ακολουθήσει προσδιορισμός των εξαερώσιμων στερεών, είτε στους 105 °C, εάν θα πραγματοποιηθεί μόνο προσδιορισμός υγρασίας δείγματος, και τέλος BΔ είναι το βάρος του υγρού δείγματος.

Τα εξαερώσιμα στερεά χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό (κατά προσέγγιση) του οργανικού κλάσματος του ιζήματος. Τα εξαερώσιμα στερεά προσδιορίστηκαν με θέρμανση του δείγματος, μετά την απομάκρυνση της υγρασίας τους, στους 550 °C, για 2 h σε κατάλληλο φούρνο- πυριατήριο (Bisutti et al., 2004, Wallstedt et al., 2008). Ο προσδιορισμός τους βασίζεται στη μέθοδο 2540 που εφαρμόζεται σε λύματα ή λάσπη, του ‘Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater’ (Greenberg et al., 1992) και στη μέθοδο 160.4 της EPA όπου προτείνεται η εφαρμογή της σε βιομηχανικά απόβλητα και ιζήματα (USEPA, 1971).

Για τον προσδιορισμό τους, εφαρμόστηκε η παρακάτω σχέση:

$$\text{Εξαερώσιμα στερεά} = (\Xi B_{105^{\circ}\text{C}} - \Xi B_{550^{\circ}\text{C}}) / \Xi B_{105^{\circ}\text{C}} \quad (2.2.)$$

Όπου $\Xi B_{105^{\circ}\text{C}}$ αντιπροσωπεύει το ξηρό βάρος του δείγματος πριν την αποτέφρωση, το $\Xi B_{550^{\circ}\text{C}}$ είναι το βάρος του δείγματος μετά τη θέρμανση του δείγματος στους 550 °C.

Και σε δείγματα ιζημάτων προερχόμενα από τον πυθμένα λίμνης είχε διαπιστωθεί ότι υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ απώλειας βάρους ιζήματος στους 550 °C και του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα του ιζήματος (Dean, 1974). Το οργανικό κλάσμα στο ίζημα και στο χώμα, προέρχεται από τα υπολείμματα των ζώων, των φυτών ή των μικροοργανισμών. Ο οργανικός άνθρακας αποτελεί το 48-60% του ολικού βάρους του οργανικού υλικού. Το οργανικό υλικό, στη θερμοκρασία των 550 °C, μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και στάχτη, ενώ τα ανθρακικά παραμένουν απρόσβλητα (Bisutti et al., 2004). Η ξηρή καύση θεωρείται ότι εξασφαλίζει την οξειδωση όλου του οργανικού άνθρακα, οπότε θεωρείται περισσότερο ακριβής μέθοδος (Bisutti et al., 2004). Το δείγμα δεν θερμάνθηκε για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από τις 2 h ώστε να μην λάβουν χώρα και άλλες αντιδράσεις λόγω της παρατεταμένης θέρμανσης του δείγματος στους 550 °C εκτός της καύσης του οργανικού υλικού (Heiri et al., 2001) π.χ. της αφυδάτωσης αργιλικών σωματιδίων ή οξειδίων των

μετάλλων, της απώλειας πτητικών αλάτων ή της απώλειας ανόργανου άνθρακα σε ορυκτά π.χ. στον σιδερίτη.

Από αρκετούς ερευνητές ο προσδιορισμός του οργανικού υλικού στα ιζήματα γίνεται είτε έμμεσα, προσδιορίζοντας την απώλεια μάζας λόγω ανάφλεξης (Loss on ignition:LOI) είτε με χημική οξειδωση είτε με επεξεργασία με οξέα (Bisutti et al., 2004). Στην περίπτωση του χόματος, το οργανικό υλικό συχνά προσδιορίζεται εφαρμόζοντας τη χημική οξειδωση της μεθόδου Walkley-Black. Από έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί κατά την οποία συγκρίνονται μεταξύ τους οι δύο μέθοδοι για τον προσδιορισμό του οργανικού υλικού στα ιζήματα, η υγρή οξειδωση (της τροποποιημένης Walkley-Black μεθόδου) και η μέθοδος της απώλειας μάζας λόγω ανάφλεξης (LOI), φάνηκε ότι υπάρχει αντιστοιχία μεταξύ των δύο μεθόδων (Beaudoin, 2003) και ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί η LOI ως μια γρήγορη, οικονομική και ακριβής μέθοδος για τον προσδιορισμό του οργανικού υλικού.

Στην προκειμένη περίπτωση γίνεται αναφορά στο είδος της μεθόδου που εφαρμόστηκε. Ο προσδιορισμός της μάζας λόγω ανάφλεξης γίνεται με παρόμοιο τρόπο με τη μέθοδο που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό των εξαερώσιμων στερεών στην παρούσα διατριβή. Οι συνθήκες διεξαγωγής της ανάλυσης, αναφορικά με τη θερμοκρασία και τη διάρκεια ανάφλεξης, μπορεί να επηρεάσουν τα αποτελέσματα (Heiri et al., 2001). Ενδεικτικά αναφέρονται κάποιοι συνδυασμοί θερμοκρασίας και χρονικής διάρκειας θέρμανσης που έχουν εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό του οργανικού υλικού: θέρμανση στους 550 °C αλλά για χρονική διάρκεια που εξαρτάται από την ποσότητα του περιεχόμενου οργανικού υλικού του δείγματος (Heiri et al., 2001), στους 375 °C για 16 h (Rousseau et al., 2009, Beaudoin, 2003), στους 550 °C για 1 h (Kirkelund et al., 2010), στους 550 °C για 2 h (Bisutti et al., 2004, Wallstedt et al., 2008), στους 550 °C για 3 h (Dollar et al., 2001), στους 550 °C για 4 h (Veres, 2002), στους 500 °C για 4 h (Beck & Sneddon, 2000), στους 500 °C για 2,5 h (Virkanen et al., 1997), στους 400 °C για 6 h (Suriya and Branica, 1995), στους 650 °C μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος (Li et al., 2009) ή στους 600 °C για 1 h (Young et al., 1992). Τέλος θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή κατά την τοποθέτηση του δείγματος μέσα στο πυριατήριο, διότι έχει φανεί ότι ο προσδιορισμός του LOI εξαρτάται και από παραμέτρους όπως την ποσότητα και τη θέση του δείγματος μέσα στο πυριατήριο (Heiri et al., 2001).

Το ποσοστό των εξαερώσιμων στερεών που βρίσκεται σε αντιστοιχία με το ποσοστό του LOI, υπολογίστηκε ως ποσοστό του ξηρού δείγματος που ξηράνθηκε σε φούρνο στους 105 °C (Beaudoin, 2003).

2.4.1.5. Ποσοτικός προσδιορισμός ολικών μετάλλων στο ίζημα

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μετάλλων στο ίζημα, αρχικά το ίζημα υποβλήθηκε σε κατάλληλη χώνευση ώστε να διαλυτοποιηθεί και να γίνει έκλυση των μετάλλων που ήταν προσροφημένα και δεσμευμένα στις διάφορες γεωχημικές φάσεις του ιζήματος. Στη συνέχεια ακολούθησε το στάδιο του ποσοτικού προσδιορισμού των μετάλλων στο δείγμα που είχε υποστεί χώνευση, με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης. Για τον προσδιορισμό των ολικών μετάλλων, η μέθοδος που εφαρμόστηκε βασίζεται στη μέθοδο της EPA 3052

(USEPA, 1996), στις οδηγίες και στις προτεινόμενες μεθόδους που αναφέρονται στις εφαρμογές της κατασκευάστριας εταιρείας του φούρνου μικροκυμάτων Berghof (Berghof, 2004).

2.4.1.5.1. Στάδιο χώνευσης ιζημάτων

Εξαιτίας της ετερογένειας των δειγμάτων, της μικρής ποσότητας δείγματος που χρησιμοποιείται για τη χώνευση (<1 g), της αναγκαιότητας σταθεροποίησης του δείγματος, της μειωμένης επαναληψιμότητας και των δυσκολιών στον χειρισμό του υγρού ιζήματος, οι αναλύσεις έγιναν σε δείγμα που είχε υποστεί ξήρανση στον αέρα στους 30 ± 4 °C, για 3-4 μέρες, ώστε το δείγμα να είναι σταθεροποιημένο και οι χημικές αναλύσεις να πραγματοποιηθούν με μεγαλύτερη επαναληψιμότητα, επιτυγχάνοντας όσο το δυνατόν μικρότερες απώλειες στα προς προσδιορισμό μέταλλα, σε σχέση με άλλες μεθόδους ξήρανσης περισσότερο επιθετικές π.χ. την ξήρανση σε φούρνο στους 105 °C. Στη συνέχεια έγινε κοσκίνιση του δείγματος με κόσκινο 3,354 mm.

Η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για χώνευση ήταν από 0,5 έως 1,0 g, με την προϋπόθεση το οργανικό υλικό να μην υπερβαίνει τα 500 mg. Η χώνευση του δείγματος με τον φούρνο μικροκυμάτων πραγματοποιήθηκε σε δύο κύκλους:

Στον 1^ο κύκλο έγινε προσθήκη 7 mL πυκνού HNO₃ 65% και 2 mL πυκνού HF 40% και στον 2^ο κύκλο, έγινε προσθήκη 20 mL διαλύματος κορεσμένου βορικού οξέος (HBO₃). Η μέθοδος που εφαρμόστηκε βασίζεται στη μέθοδο της EPA 3052 και στις προτεινόμενες μεθόδους που αναφέρονται στις εφαρμογές της συσκευής Berghof (Berghof, 2004).

Στον 1^ο κύκλο, κατά την προσθήκη του πυκνού HNO₃ στο δείγμα, τις περισσότερες φορές, δημιουργούνται κίτρινοι-καφέ ατμοί. Αυτό υποδεικνύει την οξείδωση του δείγματος, κυρίως του οργανικού κλάσματος αλλά και άλλων συστατικών του ιζήματος, από το HNO₃. Επιπλέον, επειδή η αποσύνθεση (decomposition) των ανθρακικών και του οργανικού υλικού του δείγματος αυξάνει πολύ την πίεση μέσα στο δοχείο χώνευσης, είναι απαραίτητη η εκτόνωση του δείγματος μετά την προσθήκη των διαλυτών και πριν τον πωματισμό των φιαλιδίων.

Στον 2^ο κύκλο, η προσθήκη του HBO₃ είναι απαραίτητη για τη δέσμευση της ποσότητας του HF που δεν έχει αντιδράσει, και τη μετατροπή του σε τετραφθοροβορικά (tetrafluoroborates) (Accomasso et al., 1993).

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που εφαρμόστηκε και στους δύο κύκλους αναγράφεται στον πίνακα 2-2. Η ισχύς που εφαρμόζεται σε κάθε στάδιο εξαρτάται από τον αριθμό των δειγμάτων που τοποθετούνται στον φούρνο μικροκυμάτων.

Πίνακας 2-2 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου μικροκυμάτων για τη χώνευση ιζημάτων

1 ^{ος} Κύκλος	Στάδιο 1	Στάδιο 2	Στάδιο 3
Θερμοκρασία (°C)	140	160	180
Διάρκεια (min)	8	5	20
2 ^{ος} Κύκλος			
Θερμοκρασία (°C)	160	100	100
Διάρκεια (min)	15	15	1

Μετά τη χώνευση, τα δείγματα φιλτράρονταν με φίλτρο ενισχυμένο με PTFE με μέγεθος πόρων 0,45 μm και αραιώθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 50 ή 100 mL. Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο πιστοποιημένο δείγμα CRM 320R για τελικό όγκο δείγματος 50 και 100 mL, διαπιστώθηκε ότι θα πρέπει να προτιμάται ο τελικός όγκος 50 mL.

Ο καθαρισμός των δοχείων χώνευσης πριν από κάθε χώνευση έγινε εφαρμόζοντας τον 1^ο κύκλο χώνευσης, δηλαδή εφαρμόζοντας το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του 1^{ου} κύκλου, έχοντας τοποθετήσει στα δοχεία 7 mL πυκνού νιτρικού οξέος.

2.4.1.5.2. Ποσοτικός προσδιορισμός μετάλλων

Ο ποσοτικός προσδιορισμός μετάλλων στο δείγμα ιζήματος που έχει υποστεί χώνευση πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα με τη συσκευή Perkin Elmer AA Analyst 100, και όπου δεν ήταν εφικτό έγινε με την τεχνική του φούρνου γραφίτη, όπως στην τελευταία δειγματοληψία όπου το σελήνιο μετρήθηκε με φούρνο γραφίτη. Επιπλέον, το κάδμιο και το μολυβδαίνιο μετρήθηκαν με την τεχνική του φούρνου γραφίτη στην ίδια συσκευή εφαρμόζοντας διόρθωση υποστρώματος με λάμπα δευτερίου. Σε κάθε περίπτωση, οι αναλύσεις έγιναν είτε χρησιμοποιώντας το δείγμα που είχε υποστεί χώνευση είτε με κατάλληλη αραιώσή του ώστε οι προσδιοριζόμενες τιμές απορρόφησης να βρίσκονται εντός της γραμμικής περιοχής της καμπύλης βαθμονόμησης απορρόφησης-συγκέντρωσης διαλυμάτων βαθμονόμησης της μεθόδου για το κάθε στοιχείο που αναλύθηκε.

Ο υδράργυρος προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας το σύστημα Perkin Elmer MHS 10, με αναγωγικό μέσο διάλυμα NaBH_4 . Επειδή η τεχνική μέτρησης του υδραργύρου είναι διαφορετική από αυτή των άλλων μετάλλων, στην παράγραφο 2.4.1.5.3, δίνεται αναλυτική περιγραφή των διαδικασιών προετοιμασίας των αντιδραστηρίων για τον προσδιορισμό του υδραργύρου.

Στον πίνακα 2-3 παρατίθενται οι λειτουργικές παράμετροι της συσκευής ατομικής απορρόφησης με την τεχνική της φλόγας για κάθε μέταλλο ξεχωριστά. Οι λειτουργικές παράμετροι και τα θερμοκρασιακά προγράμματα στον φούρνο γραφίτη κατά τον ποσοτικό προσδιορισμό των ολικών μετάλλων είναι ίδιες με τις παραμέτρους που εφαρμόστηκαν και

κατά τον ποσοτικό προσδιορισμό των μετάλλων στις υπόλοιπες αναλύσεις που θα ακολουθήσουν, δηλαδή κατά την κλασματοποίηση των μετάλλων, κατά τις δοκιμές έκπλυσης και κατά τα πειράματα με τη συσκευή διάβρωσης Microcosm. Αυτό που διαφοροποιείται κατά περίπτωση είναι ο τρόπος βαθμονόμησης της συσκευής.

Πίνακας 2-3 Συνθήκες ανάλυσης με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης συσκευής Perkin Elmer AA Analyst 100, ανά μέταλλο ανάλυσης -τεχνική φλόγας

Στοιχείο	Φλόγα	Είδος φλόγας	Μήκος κύματος (nm)	Σχισμή (nm)	Χαρακτηριστική συγκέντρωση ελέγχου (mg/L)	Γραμμική περιοχή (mg/L)	Απορρόφηση
Zn	A-Ac ^a	οξειδωτική	213,9	0,7	1,0	1,0	Time Average
Cu	A-Ac ^a	οξειδωτική	324,8	0,7	4,0	5,0	Time Average
Pb	A-Ac ^a	οξειδωτική	283,3	0,7	20,0	20,0	Time Average
Ni	A-Ac ^a	οξειδωτική	352,5	0,2	20,0	20,0	Time Average
Fe	A-Ac ^a	οξειδωτική	248,3	0,2	6,0	6,0	Time Average
Cr	A-Ac ^a	αναγωγική	357,9	0,7	4,0	5,0	Time Average
Cd	A-Ac ^a	οξειδωτική	228,8	0,7	1,5	2,0	Time Average

^a: Αέρας-Ασετυλίνη

Στον πίνακα 2-4 απεικονίζονται οι λειτουργικές παράμετροι της τεχνικής φούρνου γραφίτη, και στον πίνακα 2-5 το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που εφαρμόστηκε στη συσκευή ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη για τον προσδιορισμό του καδμίου, του μολυβδαινίου, του σεληνίου, και των υπόλοιπων μετάλλων όταν ο ποσοτικός προσδιορισμός τους δεν ήταν εφικτός με την τεχνική της φλόγας. Στο τέλος του κάθε κύκλου εφαρμόζεται ένα επιπλέον στάδιο για τον καθαρισμό του σωλήνα γραφίτη.

Πίνακας 2-4 Λειτουργικές παράμετροι της συσκευής Perkin Elmer AA Analyst 100 με φούρνο γραφίτη L'νον platform ανά μέταλλο ανάλυσης

Στοιχείο	Μήκος κύματος (nm)	Σχισμιά (nm)	Ρεύμα λάμπας (mA)	Απορ/ση	Εφαρμοζόμενος όγκος δείγματος (μl)	Τροποποιητής (mg)	Πηγή συνεχούς ακτινοβολίας (Λάμπα δευτερίου) για διόρθωση υποστρώματος	Χαρακτηριστική συγκέντρωση (μg/L)
Cu	324,8	0,7	15	Peak Area	20	-	Σε λειτουργία	5,0
Pb	283,3	0,7	10	Peak Area	20	0,2mg/5 μL PO ₄	Σε λειτουργία	20,0
Cd	228,8	0,7	4	Peak Area	20	0,2mg/5 μL PO ₄	Σε λειτουργία	1,0
Cr	357,9	0,7	10	Peak Area	20	0,05mg Mg(NO ₃) ₂ /5mg	Σε λειτουργία	5,0
Ni	232,0	0,2	25	Peak Area	20	-	Σε λειτουργία	25,0
Se	196,0	2,0	16	Peak Area	20	(0,015mg Pd + 0,01mg Mg(NO ₃) ₂)/5mg	Σε λειτουργία	50,0
Mo	313,3	0,7	30	Peak Area	20	-	Σε λειτουργία	20,0

Πίνακας 2-5 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα στον φούρνο γραφίτη συσκευής Perkin Elmer AA Analyst 100 με φούρνο γραφίτη L'von platform ανά μέταλλο ανάλυσης

Ανάλυση Cu					
Ρυθμίσεις φούρνου	Ξήρανση 1 (Dry 1)	Ξήρανση 2 (Dry 2)	Αποτέφρωση (Ash)	Ατομοποίηση (Atomize)	Καθαρισμός (Clean)
Temperature (°C)	120	1000	20	2300	2600
Ramp time (s)	10	1	1	0	1
Hold time (s)	50	30	15	5	5
Air flow-rate (cm ³ /min)	250	250	250	0	250
Ανάλυση Pb					
Temperature (°C)	120	700	20	1800	2600
Ramp time (s)	10	1	1	0	1
Hold time (s)	50	30	15	5	5
Air flow-rate (cm ³ /min)	250	250	250	0	250
Ανάλυση Cd					
Temperature (°C)	120	700	20	1650	2000
Ramp time (s)	10	1	1	0	1
Hold time (s)	50	30	15	5	5
Air flow-rate (cm ³ /min)	250	250	250	0	250
Ανάλυση Cr					
Temperature (°C)	100	110	500	2500	2600
Ramp time (s)	15	1	5	0	1
Hold time (s)	20	35	20	5	3
Air flow-rate (cm ³ /min)	250	250	250	0	250
Ανάλυση Ni					
Temperature (°C)	120	700	20	2500	2600
Ramp time (s)	10	1	1	0	1
Hold time (s)	50	30	15	5	5
Air flow-rate (cm ³ /min)	250	250	250	0	250
Ανάλυση Mo					
Temperature (°C)	120	1800	20	2650	2600
Ramp time (s)	10	1	1	0	1
Hold time (s)	50	30	15	5	5
Air flow-rate (cm ³ /min)	250	250	250	0	250
Ανάλυση Se					
Temperature (°C)	120	900	20	2500	2600

Ramp time (s)	10	1	1	0	1
Hold time (s)	50	30	15	5	5
Air flow-rate (cm ³ /min)	250	250	250	0	250

2.4.1.5.3. Προσδιορισμός υδραργύρου

Κατά τον προσδιορισμό του υδραργύρου με το σύστημα Perkin Elmer MHS 10 εφαρμόζεται ως αναγωγικό μέσο διάλυμα NaBH₄. Ο χειρισμός του αναγωγικού μέσου απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή λόγω της τοξικότητας, της δραστικότητας και της διαβρωτικότητάς του. Ο τρόπος παρασκευής που ακολουθήθηκε ήταν ο εξής: Αρχικά η απαιτούμενη ποσότητα NaOH (σε σκόνη ή σε pellets) διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό ώστε να παρασκευαστεί διάλυμα 1%. Έπειτα έγινε σιγά-σιγά η προσθήκη του NaBH₄. Το διάλυμα φιλτράρεται με διηθητικό χαρτί πριν χρησιμοποιηθεί. Για παράδειγμα, για να παρασκευαστούν 100 mL αναγωγικού μέσου, θα πρέπει, σε μια ποσότητα απιονισμένου νερού να διαλυθούν αρχικά 1 g NaOH, έπειτα 3 g NaBH₄ και να αραιωθούν σε τελικό όγκο 100 mL με απιονισμένο νερό. Έπειτα, το αναγωγικό μέσο φιλτράρεται για την αποφυγή φραξίματος λόγω αδιάλυτων αντιδραστηρίων. Επειδή το αναγωγικό μέσο δεν είναι σταθερό, θα πρέπει να ετοιμάζεται την ίδια μέρα με την ημέρα της μέτρησης. Επιπλέον, όση ποσότητα διαλύματος δεν έχει χρησιμοποιηθεί, πριν απορριφθεί, εξουδετερώνεται με διάλυμα νιτρικού οξέος. Σημαντικά σημεία κατά τη μέτρηση είναι ότι γίνεται προσθήκη 1-2 σταγόνες διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου 5% στον διαλύτη που θα χρησιμοποιηθεί ως τυφλό δείγμα κατά τη βαθμονόμηση, στα διαλύματα βαθμονόμησης και στο δείγμα πριν την ανάλυση. Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται οι συνθήκες ανάλυσης με το σύστημα Perkin Elmer MHS 10. Ο τρόπος λειτουργίας του συστήματος Perkin Elmer MHS 10 περιγράφεται στο κεφάλαιο 1.10.2.2.3.3.

Πίνακας 2-6 Συνθήκες ανάλυσης με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης- σύστημα Perkin Elmer MHS 10

Στοιχείο	Μήκος κύματος (nm)	Σχισμή (nm)	Ρεύμα λάμπας (mA)	Απορρόφηση	Χρόνος ανάγνωσης (s)	Ποσότητα δείγματος (mL)	Πηγή συνεχούς ακτινοβολίας (Λάμπα δευτερίου) για διόρθωση υποστρώματος	Χαρακτηριστική συγκέντρωση (μg/L)
Hg	253,7	0,7	6	Peak Height	15	10	Εκτός Λειτουργίας	25,0

2.4.1.5.4. Βαθμονόμηση

Για την ποσοτικοποίηση κάθε στοιχείου κατασκευάστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης με τουλάχιστον τρία πρότυπα διαλύματα σε συγκεντρώσεις εντός της γραμμικής περιοχής συσχέτισης απορρόφησης-συγκέντρωσης των πρότυπων διαλυμάτων. Τα πρότυπα διαλύματα σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις παρασκευάστηκαν με κατάλληλη αραιώση πιστοποιημένων διαλυμάτων, χρησιμοποιώντας διαλύτη που να ταυτίζεται με τα προς προσδιορισμό δείγματα. Επομένως, όλα τα διαλύματα βαθμονόμησης συγκεκριμένων συγκεντρώσεων των μετάλλων - χαλκού, μολύβδου, ψευδαργύρου, νικελίου, χρωμίου, καδμίου, βαρίου, αντιμονίου, σεληνίου, μολυβδαινίου, αρσενικού και υδραργύρου- που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του μηχανήματος, παρασκευάζονταν πριν από κάθε σειρά ανάλυσης, με κατάλληλη αραιώση των πιστοποιημένων πυκνών διαλυμάτων συγκέντρωσης 1000 mg/L, της εταιρείας Merck ή της εταιρείας Perkin Elmer.

Κατά τον προσδιορισμό των ολικών μετάλλων, για να απαλειφθούν ή να μειωθούν οι παρεμβολές, θα πρέπει να υπάρχει ταύτιση χημικού υποστρώματος, δηλαδή, να υπάρχει ταύτιση υποστρώματος των δειγμάτων που έχουν χωνευθεί με τα διαλύματα βαθμονόμησης. Συνεπώς, ο διαλύτης με τον οποίο έγιναν οι αραιώσεις των πυκνών πιστοποιημένων διαλυμάτων, ταυτίζονταν με τον διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε για τη χώνευση του ιζήματος. Στην προκειμένη περίπτωση ως διαλύτες αραιώσης χρησιμοποιήθηκαν τυφλά δείγματα, δηλαδή, οι διαλύτες που είχαν υποστεί ακριβώς την ίδια επεξεργασία (χώνευση στον φούρνο μικροκυμάτων-φίλτραση-αραιώση) με αυτήν που είχαν υποστεί τα ιζήματα, χωρίς να περιέχουν ίζημα.

Η καθαρότητα των αντιδραστηρίων και των σκευών εκτιμήθηκε αναλύοντας σε κάθε σειρά αναλύσεων και ένα τυφλό δείγμα το οποίο είχε υποστεί την ίδια επεξεργασία με το ίζημα αλλά περιέχει μόνο τα εφαρμοζόμενα αντιδραστήρια. Τα τυφλά δείγματα χρησιμοποιήθηκαν και για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης.

Σε κάθε περίπτωση οι αναλύσεις έγιναν είτε απευθείας είτε με κατάλληλη αραιώση του δείγματος, ώστε οι μετρημένες τιμές να βρίσκονταν εντός της γραμμικής περιοχής συσχέτισης απορρόφησης-συγκέντρωσης της μεθόδου για το κάθε στοιχείο που αναλύθηκε. Επιπλέον, οι αραιώσεις πραγματοποιήθηκαν ώστε να αντιμετωπισθούν και τυχόν παρεμβολές που μπορεί να προέκυπταν από άλλες ουσίες και ιόντα που περιέχονταν στο προς μέτρηση δείγμα (Hodrejarv and Vaarmann, 1999).

2.4.1.5.5. Επαλήθευση μεθόδου προσδιορισμού συγκέντρωσης ολικών μετάλλων

Ο έλεγχος ποιότητας των αναλύσεων των ολικών μετάλλων πραγματοποιήθηκε με την ανάλυση πιστοποιημένου υλικού αναφοράς BCR CRM 320R (Certified Reference Material: CRM, European Commission, Brussels). Πρόκειται για ίζημα προερχόμενο από κανάλι, με πιστοποιημένες τιμές για τα εξής μέταλλα: As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Sc, Th, Tl, U, V, Zn, χωρίς να περιλαμβάνεται ο Pb. Οι συγκεντρώσεις των πιστοποιημένων τιμών των μετάλλων του CRM 320R παρατίθενται στον πίνακα 3-8 (IRMM, 2007). Πραγματοποιήθηκαν 3 επαναλήψεις ώστε να εκτιμηθεί η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα

των αναλύσεων. Οι προσδιορισμένες τιμές έχουν υπολογιστεί με αναγωγή στο ξηρό βάρος του ιζήματος. Το ξηρό βάρος του ιζήματος έχει προσδιοριστεί ξηραίνοντας συγκεκριμένη ποσότητα ιζήματος μέχρι σταθερού βάρους στους 105 °C για 24 h. Στην περίπτωση του μολύβδου, επειδή το CRM 320R δεν έχει πιστοποιηθεί για τον μόλυβδο, χρησιμοποιήθηκε το BCR CRM 701.

2.4.2. Μέθοδος προσδιορισμού AVS και SEM

2.4.2.1. Περίληψη μεθόδου

Ο προσδιορισμός των AVS (Acid Volatile Sulfides) και των SEM (Simultaneously Extracted Metals) έγινε βάσει της μεθόδου των Allen et al. (Allen et al., 1993).

Τα AVS ορίζονται ως το κλάσμα των σουλφιδίων στο ίζημα που μετατρέπεται σε H₂S κατά την εκχύλιση του δείγματος με 20 mL 6 M HCl (τελική συγκέντρωση στη φιάλη αντίδρασης 1 M HCl) για 1 h, απουσίας οξυγόνου, σε θερμοκρασία δωματίου. Η εκχύλιση γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με συνεχή ροή αζώτου. Το σχηματιζόμενο H₂S μεταφέρεται και δεσμεύεται από διάλυμα 0,5 M NaOH και η ποσότητα του S που έχει δεσμευτεί από το NaOH προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά. Στα AVS περιλαμβάνονται τα άμορφα, μετρίως κρυσταλλικά μονοσουλφίδια και άλλες θειούχες ενώσεις.

Τα AVS ποσοτικοποιούνται με φασματοφωτομετρική μέθοδο μετά από προσθήκη κατάλληλου αντιδραστήριου στο διάλυμα 0,5 M NaOH όπου έχει δεσμευτεί το σχηματιζόμενο H₂S. Κατά τη μέθοδο αυτή, τα θειούχα (S²⁻) αντιδρούν με την ένωση N-N-dimethyl-p-phenylenediamine προς σχηματισμό μεθυλενίου το οποίο έχει μπλε χρώμα. Η μέτρηση της απορρόφησης στα 670 nm, γίνεται τουλάχιστον μετά από 30 min από την προσθήκη του αντιδραστήριου, αλλά πριν τη διέλευση 2 h.

Τα SEM είναι τα επιλεγμένα μέταλλα (Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Hg) που εκχυλίζονται ταυτόχρονα με τα AVS. Μετά την εκχύλιση, το διάλυμα που περιέχει τα προς μέτρηση SEM, φιλτράρεται με 0,2 μm φίλτρο μεμβράνης ανθεκτικό σε οξέα και φυλάσσεται στους 4 °C μέχρι να αναλυθεί με ατομική απορρόφηση με την τεχνική της φλόγας ή του φούρνου γραφίτη.

Σημαντικά σημεία

- Σε άρθρο του Forstner αναφέρεται ότι η χρήση του λόγου ΣSEM/AVS θα πρέπει να γίνεται με προσοχή, διότι σε ένα ίζημα, οι μικροοργανισμοί δημιουργούν ένα μικροπεριβάλλον στην περιοχή του οποίου, η χημεία του ιζήματος μπορεί να είναι διαφορετική σε σύγκριση με όλο του ιζήματος (Forstner, 2004). Για παράδειγμα, οι οργανισμοί που σκάβουν (burrowing organisms), που απαντώνται περισσότερο στα θαλάσσια συστήματα σε σχέση με τα συστήματα του γλυκού νερού, αντλούν οξυγονωμένο νερό στις τρύπες που έχουν σχηματίσει, αυξάνοντας τοπικά το δυναμικό οξειδοαναγωγής, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται τοπικά η συγκέντρωση των AVS και των μετάλλων, ανεξάρτητα από το περιεχόμενο του υπόλοιπου ιζήματος σε AVS.

- Το βάθος από όπου προέρχεται το δείγμα εξαρτάται από τον σκοπό της έρευνας. Εάν πραγματοποιούνται αναλύσεις παρακολούθησης τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί δείγμα βάθους 2 cm. Όμως στη περίπτωση εκτίμησης διακινδύνευσης βυθοκορήματος, π.χ. για να γίνει εκβάθυνση του πυθμένα, το δείγμα θα πρέπει να προέρχεται από βάθος μεγαλύτερο από 2 cm (USEPA, 2005b).

- Θα πρέπει να αποφεύγεται η ανάμειξη αερόβιων και αναερόβιων στρωμάτων του ιζήματος διότι θα προκαλέσει μεταβολή στην κατανομή των μετάλλων (Bufflap and Allen, 1995).

- Κατά την αποθήκευση και τη συντήρηση των ιζημάτων, τα AVS μπορεί να υποστούν οξείδωση η οποία να προκαλέσει πιθανή αλλαγή του χρώματος των ιζημάτων από μαύρο προς καφέ γκρι. Παρολαυτά, ο ρυθμός οξείδωσης των θειούχων μετάλλων είναι σημαντικά μικρότερος από αυτόν του θειούχου σιδήρου. Κατά συνέπεια, είναι απίθανη η έκλυση μετάλλων κατά την αποθήκευση των δειγμάτων. Η παραλαβή δείγματος από το κέντρο του δοχείου αποθήκευσης, θα περιορίσει τις επιπτώσεις της οξείδωσης στα AVS (USEPA, 2005b).

Προβλήματα κατά την ανάλυση

Θα πρέπει να αποφεύγεται η επαφή του δείγματος με το οξυγόνο σε όλα τα στάδια, από τη δειγματοληψία έως την εκχύλιση. Για να αποφευχθεί η επαφή του δείγματος με τον ατμοσφαιρικό αέρα φυλάσσεται συνεχώς σε ατμόσφαιρα αζώτου.

Επιπλέον, οι υψηλές συγκεντρώσεις συστατικών του ιζήματος (π.χ. του οργανικού υλικού) που αντιδρούν με το HCl, πιθανόν να καταναλώνουν μέρος του αντιδραστηρίου με αποτέλεσμα: (1) να διαλυτοποιούνται μέταλλα που δεν είναι δεσμευμένα με τα θειούχα, (2) να επέρχεται μερική διαλυτοποίηση των AVS και έτσι να προσδιορίζεται χαμηλότερη τιμή των AVS στο δείγμα, (3) ο έντονος αφρισμός κατά την προσθήκη του οξέος στο ίζημα μπορεί να μειώσει τη συγκράτηση του σχηματιζόμενο H₂S από το NaOH με συνέπεια τη διαφυγή του στην ατμόσφαιρα καθώς και τη διαρροή του από το σύστημα.

Τέλος, το σχηματιζόμενο H₂S είναι δηλητηριώδες αέριο με χαρακτηριστική οσμή χαλασμένου αβγού, γι' αυτό το λόγο προτείνεται η τοποθέτηση της πειραματικής διάταξης σε απαγωγό.

2.4.2.2. Συντήρηση και αποθήκευση δείγματος

Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε ευρύστομες φιάλες με ελάχιστο υπερκείμενο κενό πάνω από το ίζημα. Το υπερκείμενο κενό πληρώθηκε με αέριο άζωτο διότι τα θειούχα είναι ασταθή και ευαίσθητα στην παρουσία οξυγόνου, οπότε, με αυτό τον τρόπο, τα δείγματα φυλάσσονται σε ατμόσφαιρα αζώτου. Τα δείγματα αποθηκεύθηκαν σε ψυγείο θερμοκρασίας 4 °C μέχρι να αναλυθούν.

2.4.2.3. Αντιδραστήρια

* Το νερό και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν δεν έπρεπε να περιέχουν οξυγόνο. Γι αυτό το λόγο, κάθε φορά πριν χρησιμοποιηθούν, διοχετευόταν άζωτο για μία ώρα στα δοχεία που περιείχαν τα αντιδραστήρια και το απιονισμένο νερό.

* Φιάλη Αζώτου (N_2) καθαρότητας 5,0 N

* Πρότυπο διάλυμα θειούχου νατρίου (Sulfide stock) συγκέντρωσης 0,05 M ή 50 μ moles/mL για την παρασκευή διαλυμάτων βαθμονόμησης του φασματοφωτόμετρου: 12 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ διαλύθηκαν σε 1000 mL απιονισμένου νερού και το διάλυμα αποθηκεύθηκε σε σκούρα φιάλη. Επιπλέον, προκειμένου να μην έρθει σε επαφή με τον αέρα, διατηρήθηκε σε περιβάλλον άζωτου πληρώνοντας την υπερκείμενη επιφάνεια του διαλύματος με αέριο άζωτο.

* Το πυκνό HCl 37% που χρησιμοποιήθηκε κατά τον προσδιορισμό AVS-SEM ήταν καθαρότητας Suprapur grade κατάλληλο για ανάλυση ιχνοστοιχείων (Merck). Όλα τα υπόλοιπα αντιδραστήρια ήταν καθαρότητας Analytical Reagent Grade.

* Διάλυμα 6 M HCl

* Διάλυμα Na_2SO_3 2%

* Διάλυμα 0,5 M NaOH σε απιονισμένο νερό

* Μείγμα αντιδραστηρίων των A και B (MDR)

- Αντιδραστήριο A: 660 mL H_2SO_4 προστέθηκαν σιγά-σιγά σε 340 mL απιονισμένου νερού. Πάντα η αραιώση του H_2SO_4 θα πρέπει να γίνεται με προσθήκη του οξέος στο νερό και ποτέ το ανάποδο. Όταν το διάλυμα απέκτησε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστέθηκαν 2,25 g N-N-dimethyl-p-phenylenediamine oxalate.

- Αντιδραστήριο B: 5,4 g γλωριούχου σιδήρου ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) διαλύθηκαν σε 100 mL πυκνού HCl και αραιώθηκαν με απιονισμένο νερό σε διάλυμα τελικού όγκου 200 mL.

- MDR: παρασκευάστηκαν με την ανάμειξη των αντιδραστηρίων A και B

2.4.2.4. Συσκευές-Εξοπλισμός

Για την εκχύλιση και τη συλλογή του εκλυόμενου H_2S χρησιμοποιήθηκαν τα εξής:

- Φιάλη άζωτου (N_2) καθαρότητας 5,0 N για την επίτευξη αναερόβιων συνθηκών και για τη μεταφορά του σχηματιζόμενου H_2S ,

- μία φιάλη-πλυντρίδα για την αποξυγόνωση του N_2 ,

- ένα ροόμετρο,

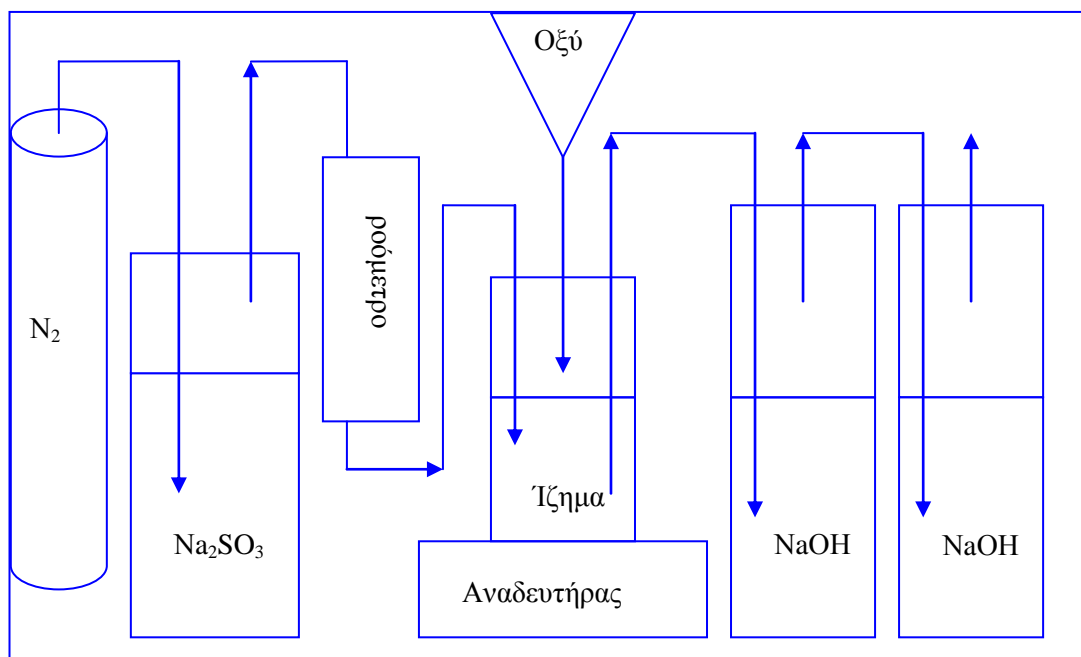
- μία φιάλη αντίδρασης,

- ένας μαγνητικός αναδευτήρας διότι το δείγμα θα πρέπει να βρίσκεται συνεχώς υπό αιώρηση,
- δύο φιάλες για τη δέσμευση του H_2S ,
- φασματοφωτόμετρο του οίκου Hach, 2400 DR.

Στο Σχήμα 2-1 και στην Εικόνα 2-4 δίνεται η πειραματική διάταξη για τον προσδιορισμό των AVS-SEM. Όλα τα σκεύη, συνδέονται μεταξύ τους με πλαστικούς σωλήνες όπως φαίνεται στη σχηματική απεικόνιση της διάταξης. Οι σωληνώσεις που χρησιμοποιήθηκαν, είχαν το μικρότερο δυνατό μήκος για την αποφυγή πιθανής αντίδρασης των θειούχων με το υλικό των σωληνώσεων καθώς και της οξείδωσης των εκλυόμενων θειούχων, σε περίπτωση που ο σωλήνας παρουσιάζει έστω και μικρή περατότητα από τον αέρα.

Το απαιτούμενο άζωτο παρέχεται από φιάλη αζώτου και με κατάλληλη σωλήνωση, οδηγείται σε γυάλινη φιάλη-πλυντρίδα που περιέχει διάλυμα Na_2SO_3 . Ο λόγος παρεμβολής της πλυντρίδας είναι η απομάκρυνση πιθανόν υπολειμμάτων οξυγόνου, στο αέριο άζωτο, μετατρέποντάς το σε Na_2SO_4 . Η έξοδος από την πλυντρίδα συνδέεται με ροόμετρο ώστε να ρυθμιστεί η ροή του αερίου σε 20 mL/min. Έπειτα, ακολουθεί η φιάλη αντίδρασης στην οποία τοποθετείται το ίζημα, ένας μαγνήτης και γίνεται η προσθήκη του οξέος. Στο πώμα της φιάλης αντίδρασης έχουν ανοιχθεί δύο οπές ώστε στη μία να τοποθετηθεί μία διαχωριστική χοάνη με την οποία γίνεται προσθήκη του οξέος, και στη δεύτερη να τοποθετηθεί αεροστεγώς ένας σωλήνας για την εισαγωγή του αζώτου.

Η εξαγωγή του αερίου γίνεται από την οπή στο πλάι της φιάλης. Τέλος, ακολουθούν οι δύο φιάλες που περιέχουν η κάθε μία 80 mL 0,5 M NaOH για τη δέσμευση του H_2S . Τα πώματα τους έχουν δύο σωληνάκια, ένα για την είσοδο του αζώτου και ένα για την έξοδο του H_2S . Σε όλα τα δοχεία, ο σωλήνας εισόδου έπρεπε να βρίσκεται κάτω από το επίπεδο του υγρού και η έξοδος πάνω από το επίπεδο του υγρού



Σχήμα 2-1 Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης για τον προσδιορισμό των AVS-SEM



Εικόνα 2-4 Πειραματική διάταξη για τον προσδιορισμό των AVS-SEM

2.4.2.5. Αναλυτική περιγραφή σχηματισμού AVS

Στη φιάλη αντίδρασης τοποθετούνται 100 mL απιονισμένου νερού και ένας μαγνητικός αναδευτήρας, ενώ προστίθονται από 80 mL διαλύματος 0,5 M NaOH στις φιάλες δέσμευσης του H₂S. Όλες οι φιάλες σφραγίζονται με τα κατάλληλα διαμορφωμένα καπάκια.

Προτού τοποθετηθεί το ίζημα στη φιάλη αντίδρασης, όλο το σύστημα αποξυγονώνεται διοχετεύοντας άζωτο για 1 h.

Το υγρό δείγμα ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας τέταρτου δεκαδικού ψηφίου (0,0001 g). Συνήθως χρησιμοποιούνται 10 g υγρού ιζήματος. Κατά τη ζύγιση, το δείγμα τοποθετείται πάνω σε μεμβράνη parafilm 5 cm*5 cm, απαλλαγμένη από σουλφίδια. Στην περίπτωση υψηλής συγκέντρωσης AVS, προτείνεται από τη μέθοδο η χρήση μικρότερης ποσότητας δείγματος. Επιπλέον, σε δείγματα όπου παρουσιάστηκε πολύ έντονος αφρισμός στη φιάλη με το ίζημα κατά τη μερική προσθήκη του HCl, όπως συνέβη π.χ. με το ίζημα από τη θέση δειγματοληψίας 24, χρησιμοποιήθηκε μικρότερη ποσότητα δείγματος, περίπου 2 g. Ο έντονος αφρισμός, έχοντας προσθέσει μόνο μια μικρή ποσότητα HCl αυξάνει την πίεση του συστήματος με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη, η περαιτέρω προσθήκη του οξέος έως ότου να εκτονωθεί. Άλλο πρόβλημα που δημιουργείται είναι ότι αυξάνει σημαντικά και η ροή του σχηματιζόμενου H₂S στο σύστημα, με αποτέλεσμα να μην δεσμεύεται επαρκώς από το διάλυμα NaOH και να διαφεύγει στην ατμόσφαιρα. Το H₂S που ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα γίνεται αντιληπτό εξαιτίας της πολύ χαρακτηριστικής οσμής χαλασμένου αυγού.

Μετά τη διέλευση 1 h αποξυγόνωσης του συστήματος, σταματά η ροή του αζώτου και απομακρύνοντας το πώμα της φιάλης αντίδρασης τοποθετείται το ίζημα, μαζί με το parafilm μέσα στη φιάλη. Πωματίζεται η φιάλη και ανοίγει ξανά η παροχή του αζώτου με ροή 40 mL/min για περίπου 10 min. 30 mL αποξυγονωμένου διαλύματος 6 M HCl προστίθενται στη διαχωριστική χοάνη που έχει τοποθετηθεί στο πώμα της πλυντρίδας αντίδρασης. Κατά την εισαγωγή του HCl μέσα στη φιάλη αντίδρασης, διακόπτεται η ροή του αζώτου. Όταν προστεθούν 20 mL 6 M HCl θα έχουν παραμείνει στη χοάνη 10 mL. Ο λόγος για τον οποίο γίνεται η προσθήκη του οξέος με αυτό τον τρόπο είναι για να διασφαλιστούν, όσο είναι δυνατό, οι αναερόβιες συνθήκες στη φιάλη αντίδρασης.

Μετά την προσθήκη του οξέος και εφόσον δεν υπάρχει έντονος αφρισμός, ανοίγει η παροχή του αζώτου και πραγματοποιείται ανάδευση του ιζήματος για 1 h. Ο ολικός όγκος του απιονισμένου νερού και του προστιθέμενου οξέος στη φιάλη αντίδρασης είναι 120 mL, και η τελική του συγκέντρωση, εξαιτίας της αραιώσης είναι 1 M. Μετρώντας τη ροή του αερίου με το ροόμετρο και ρυθμίζοντάς την με το μανόμετρο της φιάλης του αζώτου, η ροή του αερίου ρυθμίζεται στα 20 cm³/min.

Το σχηματιζόμενο H₂S μεταφέρεται και δεσμεύεται από τα 80 mL διαλύματος 0,5 M NaOH που έχουν τοποθετηθεί κυρίως στην πρώτη φιάλη ενώ η δεύτερη φιάλη με NaOH χρησιμοποιείται για τον έλεγχο διαφυγών. Τα AVS ποσοτικοποιούνται με φασματοφωτομετρική μέθοδο μετά από προσθήκη κατάλληλου αντιδραστήριου στο διάλυμα 0,5 M NaOH που έχει δεσμεύσει το σχηματιζόμενο H₂S.

Στην περίπτωση που η συγκέντρωση των AVS είναι μικρότερη από 15 μmol , τότε 10 mL MDR προστίθενται στη φιάλη με τα 80 mL NaOH, το διάλυμα χρωματίζεται έντονο γαλάζιο-μπλε παρουσία θειούχων, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL και αραιώνεται στα 100 mL με απιονισμένο νερό.

Εάν η συγκέντρωση των AVS είναι μεγαλύτερη από 18 μmol , τότε το περιεχόμενο των φιαλών μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL και αραιώνεται στα 100 mL με 0,5 M NaOH. Έπειτα χρησιμοποιείται για ανάλυση συγκεκριμένη ποσότητα του αραιωμένου δείγματος όπου αραιώνεται μέχρι τελικό όγκο 80 mL με 0,5 M NaOH. Στη φιάλη με το αραιωμένο δείγμα προστίθενται 10 mL MDR και αραιώνεται στα 100 mL με απιονισμένο νερό.

Η μέτρηση της απορρόφησης στα 670 nm, γίνεται τουλάχιστον μετά από 30 min από την προσθήκη του αντιδραστηρίου αλλά πριν τη διέλευση 2 h. Εάν η απορρόφηση είναι μεγαλύτερη από 0,6 τότε αραιώνεται 10 φορές με 1 M H_2SO_4 . Η μέθοδος έχει την ικανότητα προσδιορισμού από 0.01 έως 1000 $\mu\text{moles/g}$ ξηρού δείγματος.

2.4.2.6. Ποσοτικοποίηση και βαθμονόμηση AVS

Για την ποσοτικοποίηση των AVS χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο του οίκου Hach με δυνατότητα μέτρησης απορρόφησης σε μήκος κύματος 670 nm. Η βαθμονόμηση έγινε κατασκευάζοντας καμπύλες βαθμονόμησης για χαμηλές συγκεντρώσεις AVS με πέντε πρότυπα διαλύματα συγκεκριμένης συγκέντρωσης (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 και 2.5 $\mu\text{moles S}^{-2}$) αλλά και για υψηλές συγκεντρώσεις AVS με τέσσερα πρότυπα διαλύματα (5.0, 10.0, 15.0 και 20.0 $\mu\text{moles S}^{-2}$) και ένα τυφλό δείγμα. Στις υψηλές συγκεντρώσεις AVS, ο διαλύτης, 1 M H_2SO_4 , αραιώνεται 1:10. Καμπύλες βαθμονόμησης κατασκευάστηκαν σε κάθε περίοδο μέτρησης των AVS. Τα AVS στο δείγμα προσδιορίστηκαν από την παρακάτω σχέση:

$$AVS (\mu\text{moles} / \text{g}) = \frac{S}{R * W_w} \quad (2.3.)$$

$$R = \frac{W_d}{W_w} \quad (2.4.)$$

Όπου

R: η αναλογία ξηρού βάρους προς υγρό βάρος,

S: η ποσότητα των AVS σε μmoles

W_w : Βάρος υγρού ιζήματος

W_d : Βάρος ξηρού ιζήματος

2.4.2.7. Προσδιορισμός μετάλλων

Οι μετρήσεις των SEM πραγματοποιήθηκαν με ατομική απορρόφηση φλόγας όταν αναμένονταν υψηλές συγκεντρώσεις για τον Zn, τον Cu, τον Pb και το Ni σε συσκευή Perkin Elmer AA Analyst 100. Το Cd προσδιορίστηκε με φούρνο γραφίτη στην ίδια συσκευή, καθώς και τα προαναφερθέντα μέταλλα, πλην του Zn, όταν οι συγκεντρώσεις τους ήταν χαμηλές. Ο προσδιορισμός του Hg έγινε στη συσκευή Perkin Elmer MHS 10. Για να γίνει αναγωγή των αποτελεσμάτων σε ξηρό βάρος δείγματος, προσδιορίστηκε η υγρασία των δειγμάτων σε φούρνο ξήρανσης στους 103-105 °C.

Για τον προσδιορισμό του κάθε μετάλλου ξεχωριστά, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση με τρία πρότυπα διαλύματα με συγκεντρώσεις κοντά στην προβλεπόμενη συγκέντρωση του μετάλλου στο δείγμα.

2.5. Δοκιμές έκπλυσης

2.5.1. Δοκιμές έκπλυσης με απιονισμένο νερό κατά το πρότυπο EN 12457/1

Αρχικά αναφέρονται τα αντιδραστήρια και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των δοκιμών έκπλυσης και έπειτα η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

2.5.1.1. Αντιδραστήρια – Συσκευές

- * Πρότυπο διάλυμα Redox U (mV)=+250 ±5 (20 °C) (Metrohm)
- * Φιάλη αζώτου (N₂) καθαρότητας 5,0 N
- * Φιάλη συνθετικού αέρα, 80% N₂, 20% O₂
- * Φίλτρα μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0,45μm (Pall)
- * Roller mixer Stuart SRT9
- * Συσκευή φυγοκέντρωσης mLw T54
- * Συσκευή διήθησης υπό κενό
- * Φασματοφωτόμετρο HACH 2400DR για τον προσδιορισμό των θειικών και των ιόντων φθορίου
- * Οξυγονόμετρο Oxi315i WTW για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου (DO: Dissolved oxygen)
- * Συνδυασμένο ηλεκτρόδιο Pt ring electrode Metrohm για τον προσδιορισμό του Redox
- * Αγωγιμόμετρο SensoDirect Con 200 Lovibond για τον προσδιορισμό της αγωγιμότητας

2.5.1.2. Πειραματική διαδικασία

Η παραγωγή του εκπλύματος έγινε με τη διαδικασία του προτύπου EN 12457/1. Η δοκιμή αυτή αποσκοπεί στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων που είναι εύκολα ανταλλάξιμα.

Αρχικά, το δείγμα υφίσταται την ακόλουθη προεπεξεργασία: ήπια ξήρανση σε μέγιστη θερμοκρασία 40 °C για τουλάχιστον 48 h ώστε να καταστεί δυνατή η κοσκίνιση του δείγματος με κόσκινο 4 mm, όπως προτείνεται και στη μέθοδο. Έτσι, το ίζημα που θα έρθει σε επαφή με το υγρό θα έχει μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 4 mm. Σε καμία περίπτωση το ίζημα δεν θα πρέπει να είναι κονιορτοποιημένο.

Στη συνέχεια, έγινε ανάμειξη υγρού-ιζήματος με αναλογία υγρού και στερεών 2 L/kg ξηρό βάρος. Το υγρό που χρησιμοποιήθηκε για την έκπλυση είναι απιονισμένο νερό. Τα δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (high density polyethylene: HDPE) των 500 mL ώστε να ελαχιστοποιείται το υπερκείμενο κενό.

Το μείγμα (υγρό-στερεό) υφίσταται ανάμειξη για 24 h σε συσκευή roller-mixer το οποίο προκαλεί περιστροφή του κάθε δοχείου με ταχύτητα περίπου 30 rpm. Η συσκευή roller-mixer απεικονίζεται στην Εικόνα 2-5. Για την παραλαβή του εκπλύματος διαχωρίστηκε το υγρό από το στερεό, αρχικά, με φυγοκέντρηση και στη συνέχεια με διήθηση υπό κενό με φίλτρο μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0,45 μm.



Εικόνα 2-5 Πειραματική διάταξη δοκιμών έκπλυσης-συσκευή roller mixer

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο έκπλυμα αφορούσαν το pH, την αγωγιμότητα, τη συγκέντρωση ιόντων φθορίου, χλωρίου, θειικών και διαλυτών μετάλλων. Για την αποφυγή πιθανών παρεμβολών λόγω υψηλής συγκέντρωσης ιόντων της υδάτινης στήλης, μέρος του εκπλύματος (100-200 mL) διέρχεται από ρητίνη όπως και στην περίπτωση του θαλασσινού νερού. Στη συνέχεια, ο ποσοτικός προσδιορισμός των μετάλλων έγινε με ατομική απορρόφηση φούρνο γραφίτη εκτός από τον ψευδάργυρο όπου μετρήθηκε με φλόγα.

2.5.1.3. Υπολογισμοί

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων που εκλύεται στην υδάτινη στήλη χρειάζεται να προσδιοριστεί το ξηρό βάρος και η υγρασία του δείγματος στους 105 °C. Για αυτούς τους προσδιορισμούς εφαρμόστηκαν οι εξής τύποι:

$$DR = 100 * M_D / M_W \quad (2. 5.)$$

Όπου,

DR είναι το ποσοστό του περιεχόμενου ξηρού βάρους (%)

M_D είναι η μάζα του ξηρού δείγματος (kg)

M_W είναι η μάζα του υγρού δείγματος (kg)

Το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας (MC %) υπολογίστηκε από την εξής σχέση:

$$MC = 100 * (M_W - M_D) / M_D \quad (2. 6.)$$

Ο όγκος του εκχυλιστικού μέσου που εφαρμόζεται (L) υπολογίζεται από την εξής σχέση:

$$L = (2 - MC / 100) * M_D \quad (2. 7.)$$

Η ποσότητα του στοιχείου που εκπλένεται ανάγεται στο ξηρό βάρος του αρχικού δείγματος, και υπολογίζεται με τον εξής τύπο:

$$A = C * ((L / M_D) + (MC / 100)) \quad (2. 8.)$$

Όπου,

A είναι η συγκέντρωση του εκλυόμενου στοιχείου για αναλογία L/S=2 (mg/kg ξηρού βάρους),

C είναι η συγκέντρωση του στοιχείου στο έκπλυμα (mg/L),

L είναι ο όγκος του μέσου έκπλυσης που χρησιμοποιήθηκε (L).

2.5.2. Δοκιμή έκπλυσης με θαλασσινό νερό

Πραγματοποιήθηκε διεργασία παρόμοια με αυτή της μεθόδου που περιγράφεται στο πρότυπο EN 12457/1 όπου αντί για απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε θαλασσινό νερό. Στην προκειμένη περίπτωση εξετάζεται εάν το θαλασσινό νερό, εξαιτίας της διαφορετικής σύστασής του από το απιονισμένο νερό, προκαλεί περαιτέρω έκλυση των μετάλλων που είναι δεσμευμένα στο ίζημα, προς την υδάτινη στήλη. Η παρουσία των χλωριόντων Cl⁻ ενδέχεται να διευκολύνει την έκλυση και επανακινητοποίηση των μετάλλων, κυρίως των Cd και Zn, λόγω του σχηματισμού των αντίστοιχων ενώσεων των μετάλλων με τα χλωριόντα. Επιπλέον η μεγαλύτερη εκχυλισσιμότητα κάποιων μετάλλων μπορεί να οφείλεται σε αντιδράσεις

ιοντοανταλλαγής. Μέταλλα που είναι ασθενώς προσροφημένα σε θέσεις ανταλλαγής κατιόντων αντικαθίστανται από δισθενή ιόντα του θαλασσινού νερού που μπορούν εύκολα να τα εκτοπίσουν, όπως το Ca^{+2} . Η συγκέντρωση του ασβεστίου, αλλά και άλλων δισθενών κατιόντων, είναι σημαντική στο θαλασσινό νερό (Sahuquillo et al. 2003). Πρόκειται για μία δοκιμή έκλυσης που θα μπορούσε να εφαρμόζεται σε θαλάσσια ιζήματα ή σε ιζήματα για τα οποία εξετάζεται η απόρριψη τους στη θάλασσα.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων εφαρμόστηκε οξυγονωμένο, και στη δεύτερη σειρά αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό από τη θέση 29 του λιμένα Πειραιά. Η διεργασία που υφίσταται το ίζημα είναι η εξής:

Ξήρανση για 2-3 μέρες έως 40 °C έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η κοσκίνιση του δείγματος με κόσκινο 4 mm (3,354 mm) όπως προτείνεται στη μέθοδο. Ακολουθεί η προσθήκη νερού όπως περιγράφεται στη μέθοδο με αναλογία 2 L/kg. Η ανάδευση πραγματοποιείται για 24 h με συσκευή roller mixer. Στην συνέχεια, αφήνεται το μπουκάλι σε όρθια θέση για 30 min, ώστε να καθιζάνει το ίζημα, και ακολουθεί διαχωρισμός ιζήματος και νερού με φυγοκέντρηση.

Ο άμεσος προσδιορισμός μετάλλων σε θαλασσινό νερό αποφεύγεται εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης ιόντων που παρεμβάλλουν σε αυτή την ανάλυση. Παρακάτω περιγράφεται η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό μετάλλων σε θαλασσινό νερό.

2.5.3. Δοκιμή εκχύλισης με διάλυμα οξικού οξέος

Στην προκειμένη περίπτωση η δοκιμή TCLP εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό της κινητικότητας μη πτητικών συστατικών. Το εκχυλιστικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε αναφέρεται στη μέθοδο TCLP, Method 1311 (USEPA, 1992). Για την παρασκευή του, διαλύθηκαν 5,7 mL οξικού οξέος σε 500 mL απιονισμένου νερού και προστέθηκαν 64,3 mL 1 N NaOH. Στη συνέχεια το διάλυμα αραιώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι τελικό όγκο 1 L. Το pH του διαλύματος αναμένεται $4,93 \pm 0,05$. Η αναλογία που προτείνεται στη δοκιμή TCLP είναι 20 L/kg, για χρόνο ανάδευσης 18 ± 2 h.

2.5.4. Ποσοτικός προσδιορισμός μετάλλων σε θαλασσινό νερό

Ο απευθείας προσδιορισμός μετάλλων σε θαλασσινό νερό αποφεύγεται εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης ιόντων που παρεμβάλλουν σε αυτή την ανάλυση. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται ρητίνες που συγκρατούν τα προς μέτρηση μέταλλα, τα απομονώνουν και τα μέταλλα συλλέγονται σε πιο καθαρό διάλυμα. Για τον προσδιορισμό των μετάλλων στο θαλασσινό νερό χρησιμοποιήθηκε η ρητίνη Chelex 100 Resin, 200-400 mesh, σε μορφή νατρίου, (Bio-Rad Laboratories, Analytical grade) εξαιτίας της σημαντικής επιλεκτικότητάς της για τα δισθενή ιόντα έναντι των μονοσθενών (π.χ. Na, K, Cl). Η ρητίνη ιοντοανταλλαγής Chelex 100 είναι συμπολυμερές styrene divinylbenzene όπου περιέχει ιόντα iminodiacetate τα οποία δρουν ως συμπλοκοποιοί παράγοντες κατά τη δέσμευση πολυσθενών μεταλλικών ιόντων. Η διεργασία που ακολουθήθηκε στηρίχθηκε στις οδηγίες του εγχειριδίου της ρητίνης

(Bio-Rad Laboratories, 2000) και στη μέθοδο που περιγράφεται από τους (Riley and Taylor, 1968). Εφαρμόστηκε η μέθοδος των στηλών. Η προκατεργασία της ρητίνης στη στήλη έγινε με διάλυμα 2 N NaOH και η έκλουση των προσροφημένων μετάλλων με προσθήκη 50 mL 2 N HNO₃.

2.6. Μέτρηση τοξικότητας

Οι μετρήσεις της τοξικότητας πραγματοποιήθηκαν με βάση το luminescent bacteria test σε συσκευή τύπου Microtox, Lumistox 300 (Dr. Lange, Düsseldorf, Germany). Η μέτρηση της τοξικότητας βασίζεται στη μείωση της φωταύγειας των οργανισμών (*Vibrio fischeri*) που έρχονται απευθείας σε επαφή με την τοξική ουσία, σε ένα περιβάλλον αλατότητας 2% και θερμοκρασίας 15 °C για 25 min. Η τοξικότητα εκτιμάται με την τιμή GL που αντιστοιχεί στην αραιώση των δειγμάτων για αναχαίτιση 20%. Σύμφωνα με την έρευνα των Wang et al. (Wang et al., 2002) οι τιμές GL είναι εκείνες που δίνουν την εκτίμηση της τοξικότητας ενός δείγματος. Οι τιμές GL ταξινομούνται σε 3 κατηγορίες:

- GL < 10: πολύ χαμηλή ή καθόλου τοξικότητα,
- GL 10 - 100: μέτρια τοξικότητα,
- GL > 100: υψηλή τοξικότητα.

2.7. Μέτρηση ταχύτητας καθίζησης και προσδιορισμός κοκκομετρίας με στήλη καθίζησης

2.7.1. Πειραματική διαδικασία

Η στήλη καθίζησης έχει ύψος 1 m και διάμετρο 6,4 cm και απεικονίζεται στην Εικόνα 2-6. Αρχικά αναμιγνύεται μία ποσότητα ιζήματος βάρους 12,8 g με 3,215 L νερού και τοποθετούνται στη στήλη. Ανά χρονικά διαστήματα λαμβάνονται δείγματα ποσότητας περίπου 20 mL από μία οπή σε ύψος 75,5 cm από την κορυφή της στήλης, σημειώνεται ο χρόνος δειγματοληψίας, το νέο ύψος του υγρού και μετρώνται τα αιωρούμενα στερεά. Η πρώτη δειγματοληψία λαμβάνεται αμέσως μετά την είσοδο του υγρού στη στήλη και ακολουθούν οι επόμενες ανά τακτά χρονικά διαστήματα έως ότου παρατηρηθεί η καθίζηση μίας ικανοποιητικής ποσότητας δείγματος.

Για τον υπολογισμό της ταχύτητας καθίζησης θεωρείται καθίζηση κατηγορίας 1. Στην κατηγορία αυτή γίνεται η υπόθεση ότι τα σωματίδια κατά την καθίζησή τους δεν επιδρούν μεταξύ τους, οπότε πρόκειται για ομοιόμορφα σωματίδια με σταθερή ταχύτητα καθίζησης u_s . Ισχύει:

$$u_s = z/t \quad (2.9.)$$



Εικόνα 2-6 Στήλη καθίζησης ύψους 100 cm και διαμέτρου 6,4 cm

Στην πραγματικότητα, όμως, τα σωματίδια διαφέρουν μεταξύ τους σε μέγεθος και συνεπώς σε ταχύτητα καθίζησης. Όλα τα σωματίδια με ταχύτητα καθίζησης $\geq u_s$ θα κατακρατηθούν από τη στήλη. Έστω X_o το ποσοστό των σωματιδίων με ταχύτητες καθίζησης $< u_s$, (άρα είναι αυτό που αιωρείται), οπότε συγκρατείται το $(1-X_o)$ των σωματιδίων.

Από το διάγραμμα u_s - % σωματιδίων με ταχύτητα καθίζησης $\leq u_s$ προκύπτει η καμπύλη καθίζησης για κάθε ίζημα. Από την καμπύλη αυτή μπορεί να υπολογιστεί μέσω του τύπου του Stokes 2.10, η κατανομή των διαμέτρων των κόκκων.

$$Ws = \Delta g d^2 / 18\gamma \quad (2. 10.)$$

όπου:

$$\Delta = (\rho_s - \rho_w) / \rho_w \quad (2. 11.)$$

όπου,

ρ_s = η πυκνότητα του ιζήματος σε kg/m^3

ρ_w = η πυκνότητα του νερού σε kg/m^3 (1000 kg/m^3)

d = η ισοδύναμη διάμετρος του σωματιδίου σε m

γ = η κινηματική συνεκτικότητα του νερού σε m^2/s ($10\text{E}-6 \text{ m}^2/\text{s}$ σε απιονισμένο νερό στους $20 \text{ }^\circ\text{C}$)

g = η επιτάχυνση της βαρύτητας σε m/s^2 ($9,81 \text{ m/s}^2$)

2.8. Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων για την κλασματοποίηση μετάλλων στο ίζημα

Με τις δοκιμές κλασματοποίησης διαπιστώνεται ο τρόπος δέσμευσης των μετάλλων στα ιζήματα και η διαθεσιμότητά τους. Επιπλέον, γίνεται εκτίμηση των μεταβολών που πιθανόν να προκύψουν στην κινητικότητα των μετάλλων λόγω αλλαγών των περιβαλλοντικών συνθηκών, προσομοιάζοντας τις περιβαλλοντικές μεταβολές φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης. Περιβαλλοντικές αλλαγές που μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση της κινητικότητας των μετάλλων, μπορεί να οφείλονται σε όξυνση των ιζημάτων, σε μεταβολές του οξειδοαναγωγικού δυναμικού, της ιοντικής ισχύος της υδάτινης στήλης καθώς και σε αύξηση του διαλυτού οργανικού υλικού. Κατά την κλασματοποίηση τα μέταλλα κατανέμονται στα ακόλουθα κλάσματα: (α) σε ανταλλάξιμα μέταλλα, (β) σε μέταλλα δεσμευμένα σε ανθρακικά, (γ) σε μέταλλα δεσμευμένα σε οξείδια του μαγγανίου, (δ) σε μέταλλα δεσμευμένα σε οξείδια του σιδήρου, (ε) σε μέταλλα δεσμευμένα σε οργανικό υλικό και θειούχα και (στ) στο υπολειπόμενο.

Η κλασματοποίηση των μετάλλων στα προαναφερόμενα κλάσματα έλαβε χώρα με την εφαρμογή της τροποποιημένης μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων που αρχικά εφαρμόστηκε από τους Tessier et al. (Tessier et al., 1979) και τροποποιήθηκε από τους Belzile et al. (Belzile et al., 1989), υιοθετώντας τα εκχυλιστικά μέσα για τον διαχωρισμό των οξειδίων του μαγγανίου και των οξειδίων του σιδήρου όπως αναφέρονται από τον Chao (Chao, 1972). Στο 1^ο κλάσμα, επειδή είχε παρατηρηθεί μια μικρή διαλυτοποίηση των ανθρακικών (2-3%) με αποτέλεσμα να γίνεται υπερεκτίμηση του 1^{ου} κλάσματος (Tessier et al., 1979), η χρονική διάρκεια του 1^{ου} σταδίου μειώθηκε από 1 h σε 30 min όπως εφαρμόστηκε και από τους Rapin et al. (Rapin et al., 1986).

Τα κλάσματα που επιλέχθηκαν είναι αυτά που πιθανόν να επηρεαστούν από διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες (Tessier et al., 1979).

2.8.1. Χημικά και αντιδραστήρια

* Χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό ποιότητας υπερκάθαρου νερού, 18,2 MΩ cm⁻¹, (Easypure II, RF, Barnstead), για την παρασκευή των διαλυμάτων και κατά το πλύσιμο σκευών.

* Το HNO₃ 65% που χρησιμοποιήθηκε ήταν καθαρότητας suprapur grade κατάλληλα για ανάλυση ιχνοστοιχείων (Merck) ενώ το διάλυμα H₂O₂ ήταν καθαρότητας TraceSelectUltra grade για ανάλυση ιχνοστοιχείων (Fluka).

* Τα υπόλοιπα αντιδραστήρια δηλαδή, πυκνό διάλυμα οξικού οξέος (glacial acetic acid 99%, BDH, το MgCl₂ (Merck), το οξικό νάτριο, το NH₂OH.HCl και το οξικό αμμώνιο ήταν καθαρότητας Analytical Reagent Grade.

* Όλα τα διαλύματα βαθμονόμησης συγκεκριμένων συγκεντρώσεων των μετάλλων χαλκού, μολύβδου, ψευδαργύρου, νικελίου και χρωμίου, που παρασκευάστηκαν για τη βαθμονόμηση

του μηχανήματος, παρασκευάζονταν σε κάθε σειρά αναλύσεων με κατάλληλη αραιώση πιστοποιημένων διαλυμάτων συγκέντρωσης, 1000 mg/L, CertiPUR, της εταιρείας Merck ή της εταιρείας PerkinElmer.

2.8.2. Εξοπλισμός

* Όλα τα σκεύη προτού χρησιμοποιηθούν είχαν παραμείνει για τουλάχιστον 1 μέρα σε HNO₃ 10% (v/v) και ύστερα ξεπλύθηκαν αρκετές φορές με απιονισμένο νερό.

* Τα δείγματα προς εκχύλιση τοποθετήθηκαν απευθείας στα φιαλίδια φυγοκέντρησης από Pyrex όπου μέσα εκεί το δείγμα ζυγίστηκε με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων, ώστε να μειωθεί η απώλεια δείγματος λόγω μεταφορά από φιαλίδια σε φιαλίδιο. Οι εκχυλίσεις των δειγμάτων στα πρώτα 3 στάδια πραγματοποιήθηκαν με ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα.

* Η ανάδευση των δειγμάτων έγινε με μαγνητικούς αναδευτήρες MST mini, του οίκου IKA.

* Η θέρμανση των δειγμάτων στο 4^ο και 5^ο στάδιο εκχύλισης πραγματοποιήθηκε σε συσκευή χώνευσης – Digestion Unit, DK 6, του οίκου Velp Scientifica και με τακτική ανάδευση των δειγμάτων με μαγνητικό αναδευτήρα.

* Ο διαχωρισμός των στερεών από το υγρό κλάσμα, και η παραλαβή του εκχυλίσματος μετά το τέλος κάθε σταδίου εκχύλισης, έγινε με φυγοκέντρηση των δειγμάτων με φυγόκεντρο mLw T54.

* Ο ποσοτικός προσδιορισμός των μετάλλων -Cu, Zn, Pb, Cr, Ni- έγινε με τη συσκευή ατομικής απορρόφησης με φλόγα αέρα-ασετυλίνη Perkin Elmer AA Analyst 100 Atomic Absorption Spectrometer, όπως αναφέρθηκε και στον προσδιορισμό των ολικών μετάλλων.

2.8.3. Προκατεργασία δείγματος για την κλασματοποίηση μετάλλων

Ένα θέμα που προέκυψε, εξαιτίας των διαφορετικών εφαρμογών από διάφορους ερευνητές αφορούσε το δείγμα, εάν δηλαδή κατά την κλασματοποίηση των μετάλλων χρησιμοποιείται ξηρό ή υγρό δείγμα.

Είναι δυνατόν κατά την προκατεργασία του δείγματος να λάβουν χώρα χημικές μεταβολές και αλλαγές. Η ανακατανομή των μετάλλων διαφοροποιείται ανάλογα με τη μέθοδο ξήρανσης, τη θερμοκρασία και τη χρονική διάρκεια απομάκρυνσης υγρασίας.

Και βιβλιογραφικά (Tack and Verloo, 1996, Bordas and Bourg, 1998, Davidson et al., 1999, Baeyens et al., 2003) αλλά και σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή διαπιστώθηκε ότι η θέρμανση επηρεάζει την αρχική κατανομή και κλασματοποίηση των μετάλλων στις διάφορες γεωχημικές φάσεις, γι' αυτό επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί υγρό δείγμα, όπως εφαρμόζουν αρκετοί ερευνητές (Roulier et al., 2010, Piou et al., 2009), κυρίως κατά την κλασματοποίηση ανοξικών ιζημάτων.

2.8.4. Περιγραφή εφαρμοζόμενης μεθόδου

Περίπου 2-3 g υγρού ιζήματος ζυγισμένα με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, υποβάλλονται στις παρακάτω διαδοχικές εκχυλίσεις. Η ανάδευση με τον μαγνητικό αναδευτήρα γίνεται με τέτοια ταχύτητα ώστε το ίζημα να διατηρείται και να βρίσκεται συνεχώς σε αιώρηση, όπως προτείνεται και από τους Quevauviller et al. (Quevauviller et al., 1997).

1) Για τα ανταλλάξιμα μέταλλα: Το ίζημα εκχυλίζεται με 24 mL 1 M $MgCl_2$ σε pH 7,0 με ανάδευση για 30 min.

2) Για τα μέταλλα δεσμευμένα σε ανθρακικά: Το υπόλοιπο από το στάδιο 1, εκχυλίζεται για 5 h με 24 mL 1 M οξικού νατρίου ρυθμίζοντας το pH σε τιμή 5,0 με οξικό οξύ. Το pH του αιωρήματος μετράται μετά από 2 h ανάδευσης και εάν η τιμή είναι μεγαλύτερη από 6,0, τότε διορθώνεται με προσθήκη οξικού οξέος.

3) Για τα μέταλλα δεσμευμένα σε οξειδία μαγγανίου: Το υπόλοιπο από το στάδιο 2, εκχυλίζεται με 24 mL 0,1 M $NH_2OH.HCl$ σε 0,1 M HNO_3 για 30 min υπό συνεχή ανάδευση.

4) Για τα μέταλλα δεσμευμένα σε οξειδία σιδήρου: Το υπόλοιπο από το στάδιο 3, εκχυλίζεται με 24 mL 0,04 M $NH_2OH.HCl$ σε 25% οξικό οξύ, για 6 h στους 96 °C σε συσκευή χώνευσης με περιστασιακή ανάδευση. Κατά τη χώνευση, το υπερκείμενο υγρό αρχίζει να χρωματίζεται πορτοκαλοκανελί μετά από 3-4 h χώνευσης. Επειδή αρκετή ποσότητα του εκχυλιστικού μέσου είχε εξατμιστεί, κρίθηκε απαραίτητο να προστεθούν επιπλέον 10 mL ώστε ο τελικός όγκος να ήταν περίπου 24 mL.

5) Για τα μέταλλα δεσμευμένα σε οργανικό υλικό και σουλφίδια: Το υπόλοιπο από το στάδιο 4, εκχυλίζεται με προσθήκη 9 mL 0,02 M HNO_3 και προσθήκη 10 mL 30% H_2O_2 ρυθμισμένο με HNO_3 σε pH<2 για 2 h στους 85 °C σε συσκευή χώνευσης με περιστασιακή ανάδευση. Ακολουθεί προσθήκη 10 mL 30% H_2O_2 ρυθμισμένο σε pH<2 με HNO_3 και θέρμανση στους 85 °C για 3 h με περιστασιακή ανάδευση. Η προσθήκη του H_2O_2 γίνεται τμηματικά και όχι ολόκληρη στην αρχή του σταδίου, διότι όταν εφαρμόστηκε όλη στην αρχή του σταδίου, παρατηρήθηκε πολύ έντονος αφρισμός, με σημαντική απώλεια δείγματος, μετά από περίπου 30 min προσθήκης και θέρμανσής του στους 85 °C. Έντονος αφρισμός παρατηρήθηκε σχεδόν σε όλα τα δείγματα εκτός του δείγματος από τον Θερμαϊκό Κόλπο. Ο αφρισμός αποτέλεσε ένδειξη διαλυτοποίησης του οργανικού υλικού. Θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί η διαλυτοποίηση του οργανικού υλικού όταν ενώ έχει σταματήσει ο αφρισμός, προστεθούν επιπλέον 1-2 mL H_2O_2 και δεν δημιουργούνται φυσαλίδες από το παραγόμενο CO_2 (διοξείδιο του άνθρακα). Αφού κρυώσει, γίνεται προσθήκη 15 mL 3,2 M οξικού αμμωνίου σε 20% HNO_3 και ακολουθεί συνεχή ανάδευση για 30 min σε θερμοκρασία δωματίου. Η προσθήκη του οξικού αμμωνίου έχει σχεδιαστεί για να εμποδίζει την προσρόφηση των εκχυλισμένων μετάλλων στο οξειδωμένο ίζημα.

Μεταξύ των εκχυλίσεων, πραγματοποιείται φυγοκέντρηση στις 4000 rpm για 30 min ώστε να καταστεί δυνατός ο διαχωρισμός του στερεού από το υγρό και η παραλαβή του εν λόγω κάθε φορά εκχυλίσματος. Το υπερκείμενο υγρό απομακρύνεται με γυάλινη πιπέττα και

φιλτράρεται σε διάταξη διήθησης υπό κενό με φίλτρο μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0,45 μm (Pall). Το υπερκείμενο υγρό από τις δύο πρώτες εκχυλίσσεις πριν την αποθήκευσή του υφίσταται οξυνισμό με πυκνό HNO₃ μέχρι τελικής τιμής pH μικρότερης από 2.

2.8.5. Βαθμονόμηση

Για την ποσοτικοποίηση κάθε στοιχείου κατασκευάστηκε καμπύλη αναφοράς από τουλάχιστον τρία πρότυπα διαλύματα με συγκεντρώσεις εντός της γραμμικής περιοχής της συγκέντρωσης του μετάλλου και του κάθε στοιχείου. Τα πρότυπα διαλύματα σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις παρασκευάστηκαν με αραιώση πιστοποιημένου διαλύματος συνήθως συγκέντρωσης 1000 mg/L για κάθε μέταλλο, χρησιμοποιώντας διαλύτη που να ταυτίζεται με τα προς προσδιορισμό δείγματα ώστε να υπάρχει αντιστοιχία μεταξύ του διαλύτη του δείγματος και του διαλύτη του πρότυπου διαλύματος (Quevauviller et al., 1993). Έτσι, τα διαλύματα βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας σε κάθε σειρά μετρήσεων ως διαλύτη, το εκχυλιστικό μέσο που εφαρμόστηκε σε κάθε στάδιο εκχύλισης.

2.8.6. Επαλήθευση μεθόδου

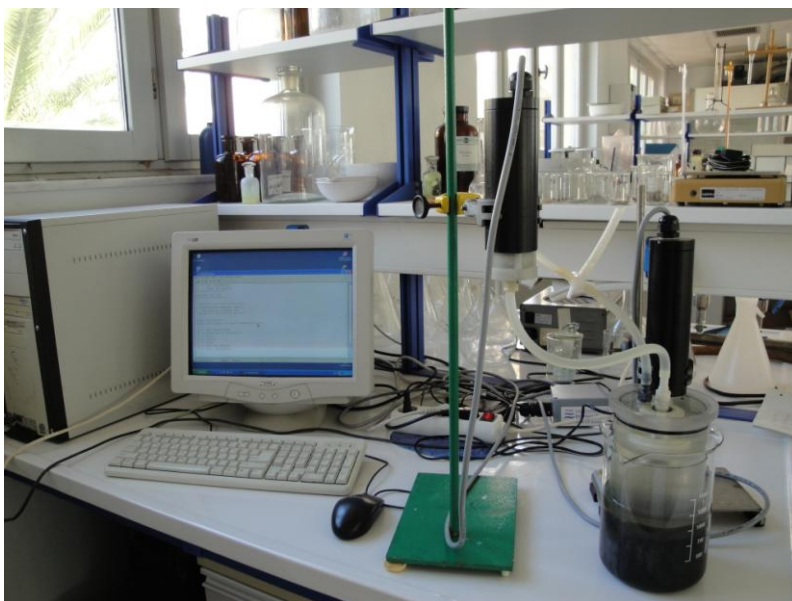
Η ακρίβεια της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων θα μπορούσε να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας κατάλληλο πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (CRMs: certified reference materials). Στη περίπτωση της μεθόδου του Tessier, δεν υπάρχει πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (CRMs), οπότε ο έλεγχος ποιότητας των αναλύσεων πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας την τροποποιημένη μέθοδο Tessier (ακριβώς όπως εφαρμόζεται στα δείγματα) στο πιστοποιημένο υλικό αναφοράς BCR CRM 701. Το CRM 701 έχει πιστοποιηθεί βάσει του πρωτόκολλου BCR, οπότε έχει υποβληθεί σε διαφορετική διαδικασία κλαματοποίησης, υπό διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης και με διαφορετικά εκχυλιστικά μέσα και αναλογίες. Έτσι, στην προκειμένη περίπτωση αυτό που συγκρίνεται είναι το άθροισμα της συγκέντρωσης του μετάλλου που εκχυλίζεται στα 5 κλάσματα βάσει Tessier, με το άθροισμα των συγκεντρώσεων του αντίστοιχου μετάλλου του υλικού αναφοράς που εκχυλίζεται στα 3 κλάσματα βάσει της μεθόδου BCR. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στους πίνακες από 3-13 έως 3-15.

2.9. Συσκευή Microcosm

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα χρησιμοποιώντας τη συσκευή Microcosm με διάμετρο θαλάμου 10 cm που απεικονίζεται στην Εικόνα 2-7.

Στην αρχή της κάθε σειράς πειραμάτων βυθίζεται ο θάλαμος στο ίζημα σε απόσταση 7 cm από τον δίσκο ανάδευσης. Έπειτα, γεμίζεται πλήρως με απιονισμένο ή θαλασσινό νερό, ανάλογα με το πείραμα που διεξάγεται, πραγματοποιώντας κατάλληλη εξαέρωση του συστήματος. Κατά την πλήρωση της συσκευής με νερό δημιουργείται θόλωμα της υπερκείμενης υδάτινης στήλης λόγω μερικής ανάμειξής του με το ίζημα κατά την προσθήκη του νερού στη συσκευή. Επομένως πριν από την έναρξη οποιουδήποτε πειράματος, η

υπερκείμενη στήλη παραμένει σε ακινησία, το πολύ για 20 h μέχρις ότου διαυγαστεί. Μετά τη διαύγαση του νερού, η συσκευή τίθεται σε λειτουργία για την πρώτη ταχύτητα που επιλέγεται να εφαρμοστεί. Αμέσως μετά το τέλος της ανάδευσης στην επιλεγμένη ταχύτητα, ανάλογα με το πείραμα και τις αναλύσεις που πρόκειται να ακολουθήσουν είτε συλλέγεται ολόκληρος ή μέρος του όγκου του νερού που προστέθηκε και χρησιμοποιώντας το ίδιο ίζημα ή ανανεώνοντάς το, πληρώνεται η συσκευή με νερό όπως και πριν.



Εικόνα 2-7 Βαθμονομημένη συσκευή Microcosm Gust για τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης

Στα πλαίσια των πειραμάτων με τη συσκευή Microcosm έλαβε χώρα ο προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων μετάλλων καθώς και η παρασκευή εμπλουτισμένου ιζήματος με μέταλλα, όπου και περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

2.9.1. Ποσοτικός προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων μετάλλων

Για τον προσδιορισμό των αιωρούμενων στερεών στην υπερκείμενη φάση χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα διήθησης GF/C 934-AH (Whatman).

Για τον προσδιορισμό των μετάλλων στα αιωρούμενα σωματίδια, 100 mL δείγματος της υπερκείμενης υδάτινης στήλης της συσκευής Microcosm, υφίστανται χώνευση αρχικά με 5 mL π.ΗΝΟ₃ (με ήπιο βρασμό) όπως περιγράφεται σε σχετική μέθοδο στο 'Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater' (Greenberg et al., 1992). Εάν η χώνευση δεν είχε ολοκληρωθεί, γινόταν προσθήκη επιπλέον ποσότητας π.ΗΝΟ₃. Το χωνεμένο δείγμα αραιώνεται στα 100 mL με απιονισμένο νερό και φιλτράρεται με φίλτρο με μέγεθος πόρων

0,45 μm (Pall) ώστε να αποφευχθούν προβλήματα όπως φράξιμο του νεφελοποιητή κατά την τεχνική με φλόγα ή του δειγματολήπτη κατά την τεχνική με φούρνο γραφίτη, από αιωρούμενα σωματίδια στο διάλυμα.

2.9.2. Παρασκευή ιζήματος εμπλουτισμένο με μέταλλα

Το εμπλουτισμένο με μέταλλα ίζημα παρασκευάστηκε ως εξής:

2 kg ιζήματος από τη θέση δειγματοληψίας 17 αναμειγνύονται με 500 mL διαλύματος απιονισμένου νερού με συγκέντρωση μετάλλων: 100 mg/L Cu, 100 mg/L Zn, 100 mg/L Pb. Επειδή ο Cu, ο Zn και ο Pb προέρχονται από πιστοποιημένο διάλυμα συγκέντρωσης 2000 mg/L σε 0,2% HNO₃, είναι απαραίτητη η διόρθωση του pH του διαλύματος που θα αναμειχθεί με το ίζημα.

Η αύξηση του pH, από 2,5 σε 7,5 πραγματοποιήθηκε με προσθήκη στο διάλυμα σταγόνα-σταγόνα διαλύματος 5,0 N NaOH.

Μετά τη διόρθωση του pH του διαλύματος, ακολουθεί η ανάμειξή του με το ίζημα. Το ίζημα αναδεύεται τακτικά και αφήνεται να ισορροπήσει για δύο μήνες πριν τη χρήση του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

3.1. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιζημάτων

Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ιζημάτων και ο προσδιορισμός της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων πραγματοποιήθηκαν ώστε να γίνει μια αρχική εκτίμηση των επιπέδων ρύπανσης στα ιζήματα.

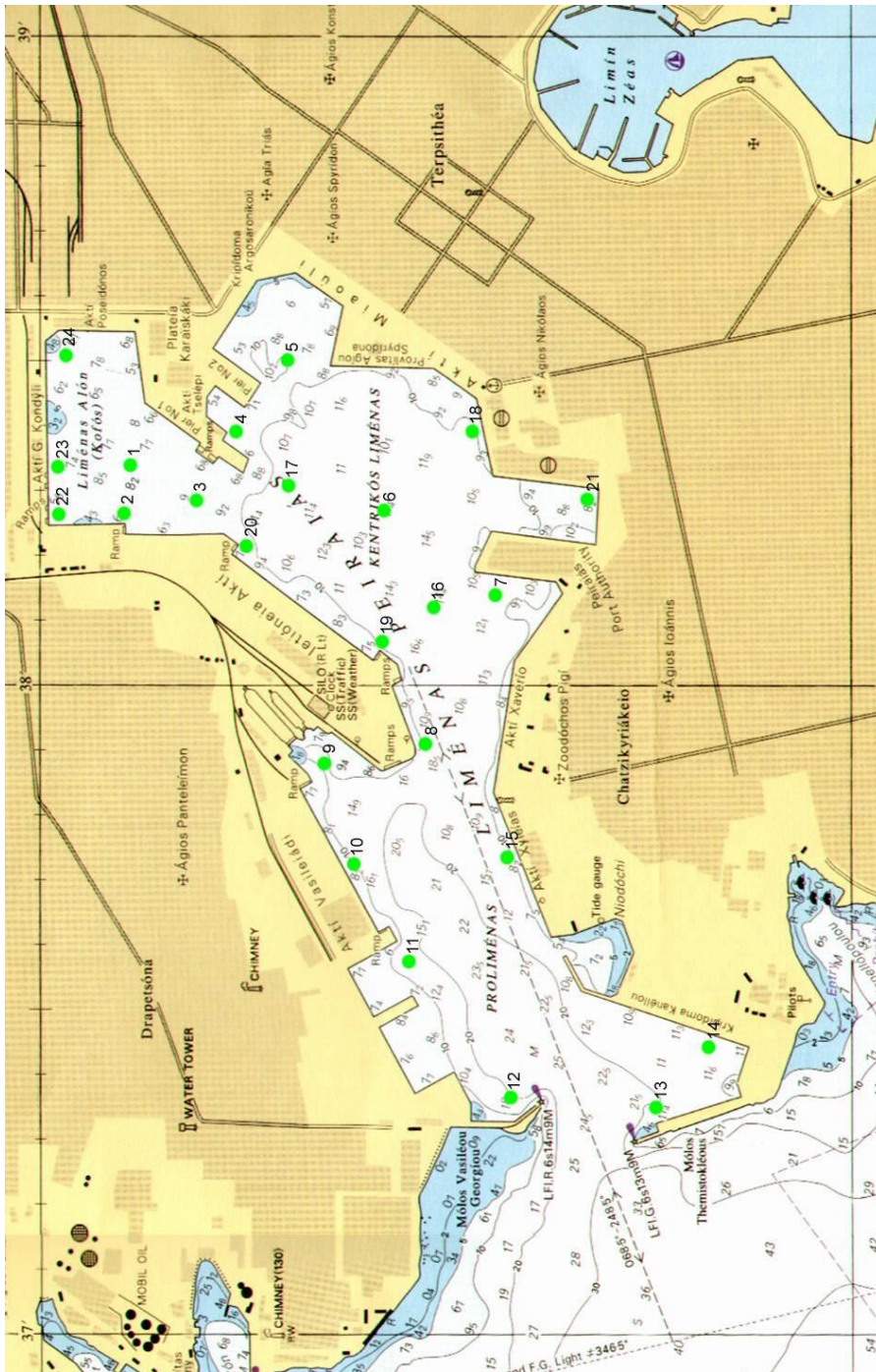
3.1.1. Θέσεις δειγματοληψίας

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν κυρίως από τον λιμένα του Πειραιά. Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται κατά χρονολογική σειρά η περιοχή, τα σημεία από όπου ελήφθησαν τα δείγματα καθώς και η ημερομηνία δειγματοληψίας.

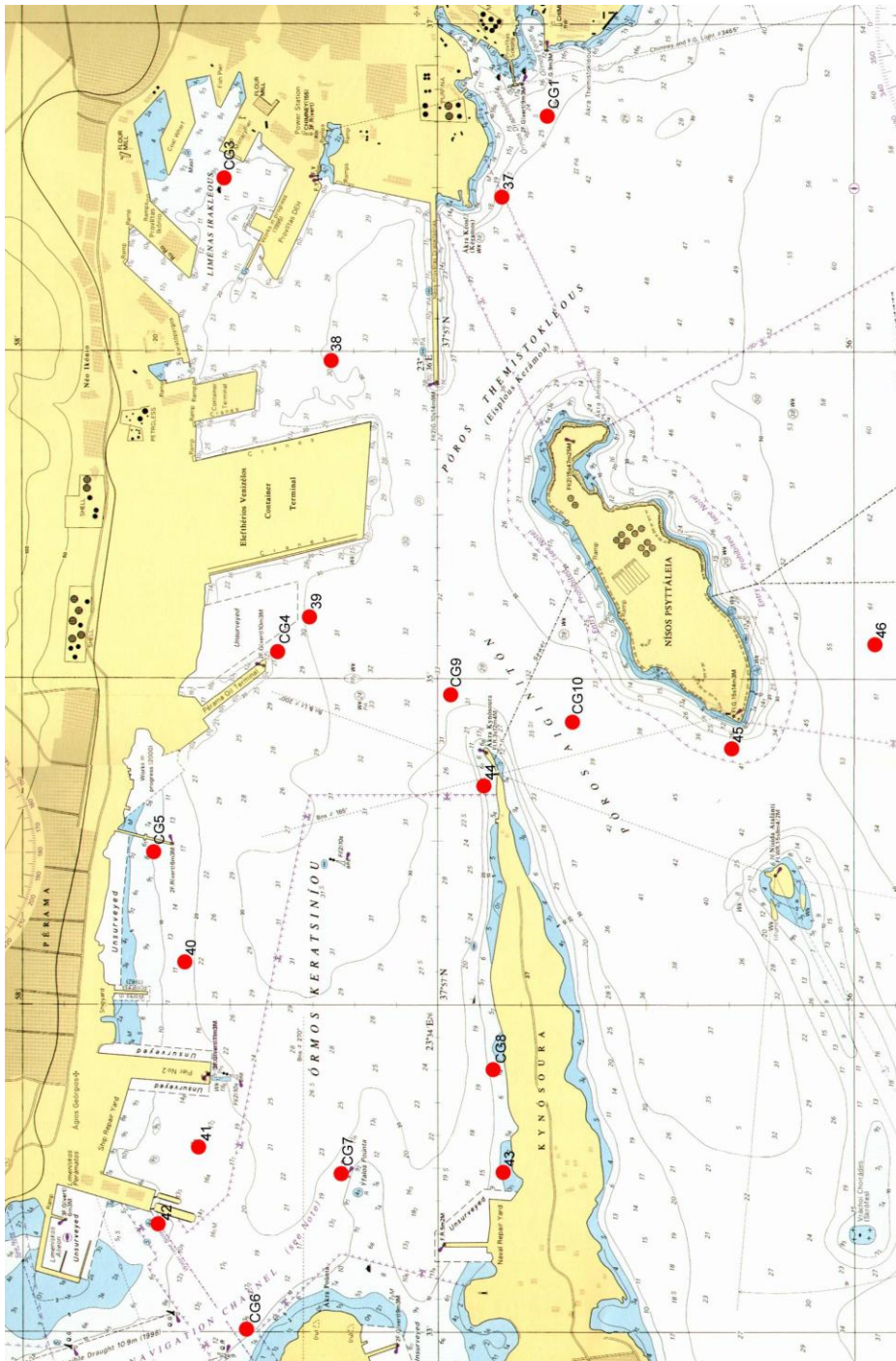
Πίνακας 3-1 Συνοπτική αναφορά των θέσεων δειγματοληψίας

Περιοχή Δειγματοληψίας	Σημεία	Ημερομηνία δειγματοληψίας
Επιβατικός και εμπορικός λιμένας Πειραιά (1 ^η δειγματοληψία)	24, 17, 5, 10, 13, 45, 50	27/04/2006
Λιμένας Πειραιά (2 ^η δειγματοληψία)	24, 22, 17, 7	22/06/2006
Επιβατικός και εμπορικός λιμένας Πειραιά (3 ^η δειγματοληψία)	17, 24, 10, 13, 30, 27, 31	25/04/2007
Θερμαϊκός Κόλπος	A1, A2, B1, B2	30/11/2007 (παραλαβή)
Επιβατικός λιμένας Πειραιά (4 ^η δειγματοληψία)	1, 9, 10, 17, 23, 24	05/12/2007
Περιοχής Κοιλιάδα- Κρανίδι	Δ1, Δ2, Δ3	05/07/2009
Επιβατικός λιμένας Πειραιά (5 ^η δειγματοληψία)	3,18, 22, 24	05/11/2010

Η περιοχή από την οποία προέρχονται τα σημεία δειγματοληψίας απεικονίζεται στους παρακάτω χάρτες:



Σχήμα 3-1 Χάρτης επιβατικού λιμένα Πειραιά



Σχήμα 3-2 Χάρτης εξωτερικού λιμένα Πειραιά

Στους παρακάτω πίνακες αναφέρονται ανά χρονολογική σειρά δειγματοληψίας, για τα περισσότερα δείγματα το βάθος, οι συντεταγμένες των σημείων δειγματοληψίας καθώς και παρατηρήσεις σχετικά με την εμφάνιση του ληφθέντος δείγματος.

Πίνακας 3-2 Θέσεις δειγματοληψίας λιμένα Πειραιά (22/6/2006)

Θέση	Βάθος m	Συντεταγμένες N	Συντεταγμένες E	Δείγμα	Παρατηρήσεις
24	6,3	37.94860	23.64151	Ναι	Μαύρο, ομοιογενές, υδαρές, με οσμή
22	9,2	37.94870	23.63740	Ναι	Μαύρο, ομοιογενές, πιο χονδρόκοκκο
3	10,0	37.94625	23.63765	Όχι	Χαλίκια, καθαρό
17	10,0	37.94434	23.63798	Ναι	Αμμώδες υλικό, πολύ καθαρότερο επιφανειακά, οξειδωμένο
5	9,0	37.94429	23.64078	Όχι	Η δειγματοληψία επαναλήφθηκε 3 φορές-σκληρή άργιλος
5(α)	9,0	37.94402	23.64129	Όχι	Καθαρό χαλίκι
6	9,0	37.94208	23.63815	Όχι	Καθαρό χαλίκι και άμμος
6(α)	9,0	37.93939	23.63765	Όχι	Καθαρό χαλίκι και άμμος
7	10,0	37.94235	23.63431	Ναι	Μαύροι σβόλοι, όστρακα, μύδια, χωρίς οσμή, πηχτό

Μεταξύ της 1^{ης} και 2^{ης} δειγματοληψίας παρατηρήθηκαν διαφορές στα χαρακτηριστικά των ιζημάτων με πιο χαρακτηριστική αυτήν της δειγματοληψίας από τη θέση 5. Στη θέση αυτή κατά τη δεύτερη δειγματοληψία δεν κατέστη δυνατόν να ληφθεί δείγμα αφού ο πυθμένας ήταν καθαρός, σκληρή άργιλος λευκού χρώματος. Έτσι χρησιμοποιήθηκε το δείγμα που είχε ληφθεί από τη θέση αυτή κατά την πρώτη δειγματοληψία.

Πίνακας 3-3 Θέσεις δειγματοληψίας λιμένα Πειραιά (25/4/2007)

Θέση	Εκτιμώμενο βάθος m	Δείγμα	Παρατηρήσεις
17	11,6	Ναι	Κυρίως λεπτόκοκκο με λίγο χαλίκι, λίγο υλός, γκρίζα απόχρωση
24	7,8	Ναι	Αρκετές πέτρες-δυσχέραιναν τη δειγματοληψία με αποτέλεσμα την παραλαβή μικρής ποσότητας δείγματος. Λεπτόκοκκο σαν αλοιφή, μαύρο και έντονη οσμή
19	-	Όχι	Όχι δείγμα ιζήματος, μόνο ελάχιστες πέτρες

16	-	Όχι	Όχι δείγμα ιζήματος, μόνο όστρακα
10	21,4	Ναι	Λεπτόκοκκο με καφέ χρώμα. Υπήρχαν οργανισμοί-Πολύ λεπτά κόκκινα σκουλήκια
13	18,2	Ναι	Λίγο περισσότερο χονδρόκοκκο σε σχέση με τα άλλα ιζήματα και πολλές ίνες. Καφέ χρώμα με κηλίδες στο νερό (πιθανόν από πετρελαιοειδή)
30	10,8	Ναι	Επιφανειακά καφέ οξειδωμένο μικρού πάχους στρώμα. Κάτω από το οξειδωμένο στρώμα, το στρώμα έχει γκρίζα σκούρα απόχρωση. Λεπτόκοκκο υλικό
27	27,1	Ναι	Άνω στρώμα: ανοικτό καφέ λεπτόκοκκο στρώμα. Το υποκείμενο στρώμα αποτελείται από λεπτό χαλικάκι. Πραγματοποιούνται έργα επιχωματώσεων με αποτέλεσμα την ανανέωση του ιζήματος στον πυθμένα
29	32	Όχι	Πολύ μεγάλο το βάθος για δειγματοληψία. Μόνο θαλασσινό νερό
31	21,2	Ναι	Άνω στρώμα: Καφέ σαν χρώμα ενώ το από κάτω στρώμα πιο σκούρο καφέ. Ινώδες. Είχε τρύπες οπότε φαίνεται ότι υπάρχει ζωή.

Πίνακας 3-4 Θέσεις δειγματοληψίας από Θερμαϊκό Κόλπο (30/11/2007)

Θέση	Παρατηρήσεις
A1	Επιφανειακά οξειδωμένο με καφέ απόχρωση, κάτω στρώμα σκούρο καφέ. Λεπτόκοκκο υλικό
A2	Καφέ χρώμα. Λεπτόκοκκο υλικό
B1	Ομοιογενές με μαύρο χρώμα. Λεπτόκοκκο σαν ιλύς
B2	Λεπτόκοκκο σαν ιλύς. Άνω στρώμα: καφέ χρώμα, το υποκείμενο στρώμα: πολύ σκούρο γκρι, σαν μαύρο
Γ1	Χαλίκι κυρίως καφέ χρώματος
Γ2	Χαλίκι κυρίως γκρίζο ανοικτό
Γ3	Χαλίκι καφέ και σκούρο γκρίζο
Γ4	Ανομοιογενές. Κυρίως μεγάλες πέτρες γκρίζα απόχρωση

Πίνακας 3-5 Θέσεις δειγματοληψίας λιμένα Πειραιά (05/12/2007)

Θέση	Δείγμα	Παρατηρήσεις
1	Ναι	Πολύ ανομοιογενές. Πέτρες, χαλικώδες. Χαρακτηρίστηκε άργιλος
9	Ναι	Αρκετά αμμώδες
10	Ναι	Ανομοιογενές, αμμώδες με ψιλό χαλίκι και βοτσαλάκια, με καφέ-γκρι απόχρωση
17	Ναι	Λεπτόκοκκο. Μαύρο με γκρίζα απόχρωση, αρκετά ομοιόμορφο χωρίς οσμή
23	Ναι	Λεπτόκοκκο, πολύ συνεκτικό. Μαύρο με οσμή πετρελαίου
24	Ναι	Μαύρο, λεπτόκοκκο, ιλύς, ομοιογενές, με οσμή χαλασμένου αυγού

Πίνακας 3-6 Θέσεις δειγματοληψίας λιμένα Πειραιά (5/11/2010)

Θέση	Εκτιμώμενο βάθος m	Συντεταγμένες N	Συντεταγμένες E	Δείγμα	Παρατηρήσεις
3	9	37.56393	28.38288	Ναι	Επιφανειακά οξειδωμένο. Γκρίζα απόχρωση, λεπτόκοκκο αλλά και με μερικές πέτρες
18	8	37.5639	23.3839	Ναι	Επιφανειακά οξειδωμένο. Μαύρο με ελαφρώς γκρίζα απόχρωση, λεπτόκοκκο
22		37.94625	23.63765	Ναι	Επιφανειακά είχε χονδρόκοκκο υλικό. Κάτω από αυτό το στρώμα ήταν μαύρο, λεπτόκοκκο ομοιογενές, με οσμή
24α		37.5681	23.8849	Όχι	Σκληρός πυθμένας
24	7	37.56899	23.38497	Ναι	Μαύρο, λεπτόκοκκο, ομοιογενές, με οσμή

3.2. Αποτελέσματα φυσικοχημικού χαρακτηρισμού ιζημάτων

Στόχος των πειραμάτων αυτών είναι ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ιζημάτων και η εκτίμηση των επιπέδων ρύπανσης από μέταλλα στα υπό εξέταση δείγματα. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ιζημάτων περιλαμβάνει τη μέτρηση φυσικών χαρακτηριστικών (υγρασία, ποσοστό οργανικού υλικού ή εξαερώσιμου κλάσματος) και της συγκέντρωσης των ολικών μετάλλων. Οι συγκεντρώσεις των ολικών μετάλλων χρησιμοποιούνται για έναν αρχικό χαρακτηρισμό της ρύπανσης των ιζημάτων και συγκρίνονται με τα όρια που εμφανίζονται στον πίνακα 4-6 για μια αρχική εκτίμηση της επικινδυνότητας. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες ανά δειγματοληψία.

3.2.1. Φυσικά χαρακτηριστικά

Στους πίνακες 3-7(α) και 3-7(β) που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τιμές του pH, της συγκέντρωσης των ολικών στερεών και της υγρασίας των δειγμάτων. Η υγρασία δίνεται ως ποσοστό επί του ολικού βάρους του δείγματος. Παρουσιάζεται επίσης το ποσοστό επί της εκατό των εξαερώσιμων (οργανικών) στερεών (VS) του δείγματος στην ολική περιεκτικότητα στερεών. Επιπλέον, σε τέσσερα δείγματα πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση.

Πίνακας 3-7(α) Αποτελέσματα pH, συγκέντρωσης ολικών στερεών, εξαερώσιμων στερεών και υγρασίας

Δείγμα	pH	Ολικά στερεά (g ξηρού βάρους/g δείγματος)	Εξαερώσιμα στερεά (g VS/g δείγματος)	Εξαερώσιμα στερεά (% VS/DS)	Υγρασία (g H ₂ O/g δείγματος)
Δειγματοληψία Πειραιάς 27/4/2006					
50	7,83	0,6715	0,0184	2,7	0,3285
45	7,63	0,5602	0,0391	7,0	0,4398
17	7,30	0,6691	0,0636	9,5	0,3309
13	7,60	0,6140	0,0188	3,1	0,3860
10	7,47	0,5244	0,0436	8,3	0,4756
5	7,57	0,5830	0,0409	7,0	0,4170
24	7,70	0,5451	0,0488	9,0	0,4549
Δειγματοληψία Πειραιάς 25/4/2007					
17	7,93	0,6086	0,0291	4,8	0,3914
24	7,85	0,5821	0,0594	10,2	0,4179
10	7,82	0,5292	0,0611	11,6	0,4708
13	7,91	0,6295	0,0577	9,2	0,3705
30	8,00	0,5934	0,0519	8,7	0,4066
27	8,12	0,5623	0,0414	7,4	0,4377
31	7,84	0,5697	0,0400	7,0	0,4303
Δειγματοληψία Πειραιάς 5/12/2007					
1	7,83	0,6746	0,0149	2,2	0,3254
9	7,64	0,5853	0,0397	6,8	0,4147
10	7,87	0,6629	0,1020	15,4	0,3371
17	7,77	0,5266	0,0589	11,2	0,4734

23	7,82	0,5929	0,0468	7,9	0,4071
24	7,98	0,4509	0,0428	9,5	0,5491
Δειγματοληψία Πειραιάς 5/11/2010					
3	8,24	0,5288	0,0494	9,4	0,4712
18	8,12	0,4500	0,0523	11,6	0,5500
22	8,18	0,5606	0,0409	7,3	0,4374
24	8,11	0,4746	0,0440	9,3	0,5254
Δειγματοληψία Θερμαϊκός Κόλπος (παραλαβή) 25/4/2007					
A1	7,97	0,5379	0,0431	8,0	0,4621
A2	7,81	0,5175	0,0255	4,9	0,4825
B1	7,47	0,4597	0,0387	8,4	0,5403
B2	7,75	0,5038	0,0341	6,8	0,4962
Δειγματοληψία Κρανίδι					
Δ1	8,45	0,7457	0,0363	4,9	0,2543
Δ2	8,40	0,7523	0,0328	4,4	0,2477
Δ3	8,30	0,7068	0,0257	3,6	0,2932

Πίνακας 3-7(β) Αποτελέσματα pH, συγκέντρωσης ολικών στερεών, εξαερώσιμων στερεών, υγρασίας και κοκκομετρίας

Δείγμα	pH	Ολικά στερεά (g/g δείγματος)	Εξαερώσιμα στερεά (g VS/g δείγματος)	Εξαερώσιμα στερεά (% VS/DS)	Υγρασία (g H ₂ O/g δείγματος)	Ποσοστό χονδρόκοκκου (%)	Ποσοστό λεπτόκοκκου (%)
Δειγματοληψία Πειραιάς 22/6/2006							
24	7,38	0,5101	0,0614	12,0	0,4899	19	81
22	-	0,5747	0,0422	7,3	0,4253	54	46
17	-	0,5812	0,0469	8,1	0,4188	62	38
7	7,43	0,5596	0,0932	16,7	0,4404	27	73

3.2.2. Συζήτηση

1. Όλα τα ιζήματα από όλες τις θέσεις δειγματοληψίας από τον λιμένα του Πειραιά αλλά και από τον Θερμαϊκό κόλπο και την περιοχή Κρανιδίου είναι αλκαλικά με χαμηλότερη μετρηθείσα τιμή του pH, 7,30. Η σημασία του pH και της ρυθμιστικής ικανότητας των ιζημάτων έχει αναπτυχθεί στο Κεφάλαιο 1.

2. Η υγρασία των δειγμάτων κατά τη πρώτη δειγματοληψία κυμάνθηκε από 33-48%, κατά τη δεύτερη από 42-49%, στην τρίτη από 37-47% στην τέταρτη από 33-55%, στην πέμπτη 44-55%, στα δείγματα από τον Θερμαϊκό από 46-54%, και στα δείγματα από Κρανίδι από 25-29%.

3. Το ποσοστό των εξαερώσιμων στερεών στον λιμένα του Πειραιά, στην πρώτη δειγματοληψία κυμάνθηκε από 2,7 έως 9,5%, στη δεύτερη από 7,3 έως 16,7%, στην τρίτη από 4,8 έως 11,6%, στην τέταρτη από 2,2 έως 15,4%, στην πέμπτη από 7,3 έως 11,6%, στα δείγματα από τον Θερμαϊκό από 4,9 έως 8,4%, και στα δείγματα από Κρανίδι από 3,6 έως 4,9%. Ο υπολογισμός των εξαερώσιμων στερεών χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του οργανικού κλάσματος του ιζήματος. Το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικών παρατηρήθηκε στα δείγματα 24, 7, 10, 17, 3 και 18 του λιμένα Πειραιά, που ήταν και τα περισσότερο βεβαρημένα ως προς τη συγκέντρωση των μετάλλων. Στα ιζήματα του λιμένα του Πειραιά φαίνεται ότι υπάρχει σε μικρό βαθμό επιβάρυνση από οργανικά στερεά, κάτι που αποτελεί ένδειξη ρύπανσης από λύματα.

Τα συγκεκριμένα δείγματα από τον κόλπο του Θερμαϊκού και από την περιοχή Κρανίδι, δεν χαρακτηρίζονται από σημαντικά ποσοστά εξαερώσιμων στερεών.

4. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε σε τέσσερα αντιπροσωπευτικά δείγματα, το ποσοστό του χονδρόκοκκου υλικού (δηλ. του υλικού που συγκρατείται στο κόσκινο Νο 200 >74 μm) στα δείγματα από τα σημεία δειγματοληψίας 22 και 17 είναι μεγαλύτερο από 50%, οπότε το ίζημα μπορεί να χαρακτηριστεί ως άμμος. Τα δείγματα από τα σημεία δειγματοληψίας 24 και 7, έχουν ποσοστό χονδρόκοκκου υλικού σημαντικά μικρότερο από 50 %, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζονται ως αργιλολύς. Τα δείγματα 24 και 7, εκτός από υψηλό ποσοστό λεπτόκοκκου υλικού (>73%), έχουν και υψηλό οργανικό περιεχόμενο.

3.2.3. Συγκέντρωση ολικών μετάλλων στο ίζημα

3.2.3.1. Επαλήθευση μεθόδου προσδιορισμού ολικών μετάλλων

Ο έλεγχος ποιότητας των αναλύσεων πραγματοποιήθηκε με την ανάλυση πιστοποιημένου υλικού αναφοράς BCR CRM 320R (Certified Reference Material: CRM, European Commission, Brussels), το οποίο είναι ίζημα προερχόμενο από κανάλι, με πιστοποιημένες τιμές για τα εξής ολικά μέταλλα: As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Sc, Th, Tl, U, V, Zn. Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις επαναλήψεις ανάλυσης του CRM 320R. Στον πίνακα 3-8 παρατίθενται οι μέσοι όροι των προσδιοριζόμενων τιμών των συγκεντρώσεων των μετάλλων ανηγμένοι στο ξηρό βάρος (DS) του ιζήματος, καθώς και οι πιστοποιημένες τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων του CRM 320R.

Πίνακας 3-8 Συγκέντρωση μετάλλων στο πιστοποιημένο υλικό αναφοράς CRM 320R (mg/kg DS)

	Cu	Zn	Cd	Cr	Ni	Hg	As
Μέσος όρος (Μετρηθείσες τιμές†)	43,0±2,4	337±9,5	2,37±0,02	54,4±1,0	21,5	0,73	28,1
CRM BCR 320R ††	46,3±2,9	319±20	2,64±0,18	59±4	27,1±2,2	0,85±0,09	21,7±2,0

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

†† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±αβεβαιότητα

Για τα περισσότερα μέταλλα υπάρχει καλή συμφωνία μεταξύ προσδιορισμένων και πιστοποιημένων συγκεντρώσεων. Πιο αναλυτικά, οι ανακτήσεις που επιτυγχάνονται είναι για τον χαλκό και το χρώμιο 93% και 92% αντίστοιχα, για τον ψευδάργυρο 106%, για το κάδμιο 90%, για τον υδράργυρο 86%, για το νικέλιο 79% και για το αρσενικό 77%.

3.2.3.2. Αποτελέσματα συγκεντρώσεων ολικών μετάλλων στα ιζήματα

Στους παρακάτω πίνακες αναγράφονται οι συγκεντρώσεις των ολικών μετάλλων στα ιζήματα σε mg/kg DS και τα όρια παρέμβασης του Ολλανδικού Κανονισμού, ώστε να γίνει μια αρχική εκτίμηση των επιπέδων ρύπανσης από βαρέα μέταλλα.

Πίνακας 3-9 Συγκεντρώσεις ολικών μετάλλων σε ιζήματα από τον λιμένα Πειραιά – mg/kg DS

Δείγμα	Εξαερώσιμα στερεά (% VS/DS)	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Cd	Hg
Δειγματοληψία Πειραιάς 27/4/2006								
50	2,7	127,1	261,6	824,0	42,6	52,1	0,72	0,07
45	7,0	58,3	135,8	815,2	136,4	107,8	0,38	0,51
17	9,5	139,6	298,4	450,0	60,5	60,5	0,36	0,71
13	3,1	129,8	377,6	922,8	44,0	67,7	1,23	0,30
10	8,3	291,7	724,8	827,9	61,1	74,7	1,57	1,40
5	7,0	161,1	362,2	730,2	64,5	71,4	0,56	0,75
24	9,0	302,5	356,0	722,6	64,0	99,3	0,96	0,24
Δειγματοληψία Πειραιάς 22/6/2006								
24	12,0	359,8	264,3	504,3	84,0	92,4	1,63	0,50
22	7,3	199,6	147,2	387,7	52,0	67,4	0,74	0,48
17	8,1	196,4	206,5	273,8	46,1	57,4	0,45	0,50
7	16,7	257,5	628,8	768,8	46,1	59,0	1,74	10,17

Δειγματοληψία Πειραιάς 25/4/2007								
17	4,8	144,0	139,0	233,3	113,4			
24	10,2	375,0	478,0	811,5	178,8			
10	11,6	390,3	606,6	446,8	125,8			
13	9,2	200,3	230,8	343,4	76,5			
30	8,7	148,5	152,3	397,1	124,2			
27	7,4	46,3	66,6	124,3	205,4			
31	7,0	157,4	242,0	363,0	83,0			
Δειγματοληψία Πειραιάς 5/12/2007								
1	2,2	12,8	18,6	63,6				
9	6,8	980,8	267,6	610,5				
10	15,4	293,5	339,4	378,7				
17	11,2	188,8	237,7	288,5				
23	7,9	237,1	243,7	481,9				
24	9,5	286,7	201,4	447,3				
Δειγματοληψία Πειραιάς 5/11/2010								
3	9,4	262,7	149,4	429,4	31,4	208,9	0,52	1,5
18	11,6	251,8	182,8	378,6	34,1	200,3	0,53	2,1
22	7,3	188,3	154,5	526,8	23,5	186,1	0,48	1,1
24	9,3	258,2	133,8	516,9	27,0	188,0	0,61	1,1
Όριο Στόχος†	-	36	85	140	35	100	0,8	0,3
Όριο Παρέμβασης†	-	190	530	720	210	380	12	10

† Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (2000) 'Circular on target values and intervention values for soil remediation'

Πίνακας 3-10 Συμπληρωματικές συγκεντρώσεις μεταλλικών στοιχείων σε ιζήματα από τον λιμένα Πειραιά– σε mg/kg DS (Ημερομηνία δειγματοληψίας 5/11/2010)

Δειγματοληψία Πειραιάς 5/11/2010					
Δείγμα	As	Ba	Sb	Se	Mo
3	28,2	<300	<4	<70	<7
18	42,8	<250	<4	<60	<7
22	17,8	<250	<4	<65	<7
24	19,3	<300	<4	<70	<7

Πίνακας 3-11 Συγκεντρώσεις ολικών μετάλλων σε ιζήματα από τον Θερμαϊκό κόλπο– σε mg/kg DS

Δειγματοληψία Θερμαϊκός κόλπος (παραλαβή) 30/11/2007					
Δείγμα	Εξαερώσιμα στερεά (% VS/DS)	Cu	Pb	Zn	Se
A1	8,0	86,5	177,8	411,9	275,2
A2	4,9	142,4	201,7	272,9	207,9
B1	8,4	58,8	84,3	163,0	<138,3
B2	6,8	56,0	83,9	134,9	<134,1

Πίνακας 3-12 Συγκεντρώσεις ολικών μετάλλων σε ιζήματα από περιοχή Κρανιδίου– σε mg/kg DS

Δειγματοληψία περιοχής Κρανίδι 07/2009									
Δείγμα	Εξαερώσιμα στερεά (% VS/DS)	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Cd	Hg	Mo
Δ1	4,9	19,7	59,6	34,6	106,2	83,0	0,2	0,23	3,0
Δ2	4,4	22,4	54,2	38,1	169,3	53,6	1,3	0,43	2,2
Δ3	3,6	55,7	97,6	55,9	180,1	82,4	1,4	0,44	3,2

3.2.3.3. Συζήτηση

Οι συγκεντρώσεις των ολικών μετάλλων χρησιμοποιούνται για μία αρχική εκτίμηση του επιπέδου ρύπανσης των ιζημάτων. Στην προκειμένη περίπτωση, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων των δειγμάτων συγκρίνονται με τα όρια παρέμβασης του Ολλανδικού Κανονισμού που παρουσιάζονται στον πίνακα 4-6, ώστε να γίνει μια αρχική εκτίμηση των επιπέδων ρύπανσης από μέταλλα.

1. Όσον αφορά τα δείγματα 50, 45, 17, 13, 10, 5, 24, από τη δειγματοληψία του Πειραιά 27/04/06, μόνο στις θέσεις 10 και 24 υπάρχει υπέρβαση του ορίου παρέμβασης του Ολλανδικού Κανονισμού για το χαλκό, μόνο η θέση 10 υπερβαίνει το όριο του μολύβδου, ενώ όλες οι θέσεις πλην της 17 υπερβαίνουν το όριο του ψευδαργύρου. Αντίθετα ως προς το νικέλιο, το χρώμιο, το κάδμιο και τον υδράργυρο, όλα τα δείγματα έχουν τιμές κάτω των ορίων.

2. Στην περίπτωση των δειγμάτων 24, 22, 17, 7 από τη δειγματοληψία του Πειραιά 22/06/06, φαίνεται ότι όλα τα δείγματα υπερβαίνουν το όριο παρέμβασης του Ολλανδικού Κανονισμού για το χαλκό, ενώ μόνο το δείγμα 7 υπερβαίνει το όριο του μολύβδου, του ψευδαργύρου, και οριακά

το όριο παρέμβασης του υδραργύρου. Για το νικέλιο και το χρώμιο, όλα τα δείγματα έχουν τιμές κάτω των ορίων. Τα ιζήματα που προέρχονται από τις θέσεις 24 και 7 έχουν χαρακτηριστεί ως αργιλοιλύς, έχουν πολύ υψηλό ποσοστό λεπτόκοκκου υλικού, έχουν το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικού υλικού και είναι τα περισσότερο βεβαρημένα ως προς τη συγκέντρωση των μετάλλων.

3. Στην τρίτη δειγματοληψία στον λιμένα Πειραιά, 25/04/07, οι θέσεις 10, 13 και 24 υπερβαίνουν το όριο παρέμβασης του Ολλανδικού Κανονισμού για το χαλκό, μόνο η θέση 10 υπερβαίνει το όριο του μολύβδου, μόνο η θέση 24 υπερβαίνει το όριο του ψευδαργύρου ενώ ως προς το νικέλιο, όλα τα δείγματα έχουν τιμές κάτω των ορίων. Το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικών στερεών παρατηρήθηκε στα δείγματα 10 και 24 όπου και αυτά ήταν τα περισσότερο βεβαρημένα ως προς τη συγκέντρωση των ολικών μετάλλων.

4. Στα δείγματα που ελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία στον λιμένα Πειραιά, 05/12/07, μόνο η θέση 1 δεν υπερβαίνει το όριο παρέμβασης του Ολλανδικού Κανονισμού για το χαλκό, ενώ ως προς τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο, όλα τα δείγματα έχουν τιμές κάτω των ορίων παρέμβασης.

5. Τέλος, στα δείγματα, της τελευταίας δειγματοληψίας στον λιμένα Πειραιά, μόνο για την περίπτωση του χαλκού υπάρχει υπέρβαση των ορίων παρέμβασης από τα δείγματα των θέσεων 3, 18, 24. Σε όλα τα υπόλοιπα μέταλλα, δηλαδή, το αντιμόνιο, το αρσενικό, το βάριο, το κάδμιο, το χρώμιο, τον υδράργυρο, τον μόλυβδο, το μολυβδαίνιο, το νικέλιο και τον ψευδάργυρο, όλα τα δείγματα έχουν τιμές κάτω των ορίων. Σε γενικές γραμμές, οι ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ιζήματα της συγκεκριμένης δειγματοληψίας, δεν υπερβαίνουν τα όρια παρέμβασης του Ολλανδικού Κανονισμού ενώ πολύ συχνά οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι μικρότερες και από τα επιθυμητά όρια στόχος.

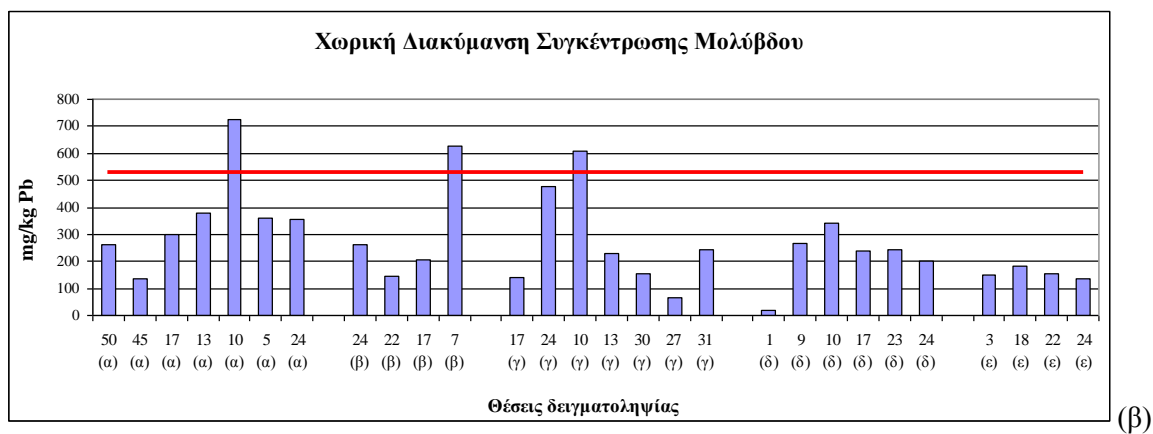
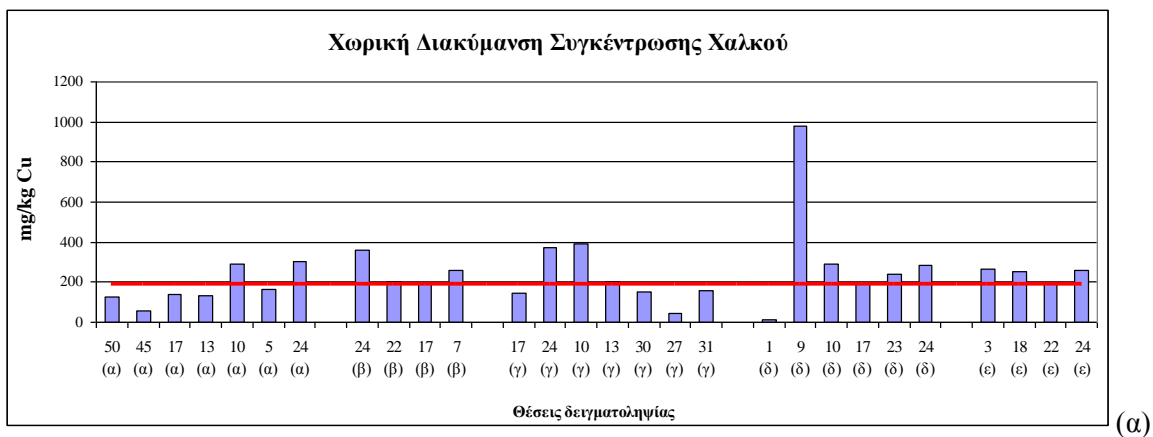
6. Τα δείγματα που προέρχονται από τον κόλπο του Θερμαϊκού και την περιοχή Κρανίδι δεν ήταν ιδιαίτερα επιβαρημένα ως προς το περιεχόμενό τους σε μέταλλα.

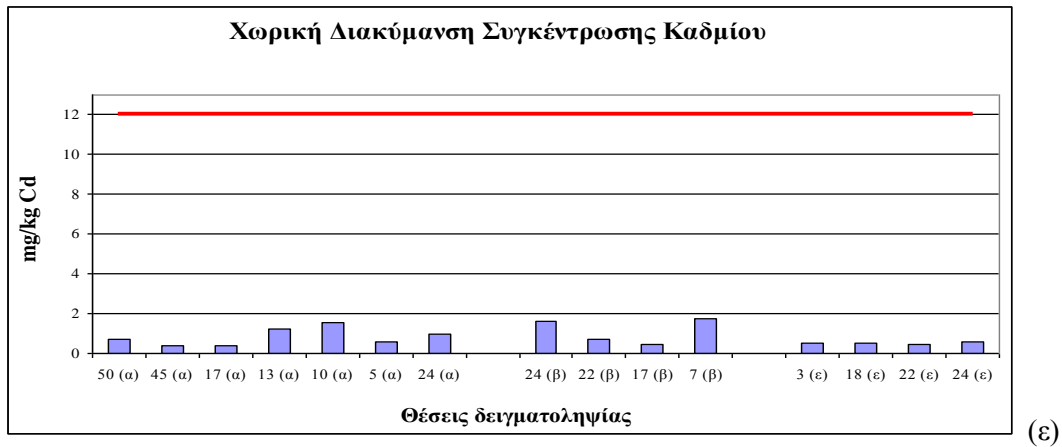
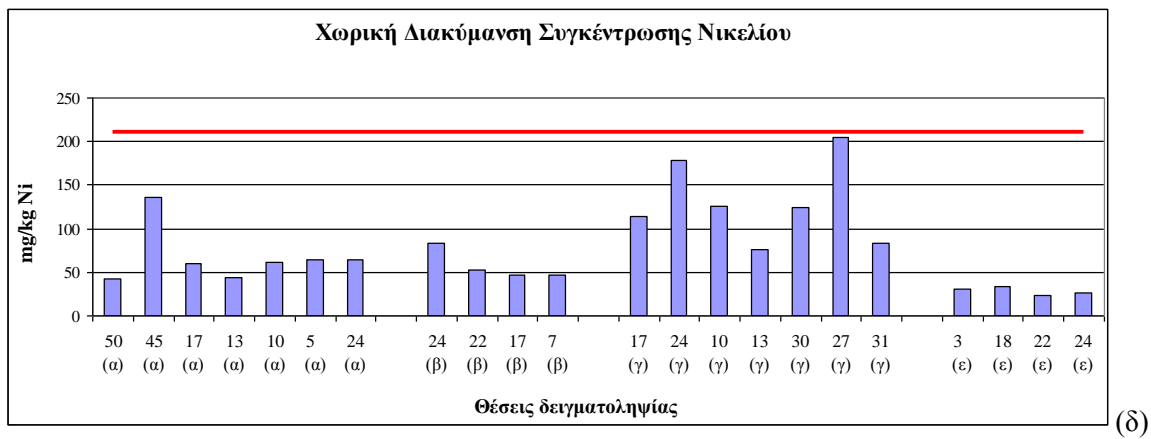
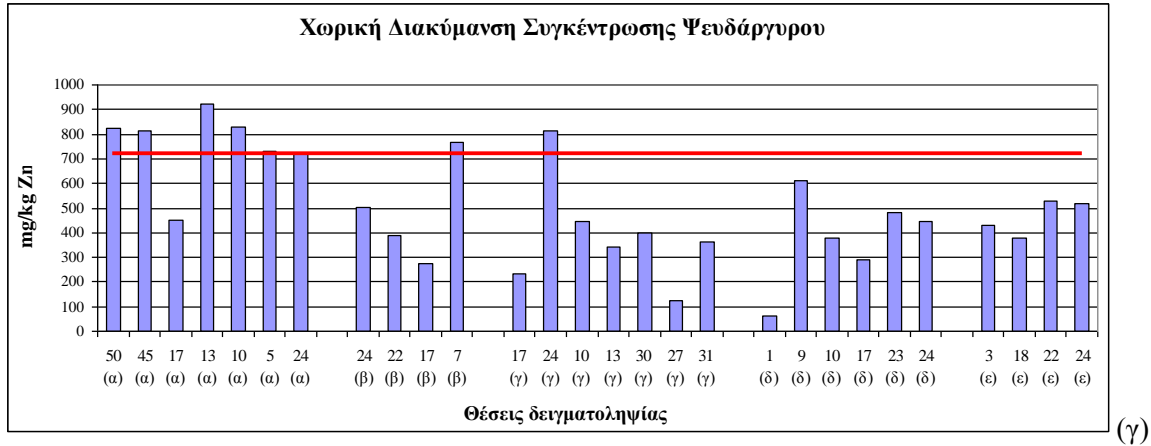
Από τα τρία δείγματα που προέρχονται από την Κοιλιάδα Κρανιδίου, το δείγμα 1 είναι το καθαρότερο, αφού όλες οι τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων είναι μικρότερες ακόμα και από τα όρια στόχος. Συγκριτικά, το δείγμα 3 φαίνεται να είναι περισσότερο επιβαρημένο αφού οι συγκεντρώσεις των μετάλλων –χαλκού, μολύβδου, νικελίου, καδμίου και υδραργύρου- υπερβαίνουν τις τιμές στόχος. Όμως, σε καμία περίπτωση, δεν υπάρχει υπέρβαση των ορίων παρέμβασης.

Από τα τέσσερα δείγματα που προέρχονται από τον κόλπο του Θερμαϊκού, τα B1 και B2 ήταν τα πιο καθαρά με τιμές συγκεντρώσεων κοντά στις τιμές στόχος. Τα δείγματα από τα σημεία A1 και A2 ήταν περισσότερο επιβαρημένα, παρόλα αυτά οι τιμές των συγκεντρώσεων ήταν μικρότερες από τα όρια παρέμβασης.

3.2.3.4. Χωρική μεταβολή των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα ιζήματα

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας διαφέρουν σημαντικά από θέση σε θέση. Οι διαφοροποιήσεις οφείλονται στις χρήσεις των θέσεων και στις εργασίες που πραγματοποιούνται κοντά σε αυτά τα σημεία με αποτέλεσμα ιζήματα από διαφορετικές θέσεις να παρουσιάζουν διαφορετική επιβάρυνση σε μέταλλα. Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζεται η χωρική μεταβολή των συγκεντρώσεων των μετάλλων χαλκού, μολύβδου, ψευδαργύρου, νικελίου και καδμίου, για τα ιζήματα από τον λιμένα Πειραιά. Σε κάθε διάγραμμα η κόκκινη γραμμή απεικονίζει το όριο παρέμβασης του Ολλανδικού Κανονισμού για το αντίστοιχο μέταλλο.





Διάγραμμα 3-1 Απεικόνιση της χωρικής διακύμανσης της συγκέντρωσης των μετάλλων σε mg/kg (α) για τον χαλκό, (β) για το μόλυβδο, (γ) για τον ψευδάργυρο, (δ) για το νικέλιο, (ε) για το κάδμιο (όπου στο διάγραμμα α: Απρίλιος 2006, β: Ιούνιος 2006, γ: Απρίλιος 2007, δ: Δεκέμβριος 2007, ε: Νοέμβριος 2010). Η κόκκινη γραμμή απεικονίζει το όριο παρέμβασης του Ολλανδικού Κανονισμού για το αντίστοιχο μέταλλο.

3.2.3.5. Συζήτηση

Το σημείο 9 βρίσκεται έξω από τις μόνιμες δεξαμενές όπου πραγματοποιούνται επισκευαστικές εργασίες και εργασίες με υδροβολή οπότε είναι λογικό να παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση σε χαλκό αφού περιέχεται στα υφαλοχρώματα που εφαρμόζονται στα ύφαλα των πλοίων.

Το σημείο 10 βρίσκεται πολύ κοντά στο σημείο 9. Συνεπώς λόγω της γειτνίασης των δύο σημείων αναμένεται και το 10 να είναι επιβαρημένο. Η υψηλή συγκέντρωσή του σε μόλυβδο πιθανόν να σχετίζεται με τα χρώματα και τις δραστηριότητες των δεξαμενών.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στα περισσότερα δείγματα οφείλεται στη γενικευμένη χρήση του ψευδαργύρου σε γαλβανισμένα υλικά. Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται για την καθοδική προστασία μεταλλικών κατασκευών, ως θυσιαζόμενη άνοδος, ώστε να προστατεύονται οι κατασκευές στα λιμάνια και τα πλοία από τη διάβρωση. Εφαρμόζεται ως επίστρωση στον χάλυβα και στον σίδηρο αλλά και σε άλλα μέταλλα ώστε να εμποδιστεί η διάβρωσή τους και ο σχηματισμός σκουριάς. Η τεχνική αυτή όμως επιφέρει τη διαλυτοποίηση της ανόδου από ψευδάργυρο με αποτέλεσμα να προκαλείται ρύπανση του θαλασσινού νερού και των θαλάσσιων ιζημάτων.

Στις θέσεις 22 και 24 εκβάλλει αγωγός όμβριων υδάτων της Ε.ΥΔ.ΑΠ. επιβαρημένος με φερτά υλικά. Σε αυτόν τον αγωγό μπορεί να υπάρχουν παράνομες συνδέσεις αγωγών λυμάτων αλλά και άλλων αποβλήτων με συνέπεια την επιβάρυνση των ιζημάτων με μέταλλα και με οργανικό φορτίο εξαιτίας των λυμάτων. Το σημείο 17 αποτελεί σημείο προσόρμισης επιβατικών πλοίων.

Στο σημείο 27 πραγματοποιούντουσαν έργα επιχωματώσεων με αποτέλεσμα την ανανέωση του ιζήματος στον πυθμένα.

Τέλος, το σημείο 7 βρίσκεται κοντά στην περιοχή όπου αγκυροβολούν κρουαζιερόπλοια. Το ίζημα προερχόμενο από αυτή τη θέση παρουσιάζει επιβάρυνση σε μόλυβδο, σε κάδμιο που πιθανόν να προέρχεται από χρώματα, και σε ψευδάργυρο που όπως προαναφέρθηκε αποτελεί επίστρωση για την προστασία του χάλυβα.

3.2.3.6. Διαχρονική μεταβολή των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα ιζήματα

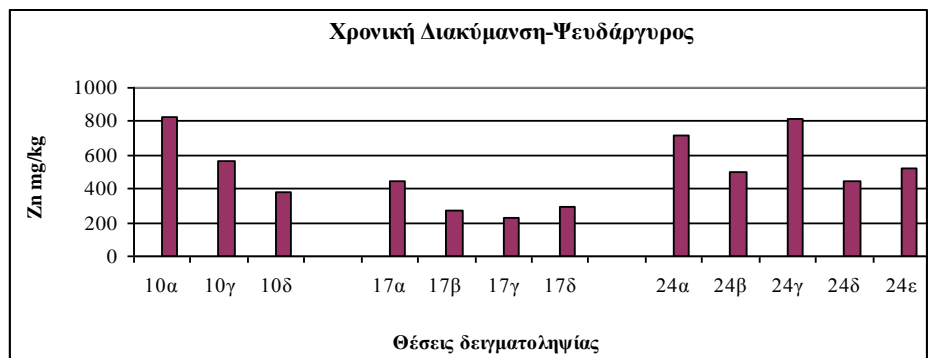
Προκειμένου να διαπιστωθεί κατά πόσον υφίσταται διαχρονική μεταβολή οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ιζήματα από τον λιμένα του Πειραιά, επιλέχθηκαν οι μετρήσεις από 3 διαφορετικές θέσεις -10, 17, 24- για τις οποίες υπήρχαν μετρήσεις σε διάφορες χρονικές περιόδους. Οι χρονικές περίοδοι σημαίνονται ως εξής: α: Απρίλιος 2006, β: Ιούνιος 2006, γ: Απρίλιος 2007, δ: Δεκέμβριος 2007 και ε: Νοέμβριος 2010. Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζεται η χρονική μεταβολή των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα ιζήματα.



(α)



(β)



(γ)

Διάγραμμα 3-2 Απεικόνιση της χρονικής διακύμανσης της συγκέντρωσης των μετάλλων σε mg/kg (α) για τον χαλκό, (β) για το μόλυβδο, (γ) για τον ψευδάργυρο (όπου στα διαγράμματα: α: Απρίλιος 2006, β: Ιούνιος 2006, γ: Απρίλιος 2007, δ: Δεκέμβριος 2007, ε: Νοέμβριος 2010)

3.2.3.7. Συζήτηση

Όσον αφορά τη χρονική διακύμανση που παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων, αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι σε γενικές γραμμές παρουσιάζονται αυξομειώσεις στις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο ίζημα. Για το ίζημα από τη θέση 10, παρατηρείται ότι υπάρχει μια σταθερή μείωση με το χρόνο για τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο. Όμως, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, η θέση 10 γειτνιάζει με την περιοχή όπου βρίσκονται οι

μόνιμες δεξαμενές στις οποίες πραγματοποιούνται επισκευαστικές εργασίες οπότε, αναμένεται και η θέση 10 να επηρεάζεται από τις εργασίες που πραγματοποιούνται στις δεξαμενές. Στην περίπτωση του ιζήματος από τη θέση 17, η οποία αποτελεί σημείο προσόρμισης επιβατικών πλοίων, σε όλα τα μέταλλα παρατηρούνται μικρές αυξομειώσεις. Στη θέση 24, μεταξύ των διαφορετικών χρονικά δειγματοληψιών, σε διάστημα 5 ετών, παρουσιάζεται αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού μέχρι την 3^η δειγματοληψία, με την υψηλότερη συγκέντρωση να εντοπίζεται στην 3^η δειγματοληψία, ενώ στις επόμενες δύο δειγματοληψίες, παρουσιάστηκε μείωση με τον χρόνο για τον χαλκό και τον μόλυβδο. Επομένως το δείγμα από τη θέση 24, πριν από το 2007 φαίνεται ότι είναι περισσότερο επιβαρημένο από το αντίστοιχο μετά το 2007. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στο γεγονός ότι κατά το έτος 2007 πραγματοποιήθηκαν εργασίες βυθοκόρησης στη συγκεκριμένη περιοχή (Κατσίρη, 2011). Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.2.3.5 σε αυτή τη θέση εκβάλλει αγωγός όμβριων υδάτων της Ε.ΥΔ.ΑΠ. επιβαρημένος με φερτά υλικά στον οποίο μπορεί να υπάρχουν παράνομες συνδέσεις αγωγών λυμάτων αλλά και άλλων αποβλήτων με συνέπεια την επιβάρυνση των ιζημάτων με μέταλλα, επηρεάζοντας τη συγκέντρωση των μετάλλων σε αυτή τη θέση με ακανόνιστο τρόπο στο πέρασμα του χρόνου, όπως συμβαίνει με τον ψευδάργυρο. Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι δύσκολη η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των μετάλλων. Πρόκειται για ένα ενεργό λιμάνι με μεγάλη κίνηση όπου σε αρκετές περιπτώσεις ακόμα και η παραλαβή δείγματος από την ίδια θέση δειγματοληψίας δεν ήταν επαναλήψιμη, όπως π.χ. συνέβη με το ίζημα από τη θέση 5 όπου ενώ έγινε παραλαβή δείγματος από αυτή τη θέση κατά την πρώτη δειγματοληψία, κατά τη δεύτερη δειγματοληψία δεν κατέστη δυνατόν να ληφθεί δείγμα. Αυτό υποδηλώνει πόσο σημαντική είναι η επίδραση της κίνησης των πλοίων και γενικότερα της δραστηριότητας του λιμανιού, στη διαμόρφωση του πυθμένα και στη μεταφορά ιζήματος και ρύπων.

3.3. Εκτίμηση διαθεσιμότητας μετάλλων

3.3.1. Στόχος πειραμάτων

Στόχος του παρόντος κεφαλαίου είναι η διερεύνηση του βαθμού διαθεσιμότητας και κινητικότητας των μετάλλων από το ίζημα προς το υδάτινο περιβάλλον. Αρχικά εξετάστηκε ο τρόπος δέσμευσης των μετάλλων στα ιζήματα. Για τον σκοπό αυτό αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων ώστε να προσδιοριστεί η κατανομή των μετάλλων σε διάφορα κλάσματα. Αυτά τα κλάσματα αντιπροσωπεύουν διαφορετικές γεωχημικές φάσεις του ιζήματος οι οποίες επηρεάζονται με διαφορετικό τρόπο από μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε είναι η τροποποιημένη μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων που προτείνεται από τους Tessier et al. (Tessier et al., 1979). Τα βήματα που ακολουθήθηκαν περιγράφονται στο Κεφάλαιο 2. Επιλέχθηκε να εφαρμοστεί αυτή η μέθοδος έναντι της μεθόδου BCR διότι επιτυγχάνεται κλασματοποίηση των μετάλλων σε περισσότερα

κλάσματα και επιπροσθέτως, προσδιορίζεται το ανταλλάξιμο κλάσμα των μετάλλων, το οποίο δεν συμπεριλαμβάνεται στο πρωτόκολλο BCR. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν θαλάσσια ιζήματα κυρίως από τον λιμένα Πειραιά, στα οποία εντοπίστηκε χαρακτηριστική κατανομή των μετάλλων (Cu, Pb, Zn) στις εξεταζόμενες γεωχημικές φάσεις. Τα μέταλλα κατηγοριοποιούνται στα εξής κλάσματα: στα ανταλλάξιμα μέταλλα, στα μέταλλα δεσμευμένα σε ανθρακικά, στα μέταλλα δεσμευμένα σε οξειδία μαγγανίου, στα μέταλλα δεσμευμένα σε οξειδία σιδήρου και στα μέταλλα δεσμευμένα σε οργανικό υλικό και θειούχα.

3.3.2. Επαλήθευση μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων

Για τον έλεγχο ποιότητας και ακρίβειας της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων χρησιμοποιήθηκε το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς CRM 701. Το CRM 701 έχει πιστοποιηθεί βάσει του πρωτόκολλου BCR, οπότε έχει υποστεί διαφορετική κλασματοποίηση, υπό διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης και με διαφορετικά εκχυλιστικά μέσα και αναλογίες όγκου εκχυλιστικού μέσου και βάρους ιζήματος. Στην περίπτωση της μεθόδου του Tessier (αρχικής και τροποποιημένης), δεν υπάρχει πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (CRMs). Συνεπώς ο έλεγχος ποιότητας των αναλύσεων για τον προσδιορισμό των εκχυλίσιμων μετάλλων στα διάφορα κλάσματα πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας την τροποποιημένη μέθοδο Tessier (ακριβώς όπως εφαρμόζεται στα δείγματα) στο πιστοποιημένο υλικό αναφοράς BCR CRM 701. Στην προκειμένη περίπτωση, συγκρίνεται το άθροισμα της συγκέντρωσης του κάθε μετάλλου που εκχυλίζεται στα 5 κλάσματα βάσει Tessier, με το άθροισμα των συγκεντρώσεων του αντίστοιχου μετάλλου του υλικού αναφοράς στα 3 κλάσματα βάσει της μεθόδου BCR.

3.3.2.1. Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων από την εφαρμογή της μεθόδου του Tessier στο CRM BCR 701 απεικονίζονται στους πίνακες 3-13 έως 3-15. Δίνονται τα αποτελέσματα των τριών επαναλήψεων της κλασματοποίησης ανά μέταλλο, ο μέσος όρος των τιμών και η πιστοποιημένη τιμή του μετάλλου ανά κλάσμα πιστοποίησης. Στο διάγραμμα 3-3 γίνεται γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων. Όπως έχει αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 1, τα κλάσματα που εξετάζονται βάσει BCR είναι τα διαλυτά σε διάλυμα οξέος, το αναγώγιμο και το οξειδώσιμο κλάσμα. Το αναγώγιμο κλάσμα, το 2^ο κλάσμα της BCR αποτελεί το κλάσμα που επηρεάζεται από τις αναγωγικές συνθήκες όπου στη μέθοδο του Tessier αντιστοιχεί στα κλάσματα των μετάλλων που είναι δεσμευμένα στα οξειδία μαγγανίου και σιδήρου. Το οξειδώσιμο κλάσμα, το 3^ο κλάσμα της BCR αποτελεί το κλάσμα που επηρεάζεται από τις οξειδωτικές συνθήκες, και στη μέθοδο του Tessier αντιστοιχεί στο κλάσμα των μετάλλων που είναι δεσμευμένα στο οργανικό υλικό. Επομένως, για να συγκριθούν τα κλάσματα της BCR με τα κλάσματα της μεθόδου του Tessier, για το δείγμα CRM, γίνεται η εξής ομαδοποίηση: το άθροισμα του πρώτου και δεύτερου κλάσματος της μεθόδου του Tessier- τα ανταλλάξιμα και τα δεσμευμένα σε ανθρακικά- συγκρίνεται με το πρώτο κλάσμα της BCR (τα διαλυτά σε διάλυμα οξέος), το άθροισμα του

τρίτου και τέταρτου κλάσματος της μεθόδου του Tessier –τα δεσμευμένα σε οξείδια μαγγανίου και σιδήρου- με το δεύτερο κλάσμα της BCR-το αναγώγιμο κλάσμα-, και του πέμπτου κλάσματος της μεθόδου του Tessier –τα δεσμευμένα με οργανικό υλικό-, με το τρίτο κλάσμα της BCR-το οξειδώσιμο κλάσμα.

Πίνακας 3-13 Αποτελέσματα συγκεντρώσεων ψευδαργύρου με εφαρμογή της τροποποιημένης μεθόδου κλασματοποίησης Tessier στο CRM 701 και σύγκριση με τις πιστοποιημένες τιμές σε mg/kg DS

Zn (mg/kg DS)						
Βάσει Tessier (5 στάδια)						Βάσει BCR (3 στάδια)
	CRM 701 1	CRM 701 2	CRM 701 3	CRM 701 †	Σύγκριση κλασμάτων	Πιστοποιημένη τιμή
Ανταλλάξιμα	17,5	18,2	19,6	18,4±1,1	165,1 ^α	205,0 ^δ
Ανθρακικά	146,3	136,7	157,0	146,7±10,1		
Οξείδια μαγγανίου	0,4	0,4	0,5	0,4±0,01	140,4 ^β	114,0 ^ε
Οξείδια σιδήρου	149,4	143,6	127,1	140,0±11,6		
Οργανικό υλικό	63,5	57,5	59,0	60,0±3,1	60,0 ^γ	45,7 ^{στ}
Άθροισμα	377,2	356,3	363,0	365,5±10,6	365,5	364,7

Πίνακας 3-14 Αποτελέσματα συγκεντρώσεων χαλκού με εφαρμογή της τροποποιημένης μεθόδου κλασματοποίησης Tessier στο CRM 701 και σύγκριση με τις πιστοποιημένες τιμές σε mg/kg DS

Cu (mg/kg DS)						
Βάσει Tessier (5 στάδια)						Βάσει BCR (3 στάδια)
	CRM 701 1	CRM 701 2	CRM 701 3	CRM 701 †	Σύγκριση κλασμάτων	Πιστοποιημένη τιμή
Ανταλλάξιμα	4,7	4,5	4,9	4,7±0,2	58,7 ^α	49,3 ^δ
Ανθρακικά	53,7	52,5	55,6	53,9±1,6		
Οξείδια μαγγανίου	2,8	2,5	2,7	2,7±0,1	7,1 ^β	124 ^ε
Οξείδια σιδήρου	4,7	4,1	4,5	4,4±0,3		
Οργανικό υλικό	160,9	162,4	163,2	162,2±1,1	162 ^γ	55,2 ^{στ}
Άθροισμα	226,9	226,1	230,9	228,0±2,6	228,0	228,5

Πίνακας 3-15 Αποτελέσματα συγκεντρώσεων μολύβδου με εφαρμογή της τροποποιημένης μεθόδου κλασματοποίησης Tessier στο CRM 701 και σύγκριση με τις πιστοποιημένες τιμές σε mg/kg DS

Pb (mg/kg DS)						
Βάσει Tessier (5 στάδια)						Βάσει BCR (3 στάδια)
	CRM 701 1	CRM 701 2	CRM 701 3	CRM 701 †	Σύγκριση κλασμάτων	Πιστοποιημένη τιμή
Ανταλλάξιμα	13,91	11,46	11,59	12,32±1,38	35,95 ^α	3,18 ^δ
Ανθρακικά	23,75	22,17	24,98	23,64±1,41		
Οξείδια μαγγανίου	2,92	7,15	6,15	5,41±2,21	60,92 ^β	126,00 ^ε
Οξείδια σιδήρου	57,00	55,53	54,01	55,52±1,50		
Οργανικό υλικό	62,65	63,26	60,82	62,24±1,27	62,24 ^γ	9,30 ^{στ}
Άθροισμα	160,25	159,57	157,55	159,12±1,40	159,12	138,48

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

^α άθροισμα των κλασμάτων «ανταλλάξιμα» και «ανθρακικά»

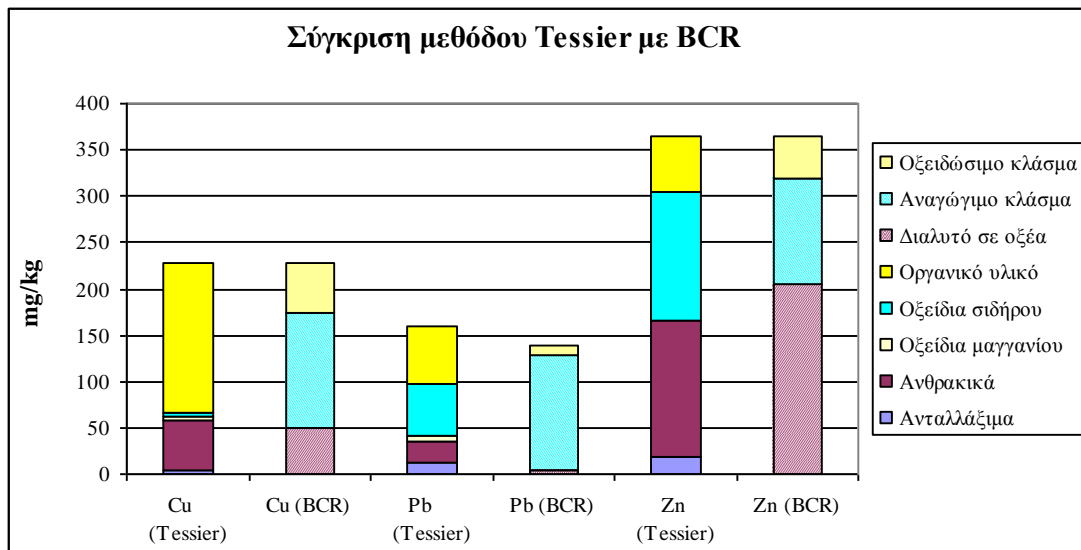
^β άθροισμα των κλασμάτων «οξείδια του μαγγανίου» και «οξείδια του σιδήρου»

^γ κλάσμα «οργανικό υλικό»

^δ κλάσμα διαλυτό από οξέα κατά BCR

^ε αναγωγίμο κλάσμα κατά BCR

^{στ} οξειδώσιμο κλάσμα κατά BCR



Διάγραμμα 3-3 Σύγκριση των μεθόδων κλασματοποίησης Tessier και BCR εφαρμοσμένες στο CRM BCR 701

3.3.2.2. Συζήτηση

Η εφαρμογή της μεθόδου Tessier στο πιστοποιημένο υλικό αναφοράς CRM 701, δίνει τη δυνατότητα να γίνει έλεγχος ποιότητας και ακρίβειας της μεθόδου του Tessier, αλλά και σύγκριση της μεθόδου Tessier με τη μέθοδο BCR.

- Υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο μεθόδων κυρίως στα πρώτα κλάσματα. Και οι δύο μέθοδοι χρησιμοποιούν τα ίδια αντιδραστήρια για το αναγωγίμο και οξειδώσιμο κλάσμα αλλά υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που προσδιορίζονται να είναι διαφορετικές. Βάσει των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα κλάσματα της μεθόδου Tessier, δεν φαίνεται να υπάρχει αντιστοιχία με κάποιο κλάσμα της μεθόδου BCR.
- Ο ψευδάργυρος, βάσει Tessier, βρίσκεται κατά 40% δεσμευμένος με ανθρακικά, 38% με οξείδια του σιδήρου, και πολύ λιγότερο, 16%, με το οργανικό υλικό. Βάσει BCR, η μεγαλύτερη ποσότητα του ψευδαργύρου βρίσκεται στο διαλυτό από οξέα κλάσμα με ποσοστό 56%, 31% είναι δεσμευμένο στο αναγωγίμο κλάσμα, ενώ 13% βρίσκεται στο οξειδώσιμο κλάσμα.
- Ο χαλκός, βάσει Tessier, βρίσκεται κυρίως, δεσμευμένος με το οργανικό υλικό σε ποσοστό 71%, και σε μικρότερο βαθμό με τα ανθρακικά σε ποσοστό 24%, ενώ βάσει BCR η μεγαλύτερη ποσότητα του χαλκού βρίσκεται στο αναγωγίμο κλάσμα σε ποσοστό 54% και η υπόλοιπη ποσότητα μοιράζεται στο διαλυτό από οξέα με ποσοστό 21% και στο οξειδώσιμο κλάσμα, με ποσοστό 24%.
- Ο μόλυβδος, βάσει Tessier, απαντάται σε ποσοστό 15% δεσμευμένος με ανθρακικά, σε ποσοστό 35% με οξείδια σιδήρου και 39% στο οργανικό υλικό, ενώ βάσει BCR η μεγαλύτερη ποσότητα βρίσκεται στο αναγωγίμο κλάσμα κατά 91% και 7% στο οξειδώσιμο κλάσμα.

Αυτό που μπορεί να συγκριθεί μεταξύ των δύο μεθόδων, είναι το άθροισμα των συγκεντρώσεων του μετάλλου σε κάθε κλάσμα της μεθόδου Tessier, με το άθροισμα των συγκεντρώσεων των κλασμάτων της BCR για το ίδιο μέταλλο, όπου επιτυγχάνονται παραπλήσιες συγκεντρώσεις με τις πιστοποιημένες τιμές και για τα τρία μέταλλα. Με αυτόν τον τρόπο, συγκρίνοντας τα αθροίσματα των κλασμάτων ανά μέταλλο, έγινε η επαλήθευση της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων Tessier. Συγκρίνοντας το άθροισμα της συγκέντρωσης του κάθε μετάλλου που εκχυλίζεται στα 5 κλάσματα βάσει Tessier, με το άθροισμα των συγκεντρώσεων του αντίστοιχου μετάλλου του υλικού αναφοράς στα 3 κλάσματα βάσει της μεθόδου BCR βρέθηκε ότι και για τα τρία μέταλλα υπάρχει πολύ καλή προσέγγιση και επαναληψιμότητα.

3.3.3. Δοκιμές κλασματοποίησης μετάλλων σε ιζήματα

3.3.3.1. Διερεύνηση επίδραση προξήρανσης στους 103 °C στην κλασματοποίηση των μετάλλων στις γεωχημικές φάσεις του ιζήματος

3.3.3.1.1. Στόχος

Με τα συγκεκριμένα πειράματα εξετάζεται η επίδραση της προξήρανσης στους 103 °C στην κατανομή των μετάλλων στις γεωχημικές φάσεις του ιζήματος. Επειδή στη μέθοδο του Tessier, (Tessier et al., 1979) δεν ήταν αρκετά σαφές εάν το ίζημα που χρησιμοποιείται στις εκχυλίσεις είναι υγρό ή ξηρό, κρίθηκε απαραίτητο να διερευνηθεί η επίδραση και οι μεταβολές που πιθανόν να προκαλούνται στην κλασματοποίηση των μετάλλων λόγω προκατεργασίας.

3.3.3.1.2. Πειραματική διαδικασία

Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις κλασματοποίησης εφαρμόζοντας την τροποποιημένη μέθοδο του Tessier σε υγρό ομογενοποιημένο δείγμα και σε δείγμα που έχει υποβληθεί σε ομογενοποίηση και ξήρανση για τέσσερις μέρες στους 103 °C, και συγκρίθηκαν οι συγκεντρώσεις που προκύπτουν. Μέχρι εκείνη τη στιγμή, δεν είχε πραγματοποιηθεί καμία δειγματοληψία θαλάσσιου ιζήματος οπότε χρησιμοποιήθηκε δείγμα προερχόμενο από έδαφος ορυχείου μετάλλων.

3.3.3.1.3. Αποτελέσματα

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα διάφορα κλάσματα δίνονται σε mg/kg DS και απεικονίζονται στον πίνακα 3-16 για το υγρό ομογενοποιημένο δείγμα, και στον πίνακα 3-17 για το ξηραμένο δείγμα στους 103 °C.

Πίνακας 3-16 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα κατά την τροποποιημένη μέθοδο Tessier για το υγρό ομογενοποιημένο δείγμα σε mg/kg DS

Υγρό δείγμα	Zn (1)	Zn (2)	Zn†	Cd (1)	Cd (2)	Cd†	Pb (1)	Pb (2)	Pb†	Fe (1)	Fe (2)	Fe†
Ανταλλάξιμα	138,4	210,2	174,3	11,4	12,0	11,7	28,1	30,6	29,3	6,0	9,3	7,7
Ανθρακικά	5773,4	7889,7	6831,6	21,9	21,2	21,6	2557,8	2186,1	2372,0	3618,5	3495,5	3557,0
Οξειδία μαγγανίου	1741,0	1934,9	1838,0	7,7	7,5	7,6	966,0	948,8	957,4	4594,3	4432,9	4513,6
Οξειδία σιδήρου	3567,6	3229,3	3398,4	13,4	11,0	12,2	6991,4	2412,5	4702,0	27764,2	44891,1	36327,7
Οργανικό υλικό	3526,4	3999,5	3762,9	8,1	8,4	8,2	1364,9	1213,9	1289,4	18207,7	22765,3	20486,5
Άθροισμα	14746,8	17263,6	16005,2	62,5	60,2	61,3	11880	6761,3	9320,6	54190,7	75594	64892,4

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος

Πίνακας 3-17 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα κατά την τροποποιημένη μέθοδο Tessier για το προξηραμένο στους 103 °C ομογενοποιημένο δείγμα σε mg/kg DS

Ξηρό δείγμα	Zn (1)	Zn (2)	Zn†	Cd (1)	Cd (2)	Cd†	Pb (1)	Pb (2)	Pb†	Fe (1)	Fe (2)	Fe†
Ανταλλάξιμα	116,1	99,5	107,8	7,6	7,8	7,7	28,2	22,8	25,5	1,1	1,3	1,2
Ανθρακικά	4553,3	5067,5	4810,4	21,1	22,8	21,9	2207,7	2206,2	2206,9	100,6	100,5	100,5
Οξειδία μαγγανίου	1351,1	1743,7	1547,4	4,1	4,7	4,4	461,7	402,8	432,3	1744,8	1759,2	1752,0
Οξειδία σιδήρου	3356,6	3308,4	3332,5	5,7	6,2	6,0	5855,2	3823,3	4839,3	44441,5	24689,5	34565
Οργανικό υλικό	5120,0	5818,9	5469,5	15,2	17	16,1	3399,2	3250,7	3325,0	13038,4	14016,4	13527,4
Άθροισμα	14497,1	16037,9	15267,5	53,7	58,5	56,1	11923,8	9683,1	10803,4	59326,4	40566,8	49946,6
Ολικά	21948,6	23802,5	22875,3	108,5	65,45	87,0	22370,4	2937,3	12653,9	250540,4	91082,6	170811,5

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος

3.3.3.1.4. Συμπεράσματα

- Στο υγρό δείγμα εδάφους, ο ψευδάργυρος και το κάδμιο είναι κυρίως δεσμευμένοι με τα ανθρακικά και κατά δεύτερον με τα οξειδία του σιδήρου και το οργανικό υλικό. Ο μόλυβδος είναι κυρίως δεσμευμένος με τα οξειδία του σιδήρου και κατά δεύτερον με τα ανθρακικά και το οργανικό υλικό. Ο σίδηρος βρίσκεται κυρίως στο κλάσμα των οξειδίων του σιδήρου και κατά δεύτερον στο οργανικό υλικό.
- Κατά την ξήρανση του ιζήματος, επέρχονται κάποιες μικρές αλλαγές στην κλασματοποίηση και κατανομή των μετάλλων στις διάφορες γεωλογικές φάσεις του ιζήματος, οι οποίες οφείλονται και στην οξειδωση του δείγματος.
- Ειδικότερα, με τη θέρμανση του δείγματος, ο ψευδάργυρος σχηματίζει περισσότερο σταθερές ενώσεις, αφού μειώνεται η ποσότητα που είναι δεσμευμένη με τα ανθρακικά και τα οξειδία του μαγγανίου, ενώ αυξάνεται το κλάσμα που είναι δεσμευμένο με το οργανικό υλικό.
- Η κατανομή του καδμίου δεν φαίνεται να επηρεάζεται από τη θέρμανση ούτε οι συγκεντρώσεις ούτε οι αναλογίες των κλασμάτων.
- Στην περίπτωση του μόλυβδου, με την ξήρανση φαίνεται να αυξάνονται τα κλάσματα που δεσμεύονται από τα οξειδία του σιδήρου και του οργανικού υλικού, ενώ μειώνεται ο μόλυβδος που είναι δεσμευμένος με τα οξειδία του μαγγανίου.
- Για τον σίδηρο, τα κλάσματα που είναι δεσμευμένα με τα ανθρακικά και τα οξειδία του μαγγανίου μειώνονται ενώ τα δεσμευμένα με οξειδία του σιδήρου αυξάνονται.
- Σε σχετικά άρθρα αναφέρεται ότι έχει διαπιστωθεί ότι η προκατεργασία των ιζημάτων και η ξήρανση επιφέρει μεταβολές στην κατανομή των μετάλλων στις γεωχημικές φάσεις. Έχει βρεθεί ότι με την ξήρανση του δείγματος μειώνονται τα μέταλλα στο ανταλλάξιμο κλάσμα και στο κλάσμα που είναι δεσμευμένα με τα ανθρακικά και αυξάνονται τα υπόλοιπα κλάσματα (Bordas and Bourg, 1998), διαπιστώσεις παρόμοιες με τα δικά μας συμπεράσματα. Από την άλλη, άλλοι ερευνητές έχουν διαπιστώσει το ακριβώς αντίθετο από το συμπέρασμα που προκύπτει από τα δικά μας πειράματα, δηλαδή, ότι η ξήρανση των ιζημάτων επιφέρει μεταβολή με μετακίνηση μετάλλων από τις λιγότερο διαθέσιμες φάσεις, προς τα περισσότερο διαθέσιμα κλάσματα (Baeyens et al., 2003). Γενικότερα, η ξήρανση στους 103 °C (Bordas and Bourg, 1998) καθώς και η προκατεργασία των δειγμάτων δεν συνιστάται όταν εξετάζεται η κατανομή των μετάλλων σε γεωχημικές φάσεις διότι επιφέρουν σημαντικές αλλαγές στην κατανομή των μετάλλων, κάτι που διαπιστώνεται και από άλλους ερευνητές (Rapin et al., 1986, Rubio and Ure, 1993, Davidson et al., 1999b, Buykx et al., 2000, Baeyens et al., 2003), με αποτέλεσμα να καταλήξουν ότι η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων θα πρέπει να εφαρμόζεται σε υγρό ίζημα.
- Κατά συνέπεια, επειδή φαίνεται ότι η προκατεργασία και η ξήρανση των δειγμάτων, πόσο μάλλον η ξήρανση στους 103 °C, επιδρά στην κατανομή των μετάλλων στις

διάφορες γεωχημικές φάσεις, αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί κατά τις διαδοχικές εκχυλίσεις υγρό ίζημα και κατά τους υπολογισμούς των συγκεντρώσεων να γίνονται οι απαραίτητες αναγωγές σε ξηρό βάρος.

3.3.3.2. Δοκιμές κλασματοποίησης σε θαλάσσια ιζήματα

3.3.3.2.1. Στόχος

Σε επιλεγμένα δείγματα εφαρμόζεται η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων του Tessier (Tessier et al., 1979) για την κλασματοποίηση των μετάλλων στο ίζημα για να προσδιοριστεί η κατανομή τους στις εξεταζόμενες γεωχημικές φάσεις. Η επιλογή των δειγμάτων έγινε με βάση τα αποτελέσματα των ολικών συγκεντρώσεων μετάλλων. Επιλέχθηκαν δείγματα που είχαν υψηλές ολικές συγκεντρώσεις σε μέταλλα.

3.3.3.2.2. Πειραματική διαδικασία

Τα ιζήματα δεν έχουν υποστεί προκατεργασία παρά μόνο ομογενοποίηση και αποθήκευση σε ψύξη 4 °C υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Ο τρόπος εφαρμογής των διαδοχικών εκχυλίσεων και ο τρόπος παραλαβής των εκχυλισμάτων μετά την ολοκλήρωση κάθε σταδίου περιγράφεται στο κεφάλαιο 2. Σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις. Τα δείγματα που επιλέχθηκαν ήταν από το λιμένα Πειραιά από τις θέσεις: 10 (δειγματοληψία 04/2006), 7 (δειγματοληψία 06/2006), 10, 31, 13 (δειγματοληψία 04/2007), 17, 24, 9, 10 (δειγματοληψία 12/2007), και από τον Θερμαϊκό κόλπο από τη θέση B1.

3.3.3.2.3. Αποτελέσματα

Στους πίνακες 3-18 έως 3-27 δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε mg/kg DS των δύο επαναλήψεων και οι μέσοι όροι αυτών.

Πίνακας 3-18 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 10, σε mg/kg DS

Τζημα 10	Zn (1)	Zn (2)	Zn†	Ni (1)	Ni (2)	Ni†	Cr (1)	Cr (2)	Cr†	Pb (1)	Pb (2)	Pb†	Cu (1)	Cu (2)	Cu†
Ανταλλάξιμα	0,2	0,1	0,2±0,01	5,4	4,7	5,0±0,5	1,1	0,9	1,0±0,1	20,1	18,7	19,4±1,0	0,2	0,1	0,1±0,1
Ανθρακικά	70,6	53,9	62,2± 11,8	7,6	6,9	7,2±0,5	1,3	0,9	1,1±0,3	75,5	64,1	69,8±8,0	1,9	2,6	2,2±0,5
Οξειδία μαγγανίου	19,6	15,0	17,3± 3,3	3,8	4,0	3,9±0,2	0,7	0,8	0,7±0,1	8,3	9,2	8,8±0,6	1,1	2,4	1,8±0,9
Οξειδία σιδήρου	160,5	124,0	142,2± 25,8	15,6	15,4	15,5±0,1	27,9	26,7	27,3±0,8	218,6	219,0	218,8± 0,3	2,4	2,1	2,3±0,2
Οργανικό υλικό	90,3	73,1	81,7± 12,2	5,0	8,2	6,6±2,3	16,2	14,5	15,3±1,2	57,4	56,9	57,1±0,3	184,0	181,3	182,7± 2,0
Άθροισμα	341,2	266,2	303,7± 53,0	37,4	39,2	38,3±1,3	47,1	43,7	45,4±2,4	379,9	367,9	373,9± 8,5	189,6	188,5	189,1± 0,8

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

Πίνακας 3-19 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 7, σε mg/kg DS

Τζημα 7	Zn (1)	Zn (2)	Zn†	Ni (1)	Ni (2)	Ni †	Cr (1)	Cr (2)	Cr†	Pb (1)	Pb (2)	Pb†	Cu (1)	Cu (2)	Cu†
Ανταλλάξιμα	0,51	0,52	0,52± 0,01	3,7	4,5	4,1±0,6	0,7	1,1	0,9±0,3	16,0	21,2	18,6±3,7	0,1	0,1	0,1±0,01
Ανθρακικά	24,02	24,24	24,13± 0,16	6,1	8,4	7,2±1,7	1,0	0,9	1,0±0,01	8,8	15,1	11,9±4,5	0,9	1,2	1,0±0,2
Οξειδία μαγγανίου	8,90	8,77	8,84± 0,09	2,5	2,9	2,7±0,3	0,3	0,5	0,4±0,1	5,3	6,7	6,0±1,0	0,6	0,8	0,7±0,1
Οξειδία σιδήρου	280,83	279,82	280,32±0,72	14,6	14,5	14,6±0,0	20,2	19,9	20,0±0,3	492,5	394,6	443,5±69,2	1,7	1,6	1,6±0,01
Οργανικό υλικό	83,19	75,47	79,33± 5,46	6,6	5,3	6,0±1,0	3,9	5,3	4,6±1,0	40,3	26,9	33,6±9,5	32,4	41,3	36,9±6,2
Άθροισμα	388,82	397,46	393,14±6,11	33,5	35,6	34,6±1,5	26,2	27,7	26,9±1,1	562,8	464,5	513,7±69,5	35,6	45,0	40,3±6,6

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

Πίνακας 3-20 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 10, σε mg/kg DS

Τζημα 10	Cu (1)	Cu (2)	Cu†	Pb (1)	Pb (2)	Pb†	Zn (1)	Zn (2)	Zn†
Ανταλλάξιμα	<1,2	<1,4	<1,3	14,3	18,5	16,4±2,9	<1,2	<1,4	<1,3
Ανθρακικά	2,8	3,4	3,1±0,4	80,4	100,0	90,2±13,9	56,7	58,4	57,6±1,2
Οξειδία μαγγανίου	<1,1	<1,4	<1,2	5,7	6,8	6,2±0,8	9,4	10,3	9,9±0,6
Οξειδία σιδήρου	1,8	1,9	1,9±0,1	215,8	223,4	219,6±5,4	111,0	132,7	121,9±15,4
Οργανικό υλικό	270,7	271,0	270,8±0,2	66,5	67,8	67,1±0,9	37,3	36,2	36,7±0,8
Άθροισμα	277,7	288,8	278,4±1,0	382,7	416,5	399,6±23,9	215,6	239,1	227,4±16,6

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

Πίνακας 3-21 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 31, σε mg/kg DS

Τζημα 31	Cu (1)	Cu (2)	Cu†	Pb (1)	Pb (2)	Pb†	Zn (1)	Zn (2)	Zn†
Ανταλλάξιμα	<1,1	<1,1	<1,1	14,6	15,2	14,9±0,5	<1,1	<1,1	<1,1
Ανθρακικά	1,6	1,5	1,6±0,1	33,0	27,4	30,2±4,0	42,0	42,5	42, 2±0,3
Οξειδία μαγγανίου	<1,1	<1,1	<1,1	<5,6	<5,7	<5,7	30,5	39,3	34,9±6,2
Οξειδία σιδήρου	2,4	2,2	2,3±0,2	170,9	226,1	198,5±39,0	205,2	230,9	218,1±18,2
Οργανικό υλικό	98,5	78,2	88,3±14,4	41,5	38,2	39,8±2,4	40,4	72,5	56,4±22,7
Άθροισμα	104,8	84,1	94,4±14,6	265,7	312,5	289,1±33,1	319,3	386,3	352,8±47,4

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

Πίνακας 3-22 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 13, σε mg/kg DS

Τζημα 13	Cu (1)	Cu (2)	Cu†	Pb (1)	Pb (2)	Pb†	Zn (1)	Zn (2)	Zn†
Ανταλλάξιμα	<0,9	<0,8	<0,9	13,9	12,9	13,4±0,7	<0,9	<0,8	<0,9
Ανθρακικά	1,9	1,6	1,8±0,2	36,8	32,1	34,5±3,4	31,1	33,2	32,2±1,5
Οξειδία μαγγανίου	<0,9	0,9	<0,9	<4,6	<4,6	<4,6	6,0	5,5	5,7±0,3
Οξειδία σιδήρου	2,0	1,9	1,9±0,01	119,2	118,3	118,8±0,7	82,2	81,5	81,9±0,5
Οργανικό υλικό	78,7	84,7	81,7±4,3	38,5	37,8	38,1±0,5	44,0	35,3	39,7±6,2
Άθροισμα	84,4	89,9	87,2±4,0	213,1	205,7	209,4±5,2	164,2	156,4	160,3±5,6

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

Πίνακας 3-23 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 17, σε mg/kg DS

Τζημα 17	Cu (1)	Cu (2)	Cu†	Pb (1)	Pb (2)	Pb†	Zn (1)	Zn (2)	Zn†
Ανταλλάξιμα	<1,0	<1,0	<1,0	9,9	13,8	11,8±2,8	1,4	1,6	1,5±0,1
Ανθρακικά	<1,0	<1,0	<1,0	23,3	14,5	18,9±6,3	39,8	49,1	44,5±6,6
Οξειδία μαγγανίου	<1,0	<1,0	<1,0	7,0	1,6	4,3±3,8	19,3	44,1	31,7±17,6
Οξειδία σιδήρου	3,1	3,0	3,0±0,1	170,7	168,4	169,6±1,6	147,2	143,7	145,5±2,5
Οργανικό υλικό	159,3	151,6	155,4±5,4	43,0	47,0	45,0±2,8	82,2	63,0	72,6±13,6
Άθροισμα	162,3	154,5	158,4±5,5	254,0	245,3	249,6±6,2	311,4	340,6	295,7±8,3

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

Πίνακας 3-24 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 24, σε mg/kg DS

Τζημα 24	Cu (1)	Cu (2)	Cu†	Pb (1)	Pb (2)	Pb†	Zn (1)	Zn (2)	Zn†
Ανταλλάξιμα	1,6	1,7	1,6±0,01	13,2	14,0	13,6±0,6	1,6	1,7	1,6±0,01
Ανθρακικά	1,2	1,2	1,2±0,0	9,5	9,2	9,4±0,2	3,8	3,2	3,5±0,4
Οξειδία μαγγανίου	1,6	1,6	1,6±0,01	8,1	8,1	8,1±0,02	5,3	3,3	4,3±1,4
Οξειδία σιδήρου	3,8	3,2	3,5±0,4	163,1	170,5	166,8±5,2	200,1	226,2	213,1±18,4
Οργανικό υλικό	230,9	248,8	239,8±12,7	49,5	48,8	49,1±0,5	75,5	84,1	79,8±6,1
Άθροισμα	239,1	256,4	247,8±12,2	243,3	250,7	247,0±5,2	286,2	318,4	302,3±22,8

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

Πίνακας 3-25 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 9, σε mg/kg DS

Τζημα 9	Cu (1)	Cu (2)	Cu†	Pb (1)	Pb (2)	Pb†	Zn (1)	Zn (2)	Zn†
Ανταλλάξιμα	1,2	1,1	1,2±0,1	10,2	9,7	9,9±0,4	1,2	1,1	1,2±0,1
Ανθρακικά	1,5	7,8	4,7±4,4	65,6	72,4	69,0±4,8	91,8	129,0	110,4±26,3
Οξειδία μαγγανίου	1,2	1,1	1,1±0,1	5,8	3,1	4,5±1,9	16,9	23,3	20,1±4,5
Οξειδία σιδήρου	5,0	5,0	5,0±0,02	207,6	357,6	282,6±106,1	225,1	331,2	278,2±75,0
Οργανικό υλικό	1008,7	1157,3	1083,0±105,1	52,0	105,8	78,9±38,1	159,7	200,7	180,2±29,0
Άθροισμα	1017,6	1172,3	1095,0±109,4	341,2	548,6	444,9±146,7	494,7	685,3	590,0±134,7

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

Πίνακας 3-26 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση 10, σε mg/kg DS

Ίζημα 10	Cu (1)	Cu (2)	Cu†	Pb (1)	Pb (2)	Pb†	Zn (1)	Zn (2)	Zn†
Ανταλλάξιμα	1,1	1,1	1,1±0,01	9,8	10,4	10,1±0,4	1,1	1,1	1,1±0,01
Ανθρακικά	1,3	1,4	1,3±0,1	40,2	37,6	38,9±1,8	76,1	74,9	75,5±0,9
Οξειδία μαγγανίου	1,1	1,1	1,1±0,0	5,5	5,6	5,6±0,1	18,7	16,1	17,4±1,8
Οξειδία σιδήρου	3,8	3,6	3,7±0,1	234,0	220,3	227,1±9,7	227,2	225,0	226,1±1,6
Οργανικό υλικό	223,0	229,9	226,5±4,9	65,9	60,5	63,2±3,9	79,8	95,6	87,7±11,1
Άθροισμα	230,2	237,3	233,7±5,0	355,5	334,4	345,0±14,9	403,02	412,7	407,9±6,9

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

-Θερμαϊκός Κόλπος

Επιλέχθηκε το ίζημα από την θέση δειγματοληψίας B1, διότι από όσα δείγματα στάλθηκαν στο εργαστήριο, είχε την υψηλότερη συγκέντρωση σε ολικά μέταλλα. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων δίνονται σε συγκεντρώσεις μετάλλων σε mg/kg DS:

Πίνακας 3-27 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει μεθόδου Tessier για το δείγμα από τη θέση B1, σε mg/kg DS

Ίζημα B1	Cu (1)	Cu (2)	Cu†	Pb (1)	Pb (2)	Pb†	Zn (1)	Zn (2)	Zn†
Ανταλλάξιμα	1,6	1,4	1,5±0,2	14,4	11,6	13,0±1,9	1,6	1,4	1,5±0,2
Ανθρακικά	1,5	1,3	1,4±0,2	14,7	5,3	10,0±6,7	8,7	7,1	7,9±1,1
Οξειδία μαγγανίου	1,6	1,4	1,5±0,2	8,0	6,8	7,4±0,8	8,1	5,3	6,7±2,0
Οξειδία σιδήρου	3,9	2,9	3,4±0,7	36,6	43,9	40,2±5,1	104,7	73,7	89,2±21,9
Οργανικό υλικό	49,9	41,7	45,8±5,8	34,0	28,4	31,2±4,0	56,9	47,5	52,2±6,6
Άθροισμα	58,5	48,6	53,6±7,0	107,6	96,0	101,8±8,2	179,99	134,9	157,5±31,9

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

3.3.3.2.4. Συγκεντρωτικά συμπεράσματα κλασματοποίησης μετάλλων

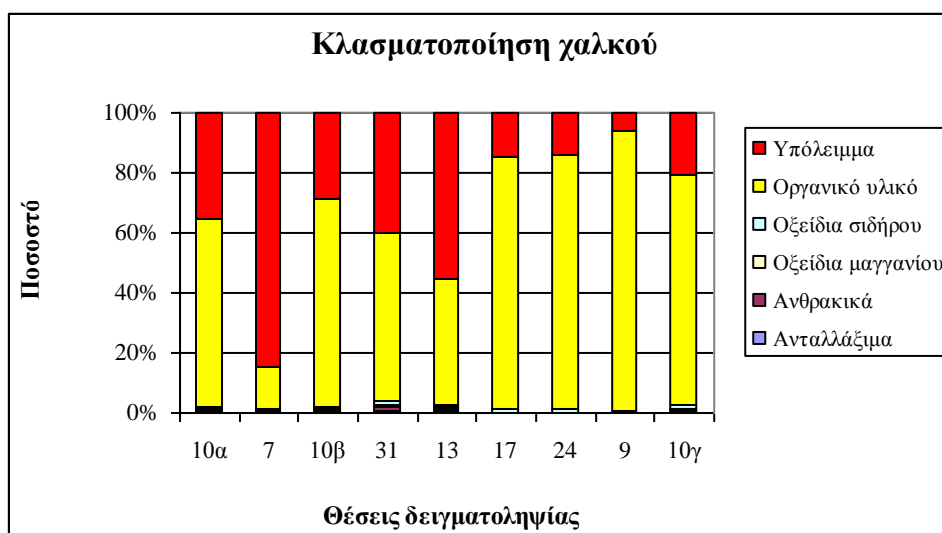
Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζεται γραφικά ανά μέταλλο, η κατανομή των μετάλλων στις διάφορες γεωχημικές φάσεις των δειγμάτων των θαλάσσιων ιζημάτων από τον λιμένα Πειραιά. Το υπολειπόμενο κλάσμα που αναφέρεται στα παρακάτω διαγράμματα ως υπόλειμμα, υπολογίζεται από τη διαφορά μεταξύ της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων και του αθροίσματος των συγκεντρώσεων των πέντε κλασμάτων.

Όσον αφορά την κατανομή των μετάλλων, σε γενικές γραμμές, το μεγαλύτερο μέρος ανιχνεύεται είτε στο κλάσμα που είναι ευαίσθητο στις αναγωγικές συνθήκες, στο αναγωγίμο κλάσμα, όπου περιλαμβάνει τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα με οξείδια του σιδήρου και μαγγανίου, είτε στο οξειδώσιμο κλάσμα όπου αναφέρεται στα δεσμευμένα με οργανικό υλικό και θειούχα, και μια μικρότερη ποσότητα μετράται στα πρώτα δύο κλάσματα, στο ανταλλάξιμο και στα δεσμευμένα σε ανθρακικά. Στα ανοξικά ιζήματα τα μέταλλα είναι κυρίως δεσμευμένα με το οργανικό υλικό και τα θειούχα (Cantwell et al., 2002). Η ανίχνευση σημαντικής ποσότητας μετάλλων στην αναγωγίμη και στην οξειδώσιμη φάση, υποδηλώνει ότι υπάρχει κίνδυνος να καταστεί χημικά κινητική μία σημαντική ποσότητα μετάλλων λόγω μεταβολών στις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων, χαλκού, ψευδαργύρου και μολύβδου, στο ανταλλάξιμο κλάσμα είναι χαμηλές, όπως έχει προκύψει και στους Tessier et al. (Tessier et al., 1979) όπου αναφέρεται ότι το ποσοστό του ανταλλάξιμου προς την ολική συγκέντρωση των μετάλλων είναι χαμηλό. Επομένως η συγκέντρωση των μετάλλων που θεωρείται περισσότερο διαθέσιμη σε σχέση με τις άλλες φάσεις είναι μικρή.

Χαλκός

Το παρακάτω διάγραμμα απεικονίζει την κατανομή του χαλκού σε έξι κλάσματα, σε δείγματα από τις θέσεις δειγματοληψίας που αναγράφονται στον άξονα των x.



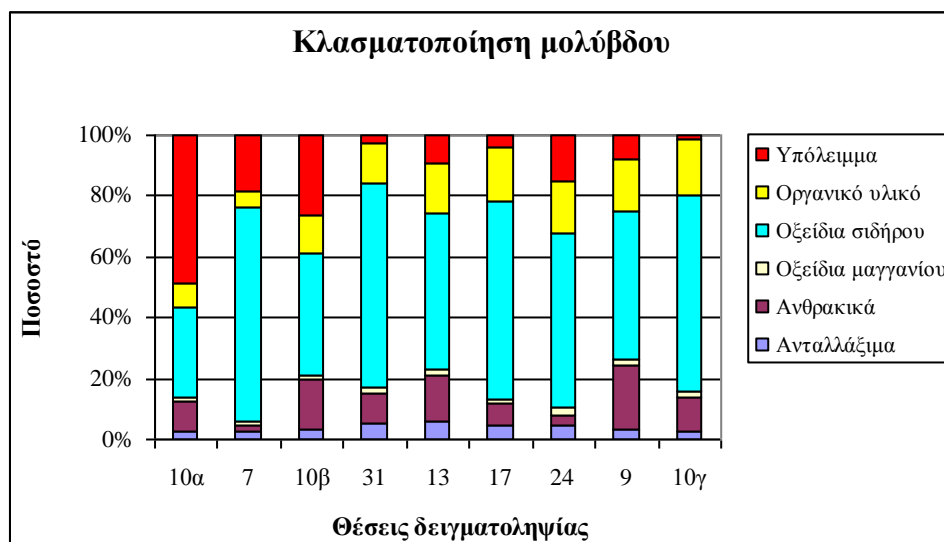
Διάγραμμα 3-4 Κατανομή του χαλκού σε δείγματα των θέσεων δειγματοληψίας του άξονα των x, στα εξής κλάσματα: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά και το υπολειπόμενο κλάσμα

Σε αρκετές περιπτώσεις, οι διαδοχικές εκχυλίσεις δείχνουν μία παρόμοια κατανομή των μετάλλων στις διάφορες φάσεις των ιζημάτων, παρά τη διαφορετική προέλευση τους και τα διαφορετικά χαρακτηριστικά τους (Kirkelund et al., 2010). Έτσι, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, σε όλα τα δείγματα, ο χαλκός βρίσκεται κυρίως στη φάση του οργανικού υλικού (στην οξειδώσιμη φάση), κάτι που δείχνει τη μεγάλη τάση του χαλκού να προσροφάται στο οργανικό υλικό και τα θειούχα, ενώ οι συγκεντρώσεις του στα άλλα κλάσματα ήταν πολύ μικρές. Αυτό το συμπέρασμα βρίσκεται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα και άλλων ερευνητών (Yu et al., 2001b, Samanidou and Fytianos, 1987, Gomez-Ariza et al., 1999, Yu et al., 2001a, Sahuquillo et al., 2002, Fytianos and Lourantou, 2004, Kelderman and Osman, 2007, Kurilov et al., 2009, Pardo et al., 1990, Arias et al., 2008, Wallmann et al., 1993, Buykx et al., 2000, LopezSanchez et al., 1996, Dollar et al., 2001, Ramos et al., 1999, Davidson et al., 1994, Thomas et al., 1994, Argese et al., 2003, Cappuyns et al., 2006, Li et al., 2009, Barona and Romero, 1996, McLaren and Crawford, 1973).

Ένα σημαντικό κλάσμα της ολικής συγκέντρωσης του χαλκού μετρήθηκε στο υπολειπόμενο κλάσμα, το οποίο κυμαίνεται από 20 έως 40% για τα δείγματα που προέρχονται από τις θέσεις 10-31, ενώ στη θέση 7 το ποσοστό είναι υψηλότερο από 80%.

Μόλυβδος

Το παρακάτω διάγραμμα απεικονίζει την κατανομή του μολύβδου σε έξι κλάσματα, σε δείγματα των θέσεων δειγματοληψίας που αναγράφονται στον άξονα των x.



Διάγραμμα 3-5 Κατανομή του μολύβδου σε δείγματα των θέσεων δειγματοληψίας του άξονα των x, στα εξής κλάσματα: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά και το υπολειπόμενο κλάσμα

Ο μολύβδος σχετίζεται κυρίως με την αναγωγίμη φάση, τα οξείδια του σιδήρου και σε μικρότερο βαθμό με τα ανθρακικά και το οργανικό υλικό. Στα δείγματα 7, 17, 24 και 31,

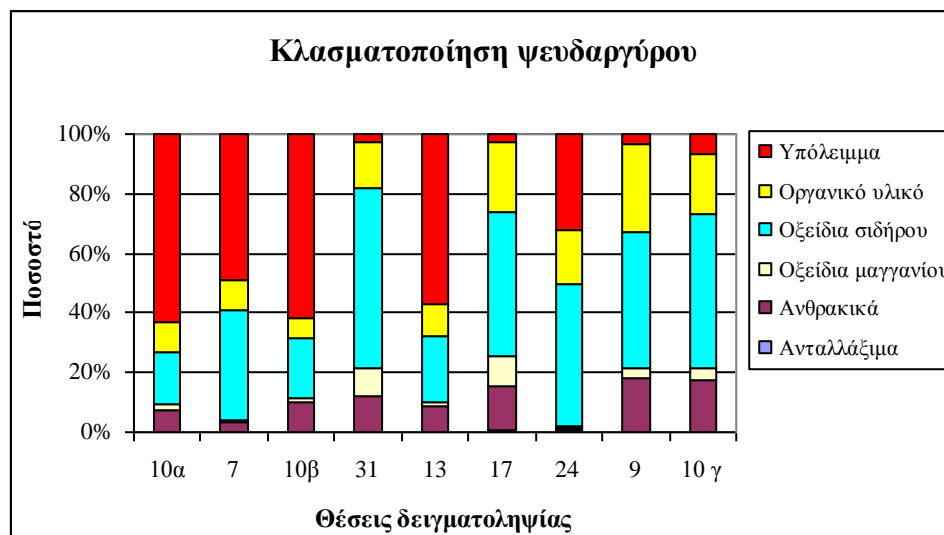
πάνω από το 60% του μολύβδου είναι δεσμευμένο με τα οξείδια του σιδήρου, υποδηλώνοντας τη μεγάλη τάση του μολύβδου να προσροφάται στα οξείδια του σιδήρου (Gomez-Ariza et al., 1999, Peltier et al., 2005, Simpson et al., 2002, Pardo et al., 1990, LopezSanchez et al., 1996, Sahuquillo et al., 2002, Xu et al., 2009, Sutherland et al., 2000, Barona and Romero, 1996, Papadopoulos et al., 1997, Frentiu et al., 2008). Συγκριτικά με άλλα μέταλλα (π.χ. τον χαλκό, τον ψευδάργυρο, το κάδμιο και το νικέλιο), ο μολύβδος παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στα οξείδια (CCME, 1999d).

Στα περισσότερα δείγματα, το μεγαλύτερο μέρος του μολύβδου εκχυλίστηκε και στα πέντε κλάσματα, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μολύβδος στο υπολειπόμενο κλάσμα, υποδεικνύοντας τη μεγάλη πιθανόν κινητικότητα του μολύβδου. Αυτό το συμπέρασμα ενισχύεται και από το γεγονός ότι ο μολύβδος ήταν το μοναδικό μέταλλο που ανιχνεύθηκε στο ανταλλάξιμο κλάσμα σε σημαντική συγκέντρωση σε όλα τα δείγματα.

Πάντως, σε αντίθεση με τον χαλκό, ο μολύβδος, σε αρκετές περιπτώσεις, δεν παρουσιάζει συγκεκριμένη κατανομή στα ιζήματα. Σε άλλες περιπτώσεις, είναι περισσότερο διαθέσιμος όταν ένα σημαντικό ποσοστό βρίσκεται στο ανταλλάξιμο κλάσμα, και σε άλλες λιγότερο διαθέσιμος διότι βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα κλάσματα στην αναγωγή, στην οξειδωσιμη και στην υπολειπόμενη φάση (Kirkelund et al., 2010).

Ψευδάργυρος

Το παρακάτω διάγραμμα απεικονίζει την κατανομή του ψευδάργυρου σε έξι κλάσματα, σε δείγματα των θέσεων δειγματοληψίας που αναγράφονται στον άξονα των x.



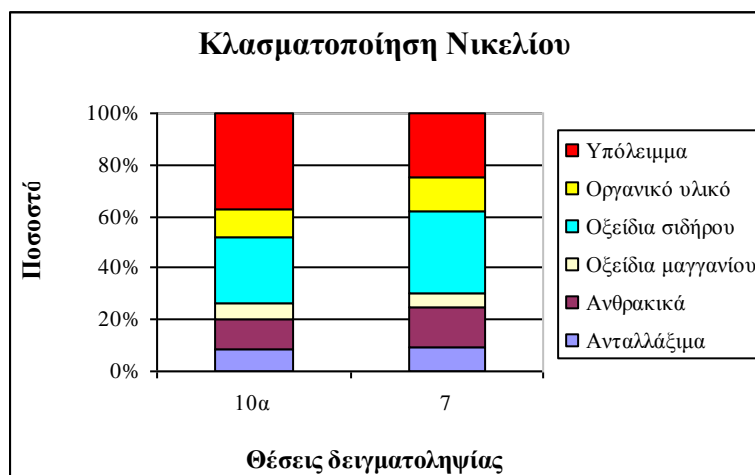
Διάγραμμα 3-6 Κατανομή του ψευδάργυρου σε δείγματα των θέσεων δειγματοληψίας του άξονα των x, στα εξής κλάσματα: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά και το υπολειπόμενο κλάσμα

Ο ψευδάργυρος συνδέεται κυρίως με την αναγώγιμη φάση, τα οξειδία του σιδήρου και σε μικρότερο βαθμό με τα οξειδία του μαγγανίου. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφέρει και άλλοι ερευνητές (Yu et al., 2001a, Peltier et al., 2005, Kelderman and Osman, 2007, Pardo et al., 1990, Wallmann et al., 1993, LopezSanchez et al., 1996, Ramos et al., 1999, Tokalioglu et al., 2000, Li et al., 2009, Papadopoulos et al., 1997) (Ρίου et al., 2009). Σε μικρότερο βαθμό ήταν δεσμευμένος με τα ανθρακικά και το οργανικό υλικό.

Μεταξύ των δειγμάτων, παρουσιάστηκε σημαντική διαφοροποίηση στη κατανομή του ψευδαργύρου στα πέντε κλάσματα, κάτι που δεν παρατηρήθηκε στα άλλα δύο μέταλλα, του χαλκού και του μολύβδου. Στα δείγματα 7, 10 (και τις δύο φορές) και 13, αξίζει να αναφερθεί ότι ένα σημαντικό ποσοστό του ψευδάργυρου είναι δεσμευμένο με τα οξειδία του μαγγανίου. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα 31 όπου ο ψευδάργυρος είναι κυρίως δεσμευμένος με το οργανικό υλικό ενώ στα άλλα κλάσματα απαντάται σε πολύ μικρά ποσοστά. Σε δείγματα τεσσάρων θέσεων δειγματοληψίας (9, 10, 17, 31) δεν βρέθηκε ψευδάργυρος στο υπολειπόμενο κλάσμα, υποδηλώνοντας την σχετικά, με τα άλλα μέταλλα, μεγάλη κινητικότητα του ψευδαργύρου (Tack et al., 1996, Stephens et al., 2001, Lions et al., 2007, Sibley et al., 1996).

Νικέλιο

Το παρακάτω διάγραμμα απεικονίζει την κατανομή του νικελίου σε έξι κλάσματα, στα δείγματα των θέσεων δειγματοληψίας που αναγράφονται στον άξονα των x.



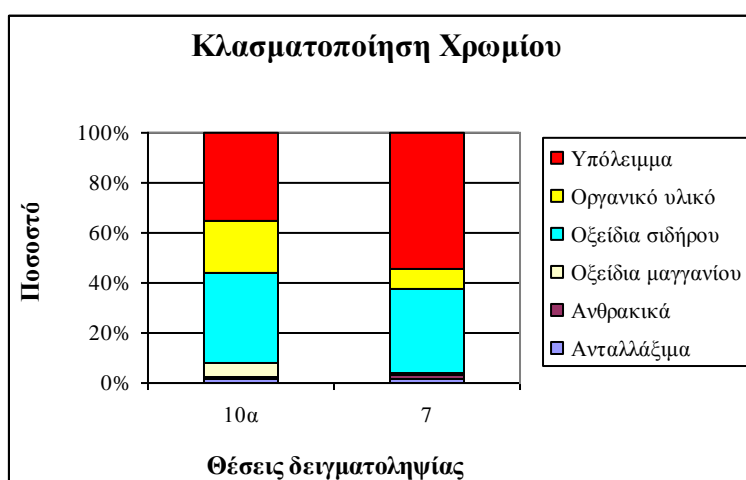
Διάγραμμα 3-7 Κατανομή του νικελίου σε δείγματα των θέσεων δειγματοληψίας του άξονα των x, στα εξής κλάσματα: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξειδία σιδήρου, δεσμευμένα με οξειδία μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά και το υπολειπόμενο κλάσμα

Κλασματοποίηση για το νικέλιο πραγματοποιήθηκε μόνο για τα δείγματα 7(α) και 10(α). Το νικέλιο κατανεμήθηκε σε όλα τα κλάσματα, σε μεγαλύτερο ποσοστό στα δεσμευμένα με τα οξειδία του σιδήρου και στο υπολειπόμενο κλάσμα, και σε μικρότερο ποσοστό δεσμευμένο

στα ανθρακικά και στο οργανικό υλικό. Το νικέλιο που εκλύεται στο περιβάλλον καταλήγει στο χώμα ή στο ίζημα όπου δεσμεύεται ισχυρά σε σωματίδια που περιέχουν σίδηρο ή μαγγάνιο (USPHS, 2005b). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Papadopoulos et al., 1997). Μικρή ποσότητα του νικελίου ανιχνεύθηκε και στο ανταλλάξιμο κλάσμα. Περισσότερο από 30% του νικελίου ήταν στο υπολειπόμενο κλάσμα οπότε αναμένεται να παρουσιάζει μειωμένη διαθεσιμότητα και κινητικότητα.

Χρώμιο

Το παρακάτω διάγραμμα απεικονίζει την κατανομή του χρωμίου σε έξι κλάσματα, στα δείγματα των θέσεων δειγματοληψίας που αναγράφονται στον άξονα των x.



Διάγραμμα 3-8 Κατανομή του χρωμίου σε δείγματα των θέσεων δειγματοληψίας του άξονα των x, στα εξής κλάσματα: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά και το υπολειπόμενο κλάσμα

Κλασματοποίηση για το χρώμιο πραγματοποιήθηκε μόνο για τα δείγματα 7(α) και 10(α). Το χρώμιο ήταν κυρίως δεσμευμένο με τα οξείδια του σιδήρου, όπως έχει διαπιστωθεί και από άλλους ερευνητές (Yu et al., 2001b), και σε μικρότερο ποσοστό με το οργανικό υλικό.

3.3.3.3. Δοκιμές κλασματοποίησης σε εμπλουτισμένο με μέταλλα ίζημα

3.3.3.3.1. Στόχος

Στόχος των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν να διαπιστωθεί η τάση δέσμευσης των μετάλλων στις γεωχημικές φάσεις του ιζήματος σε περίπτωση έκθεσής του σε πολύ ρυπασμένη από μέταλλα υδάτινη στήλη.

3.3.3.3.2. Πειραματική διαδικασία

Για τον σκοπό αυτού του πειράματος παρασκευάστηκε ίζημα εμπλουτισμένο με μέταλλα με τη διαδικασία που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 2. Το ίζημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν από τη θέση 17. Μετά από δύο μήνες από τον εμπλουτισμό του ιζήματος, αφαιρέθηκε η υδάτινη στήλη και πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις κλασματοποίησης στο ίζημα.

3.3.3.3.3. Αποτελέσματα

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις επαναλήψεις αναλύσεων διαδοχικών εκχυλίσεων στο δείγμα. Τα αποτελέσματα για κάθε μέταλλο δίνονται ξεχωριστά στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 3-28 Μεταβολή στη συγκέντρωση του χαλκού στα κλάσματα, βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier, μετά από εμπλουτισμό ιζήματος (θέση 17) με ρυπασμένο με μέταλλα νερό, σε mg/kg DS

mg Cu/kg DS	Εμπλουτισμένο ίζημα 17 (1)	Εμπλουτισμένο ίζημα 17 (2)	Εμπλουτισμένο ίζημα 17 (3)	Εμπλουτισμένο ίζημα 17 (4)	Εμπλουτισμένο ίζημα 17 [†]	(φρέσκο) 17 [†]
Ανταλλάξιμα	0,5	0,6	0,6	0,4	0,5±0,1	<1,0
Ανθρακικά	8,7	9,4	9,6	10,2	9,5±0,6	<1,0
Οξειδία μαγγανίου	0,8	0,8	0,6	0,6	0,7±0,1	<1,0
Οξειδία σιδήρου	2,9	2,5	2,3	2,6	2,6±0,2	3,0±0,1
Οργανικό υλικό	163,3	170,8	177,8	163,2	168,8±7,0	155,4±5,4
Άθροισμα	176,1	184,0	191,0	176,9	182,0±7,0	158,4±5,5

[†] Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

Πίνακας 3-29 Μεταβολή στη συγκέντρωση του ψευδάργυρου στα κλάσματα, βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier, μετά από εμπλουτισμό ιζήματος (θέση 17) με ρυπασμένο μέταλλα νερό, σε mg/kg DS

mg Zn/kg DS	Εμπλουτισμένο ιζημα 17 (1)	Εμπλουτισμένο ιζημα 17 (2)	Εμπλουτισμένο ιζημα 17 (3)	Εμπλουτισμένο ιζημα 17 (4)	Εμπλουτισμένο ιζημα 17 [†]	(φρέσκο) 17 [†]
Ανταλλάξιμα	2,5	1,2	1,4	2,4	1,9±0,7	1,5±0,1
Ανθρακικά	54,9	56,7	56,8	60,0	57,1±2,1	44,5±6,6
Οξειδία μαγγανίου	17,0	6,8	12,0	10,2	11,5±4,3	31,7±17,6
Οξειδία σιδήρου	135,9	151,4	153,5	135,4	144,0±9,7	145,5±2,5
Οργανικό υλικό	69,5	65,4	69,5	69,4	68,4±2,0	72,6±13,6
Άθροισμα	279,8	281,6	293,1	277,4	283,0±7,0	295,7±8,3

[†] Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

Πίνακας 3-30 Μεταβολή στη συγκέντρωση του μόλυβδου στα κλάσματα, βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier, μετά από εμπλουτισμό ιζήματος (θέση 17) με ρυπασμένο με μέταλλα νερό, σε mg/kg DS

mg Pb/kg DS	Εμπλουτισμένο ιζημα 17 (1)	Εμπλουτισμένο ιζημα 17 (2)	Εμπλουτισμένο ιζημα 17 (3)	Εμπλουτισμένο ιζημα 17 (4)	Εμπλουτισμένο ιζημα 17 [†]	(φρέσκο) 17 [†]
Ανταλλάξιμα	12,3	15,3	16,8	13,9	14,6±2,0	11,8±2,8
Ανθρακικά	102,5	68,5	81,9	71,0	81,0±15,5	18,9±6,3
Οξειδία μαγγανίου	4,0	3,9	6,0	5,0	4,7±1,0	4,3±3,8
Οξειδία σιδήρου	181,4	235,4	220,5	264,0	225,3±34,4	169,6±1,6
Οργανικό υλικό	34,2	39,9	39,1	43,7	39,2±3,9	45,0±2,8
Άθροισμα	334,4	363,0	364,3	397,7	364,8±25,9	249,6±6,2

[†] Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

3.3.3.3.4. Συζήτηση

Αν και η υδάτινη στήλη περιείχε μέταλλα σε υψηλή συγκέντρωση, εντούτοις, δεν ήταν σημαντική η ποσότητα των μετάλλων που φαίνεται να δεσμεύτηκε από τις υπό εξέταση φάσεις του ιζήματος, με εξαίρεση τον μόλυβδο.

Στην περίπτωση του χαλκού, σημειώθηκε μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού που δεσμεύεται από τα ανθρακικά και το οργανικό υλικό.

Όσον αφορά τον ψευδάργυρο, παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσής του που δεσμεύεται από τα ανθρακικά, ενώ η συγκέντρωσή του στα υπόλοιπα κλάσματα δεν υφίστανται σημαντικές μεταβολές.

Για το μόλυβδο, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσής του στα κλάσματα που είναι δεσμευμένος με τα ανθρακικά και τα οξείδια του σιδήρου.

Και σε αυτή την περίπτωση, διακρίνεται πόσο σημαντικό ρόλο παίζουν τα ανθρακικά στη δέσμευση μετάλλων όταν είναι ελεύθερα στην υδάτινη στήλη, όπως παρατηρήθηκε και στις δοκιμές οξυγόνωσης, αποξυγόνωσης αλλά και στα πειράματα μεταβολής της τιμής του pH.

3.3.3.4. Πείραμα διερεύνησης των μεταβολών στην κατανομή των μετάλλων μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα αποθήκευσης

3.3.3.4.1. Στόχος

Πρόκειται για πείραμα στο οποίο διερευνώνται πιθανόν μεταβολές που μπορεί να επέλθουν στην κατανομή των μετάλλων κατά τη μη προσεκτική αποθήκευση ιζημάτων και την έκθεσή τους στον ατμοσφαιρικό αέρα. Κατά κάποιο τρόπο, προσεγγίζονται διεργασίες οξείδωσης και ανακατανομής μετάλλων, που πιθανόν να υποστεί το βυθοκόρημα σε μια δεξαμενή κατακράτησης ιζήματος, χωρίς την ύπαρξη σημαντικής υπερκείμενης υδάτινης φάσης, μετά τη διέλευση ενός έτους.

3.3.3.4.2. Πειραματική διαδικασία

Σε αυτή την περίπτωση τοποθετήθηκε ίζημα σε πλαστικό δοχείο χωρίς να έχει διοχετευθεί αέριο άζωτο κατά την αποθήκευσή του. Από αυτό το ίζημα παρελήφθη δείγμα από το στρώμα που βρισκόταν κάτω από το υπερκείμενο οξειδωμένο όπου και υποβλήθηκε σε διεργασία διαδοχικών εκχυλίσεων. Οι δοκιμές έγιναν για το ίζημα 17 πραγματοποιώντας δύο επαναλήψεις.

3.3.3.4.3. Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων αναγράφονται στους παρακάτω πίνακες για κάθε μέταλλο ξεχωριστά. Δίνονται τα αποτελέσματα για κάθε επανάληψη, ο μέσος όρος καθώς και τα αποτελέσματα της κλασματοποίησης ιζήματος το οποίο προέρχεται από πρόσφατη δειγματοληψία και χαρακτηρίζεται ως 'φρέσκο'.

Πίνακας 3-31 Συγκέντρωση χαλκού στα κλάσματα, βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier, μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα αποθήκευσης-θέση 17 (mg/kg DS)

mg Cu/kg DS	1 έτους 17 (1)	1 έτους 17 (2)	1 έτους 17 [†]	(φρέσκο) 17 [†]
Ανταλλάξιμα	0,7	0,6	0,6±0,1	<1,0
Ανθρακικά	2,7	2,3	2,5±0,3	<1,0
Οξείδια μαγγανίου	0,7	0,6	0,6±0,1	<1,0
Οξείδια σιδήρου	2,8	2,9	2,8±0,1	3,0±0,1
Οργανικό υλικό	143,3	139,1	141,2±3,0	155,4±5,4
Άθροισμα	150,2	145,4	147,8±3,4	158,4±5,5

[†] Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

Πίνακας 3-32 Συγκέντρωση ψευδαργύρου στα κλάσματα, βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier, μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα αποθήκευσης-θέση 17 (mg/kg DS)

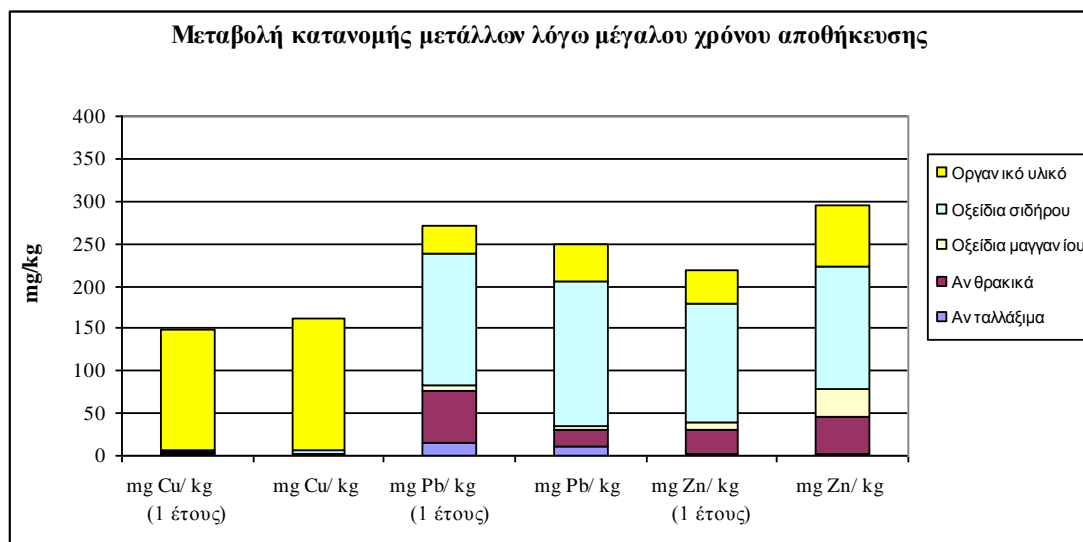
mg Zn/kg DS	1 έτους 17 (1)	1 έτους 17 (2)	1 έτους 17 [†]	(φρέσκο) 17 [†]
Ανταλλάξιμα	2,6	2,3	2,5±0,2	1,5±0,1
Ανθρακικά	32,7	22,2	27,4±7,5	44,5±6,6
Οξείδια μαγγανίου	11,6	8,6	10,1±2,1	31,7±17,6
Οξείδια σιδήρου	118,1	118,9	118,5±0,6	145,5±2,5
Οργανικό υλικό	44,1	37,0	40,6±5,0	72,6±13,6
Άθροισμα	209,2	189,0	199,1±14,3	295,7±8,3

[†] Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

Πίνακας 3-33 Συγκέντρωση μολύβδου στα κλάσματα, βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier, μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα αποθήκευσης-θέση 17 (mg/kg DS)

mg Pb/kg DS	1 έτους 17 (1)	1 έτους 17 (2)	1 έτους 17 [†]	(φρέσκο) 17 [†]
Ανταλλάξιμα	16,3	15,2	15,7±0,8	11,8±2,8
Ανθρακικά	73,5	49,2	61,3±17,2	18,9±6,3
Οξείδια μαγγανίου	6,8	3,8	5,3±2,1	4,3±3,8
Οξείδια σιδήρου	153,2	159,8	156,5±4,7	169,6±1,6
Οργανικό υλικό	30,8	33,1	31,9±1,6	45,0±2,8
Άθροισμα	280,5	260,9	270,7±13,8	249,6±6,2

[†] Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση



Διάγραμμα 3-9 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής των συγκεντρώσεων των μετάλλων χαλκού, μολύβδου και ψευδαργύρου στις γεωχημικές φάσεις του ιζήματος λόγω μεγάλης χρονικής διάρκειας αποθήκευσης

3.3.3.4.4. Συζήτηση

Ο χαλκός υφίσταται μικρή μείωση στο κλάσμα που βρίσκεται δεσμευμένος με το οργανικό υλικό, ενώ η συγκέντρωσή του στα άλλα κλάσματα δεν μεταβάλλεται.

Στην περίπτωση του ψευδαργύρου παρατηρήθηκε μείωση στα κλάσματα των ανθρακικών, των οξειδίων του σιδήρου και του οργανικού υλικού. Πιθανόν, η επαναιώρηση που είχε υποστεί το δείγμα σε προηγούμενα πειράματα από τη μία να βοηθάει στην έκλυση των μετάλλων, αλλά από την άλλη να επιδρά περισσότερο στη διεργασία της ανακατανομής του εκλύομένου χαλκού και ψευδαργύρου σε άλλες γεωχημικές φάσεις, όπως παρατηρήθηκε για τα ανθρακικά.

Για τον μόλυβδο φαίνεται ότι γίνεται ανακατανομή. Διακρίνεται μικρή μείωση των κλασμάτων των οξειδίων του σιδήρου και του οργανικού υλικού που οδηγεί σε αύξηση του κλάσματος των ανθρακικών.

3.4. Δοκιμές έκπλυσης

3.4.1. Στόχος

Οι δοκιμές έκπλυσης εφαρμόζονται για να εξεταστεί η κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων. Εξετάστηκαν διάφορες δοκιμές έκπλυσης που προτείνονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και άλλους διεθνείς οργανισμούς με στόχο τη σύγκριση τους ως προς το ποσοστό και τα χαρακτηριστικά των δεσμευμένων μετάλλων που εκλύονται κατά τη δοκιμή.

Αρχικά εφαρμόστηκε η δοκιμή έκπλυσης με απιονισμένο νερό, σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/1, ώστε να εκτιμηθεί η άμεσα εκλύομενη και διαθέσιμη ποσότητα των μετάλλων από το ιζημα. Η δοκιμή έκπλυσης με απιονισμένο νερό σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/1 εφαρμόζεται με αναλογία υγρού και στερεού κλάσματος, L/S = 2 L/kg σε δείγματα με υγρασία μεγαλύτερη από 30%, και προτείνεται στην Απόφαση 2003/33/EK του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τον χαρακτηρισμό αποβλήτων που αποτίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Η πειραματική διαδικασία εφαρμογής του πρότυπου EN 12457/1 περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.5.1.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η μέθοδος TCLP που προτείνεται από την EPA για το χαρακτηρισμό στερεών, υγρών και πολυφασικών αποβλήτων που διατίθενται σε ΧΥΤΑ.

Πραγματοποιήθηκε επίσης σειρά πειραμάτων όπου εφαρμόστηκαν παραπάνω από μία αναλογίες όγκου του μέσου έκπλυσης προς τη μάζα ιζήματος (V/m) ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της αναλογίας όγκου του μέσου έκπλυσης προς τη μάζα ιζήματος που εφαρμόζεται στις δοκιμές έκπλυσης, στην ποσότητα των μετάλλων που εκλύεται. Οι δοκιμές αυτές πραγματοποιήθηκαν με απιονισμένο νερό και με το εκχυλιστικό μέσο που εφαρμόζεται στη μέθοδο TCLP.

Έλαβε χώρα δοκιμή έκπλυσης με θαλασσινό νερό που στηρίζεται στο προτεινόμενο από την EPA elutriation test. Με αυτή τη δοκιμή δίνεται η δυνατότητα άμεσης σύγκρισης με εφαρμόσιμα όρια ποιότητας στο νερό. Η πρότυπη δοκιμή χρησιμοποιείται για να προβλεφθεί η έκλυση ρύπων στην υδάτινη στήλη λόγω διάθεσής του στη θάλασσα.

Επιπροσθέτως, εξετάστηκε η εκχύλιση των μετάλλων με διάλυμα 1 M HCl, το οποίο εφαρμόζεται ως εκχυλιστικό μέσο στη δοκιμή τοξικότητας AVS-SEM.

Τέλος, εξετάστηκε η δοκιμή τοξικότητας AVS-SEM που έχει προταθεί από την EPA για τον τοξικολογικό χαρακτηρισμό των ιζημάτων, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσον τα μέταλλα στα ιζήματα είναι δεσμευμένα με σταθερές θειούχες ενώσεις, καθιστώντας τα μη διαθέσιμα.

3.4.2. Δοκιμές έκπλυσης με απιονισμένο νερό - πρότυπο EN 12457/1

3.4.2.1. Αποτελέσματα

Στον παρακάτω πίνακα 3-34 δίνονται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων σε mg/kg DS μετά από εφαρμογή των δοκιμών έκπλυσης με απιονισμένο νερό σε ιζήματα από επιλεγμένες θέσεις που προέρχονται από τον λιμένα Πειραιά και την περιοχή Κοιλιάδα, Κρανίδι. Στις δύο τελευταίες στήλες των πινάκων αναγράφονται οι οριακές τιμές έκπλυσης για αδρανή και μη επικίνδυνα απόβλητα των παραγράφων 2.1 και 2.2 της Απόφασης 2003/33/EK αντίστοιχα. Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έκπλυμα με τις συγκεντρώσεις των ολικών μετάλλων και λαμβάνοντας υπόψη ότι οι τιμές έχουν την ίδια βάση αναφοράς (kg DS ιζήματος) υπολογίζεται το ποσοστό του ολικού μετάλλου που εκπλένεται για κάθε δείγμα και αναγράφεται στον πίνακα 3-35.

Πίνακας 3-34 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) - L/S = 2 L/kg (Σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/1) στα ιζήματα από τις θέσεις 24, 22, 17, 5, 7, 3, 18 από λιμάνι Πειραιά(α: δειγματοληψία 22/06/06, β: δειγματοληψία 5/11/10), και Δ1, Δ2, Δ3 από περιοχή Κρανίδι

Συστατικό	Συγκεντρώσεις στο έκπλυμα (mg/kg DS)												Οριακές τιμές	
	24 (α)	24 (β)	22 (α)	22 (β)	17	5	7	3	18	Δ1	Δ2	Δ3	Αδρανή	Μη επικίνδυνα
pH	8,0	7,37	8,07	6,92	7,95	7,9	7,96	7,16	7,45	7,58	7,90	7,55		
mS/cm	-	28,7	-	22,6	-	-	-	21,5	30,8	13,07	12,69	15,87		
As	0,20	0,11	0,30	<0,1	0,27	0,23	0,27	<0,1	<0,1	<0,012	<0,012	<0,012	0,1	0,4
Ba	1,1	<5	0,2	<5	0,5	0,2	0,5	<5	<5	-	-	-	7	30
Cd	<0,2	<0,002	<0,2	<0,002	<0,2	<0,2	<0,2	0,002	<0,002	0,002	0,004	0,003	0,03	0,6
Cr σύνολο	<0,1	<0,01	<0,1	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	<0,01	<0,002	<0,002	<0,002	0,2	4
Cu	0,09	0,10	0,13	0,07	0,13	0,29	0,13	0,10	0,10	0,026	0,037	0,042	0,9	25
Hg	<0,0002	<0,002	<0,0002	<0,002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,002	<0,002	<0,001	<0,001	<0,001	0,003	0,05
Mo	0,66	0,1	0,36	0,1	0,20	0,16	0,41	0,2	0,2	1,3	2,1	0,6	0,3	5
Ni	0,46	<0,01	0,38	<0,06	0,31	0,35	0,39	0,08	0,1	0,13	0,11	0,11	0,2	5
Pb	1,0	0,008	<0,4	0,006	<0,4	0,9	0,5	0,03	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	0,2	5
Sb	0,02	0,008	0,052	0,04	0,006	0,04	0,026	0,02	0,02	-	-	-	0,02	0,2
Se	<0,01	<0,06	<0,01	<0,06	<0,01	<0,01	<0,01	<0,06	0,06	<0,01	<0,01	<0,01	0,06	0,3
Zn	0,3	0,5	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	<0,1	<0,1	0,16	0,14	0,30	2	25
Ιόντα χλωρίου	22832	-	20007	-	16400	17480	19494	-	-	9573	8899	12299	550	10000
Ιόντα φθορίου	9,6	6,3	9,0	5,2	9,0	3,5	11,1	8,5	8,5	3,4	3,4	4,0	4	60
Θεϊκά Ιόντα	3398	2596	1598	3320	2898	599	1996	3429	3550	3103	3148	3502	560	10000

Πίνακας 3-35 Ποσοστό (%) των στοιχείων στο έκπλυμα (L/S = 2 L/kg) επί της συγκέντρωσης των ολικών μετάλλων στα ιζήματα από τις θέσεις 24, 22, 17, 5, 7, 3, 18 από λιμάνι Πειραιά β: (δειγματοληψία 5/11/10), και Δ1, Δ2, Δ3 από περιοχή Κρανίδι

Συστατικό	Ποσοστό (%) των μετάλλων στο έκπλυμα											
	24 (α)	24 (β)	22 (α)	22 (β)	17	5	7	3	18	Δ1	Δ2	Δ3
As	-	0,57	-	M.A.	-	-	-	M.A.	M.A.	-	-	-
Ba	-	M.A.	-	M.A.	-	-	-	M.A.	M.A.	-	-	-
Cd	M.A.	M.A.	M.A.	<0,42	M.A.	M.A.	M.A.	0,38	M.A.	1,00	0,31	0,21
Cr ολικό	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
Cu	0,03	0,04	0,07	0,04	0,07	0,18	0,05	0,04	0,04	0,13	0,17	0,08
Hg	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
Ni	0,55	M.A.	0,73	M.A.	0,67	0,54	0,85	0,25	0,29	0,12	0,06	0,06
Pb	0,38	0,01	0,27	0,004	0,19	0,25	0,08	0,02	0,01	M.A.	M.A.	M.A.
Se	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
Zn	0,06	0,10	0,03	0,06	0,04	0,01	0,03	M.A.	M.A.	0,46	0,37	0,54

M.A.: Μη ανιχνεύσιμο

3.4.2.2. Συζήτηση

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων συγκρίνονται με τα όρια που αναφέρονται στην Απόφαση 2003/33/EK ώστε να γίνει μια αρχική εκτίμηση των αποτελεσμάτων. Χρησιμοποιούνται τα όρια της Απόφασης 2003/33/EK επειδή η συγκεκριμένη δοκιμή έκπλυσης προτείνεται σε αυτή την Απόφαση για τον χαρακτηρισμό αποβλήτων που αποτίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων.

1. Για τα δείγματα από τον Λιμένα Πειραιά, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που προκύπτουν στο έκπλυμα απιονισμένου νερού είναι χαμηλές. Συνεπώς η ποσότητα των μετάλλων που είναι άμεσα διαθέσιμη και κινητική είναι χαμηλή. Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έκπλυμα με τις οριακές τιμές έκπλυσης των παραγράφων 2.1 και 2.2 της Απόφασης 2003/33/EK για αδρανή και μη επικίνδυνα απόβλητα, όπως απεικονίζεται στον πίνακα 3-34, προκύπτει ότι οι τιμές όλων των παραμέτρων είναι χαμηλότερες από τα όρια των μη επικίνδυνων αποβλήτων ενώ για πολλές παραμέτρους οι τιμές είναι χαμηλότερες και από τα όρια των αδρανών αποβλήτων.

2. Για τα δείγματα Δ1, Δ2, Δ3, από τα αποτελέσματα που αναγράφονται στον πίνακα 3-34 φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έκπλυμα απιονισμένου νερού είναι χαμηλές. Επομένως η ποσότητα των μετάλλων που είναι άμεσα διαθέσιμη, και σε αυτά τα δείγματα είναι χαμηλή. Επιπλέον, συγκρίνοντας με τα όρια τιμών που αναφέρονται στην Απόφαση 2003/33/EK, οι τιμές των περισσότερων παραμέτρων είναι χαμηλότερες από τα όρια των αδρανών αποβλήτων. Εξαιρέση, αποτελούν οι τιμές των παραμέτρων για το μολυβδαίνιο και τα ιόντα χλωρίου και θεικών που είναι υψηλότερες από τα όρια των αδρανών αποβλήτων αλλά χαμηλότερες από τα όρια των μη επικίνδυνων αποβλήτων. Είναι λογικό να μετρώνται υψηλές συγκεντρώσεις σε χλωριόντα και θειικά διότι πρόκειται για θαλάσσια ιζήματα. Επιπλέον, και οι συγκεντρώσεις των ολικών μετάλλων στα αντίστοιχα ιζήματα είχαν προκύψει χαμηλές, οπότε αναμένεται να είναι χαμηλές και οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έκπλυμα.

3. Τα υψηλότερα ποσοστά παρουσιάζονται για το νικέλιο όπου κυμαίνονται από 0,54 έως 0,88%. Όμως σε γενικές γραμμές, τα ποσοστά των μετάλλων είναι πολύ χαμηλά.

3.4.3. Δοκιμές έκπλυσης με θαλασσινό νερό

Εφαρμόζεται δοκιμή έκπλυσης με θαλασσινό νερό ώστε να μπορούν να συγκριθούν τα αποτελέσματα με τα εφαρμόσιμα όρια ποιότητας της EPA για το θαλασσινό νερό.

3.4.3.1. Πειραματική διαδικασία

Η προεπεξεργασία του δείγματος και η παραλαβή του εκπλύματος μετά την ολοκλήρωση της δοκιμής είναι αυτή που εφαρμόζεται στη δοκιμή EN 12457/1 και περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.5.1. Το μέσο έκπλυσης που εφαρμόστηκε ήταν θαλασσινό νερό από τη θέση 29. Η αναλογία όγκου θαλασσινού νερού και ποσότητας ιζήματος που εφαρμόστηκε ήταν 2 L/kg. Η ανάδευση των φιαλών που περιέχουν το ίζημα με το μέσο έκπλυσης έγινε με συσκευή roller mixer για 24 h.

3.4.3.2. Αποτελέσματα

Στον παρακάτω πίνακα 3-36 δίνονται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στο έκπλυμα με θαλασσινό νερό σε µg/L.

Πίνακας 3-36 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (µg/L) θαλασσινού νερού, με ανάδευση 24 h- αναλογία 2 L/kg

	Ίζημα 24	Ίζημα 10	Ίζημα 13	Όρια οξείας τοξικότητας (µg/L [†])
Cu	73	110	30	4,8
Pb	0,74	22	4	210
Zn	653	185	79	90

[†] USEPA, National Recommended Water Quality Criteria, Office of Water, Office of Science and Technology, (2009)

3.4.3.3. Συζήτηση

Τα όρια της EPA προτείνονται για την αρχική εκτίμηση της τοξικότητας και δε έχουν την έννοια των ποιοτικών κριτηρίων. Έχουν υπολογιστεί και δείχνουν την υψηλότερη συγκέντρωση ενός στοιχείου στο θαλασσινό νερό στην οποία μπορεί να εκτεθούν οργανισμοί για σύντομο χρονικό διάστημα χωρίς να προκληθούν μη αποδεκτές επιπτώσεις. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα, οι συγκεντρώσεις του χαλκού και του ψευδαργύρου υπερβαίνουν τα όρια, ενώ στην περίπτωση του μολύβδου οι συγκεντρώσεις είναι αρκετά χαμηλότερες από το όριο.

3.4.4. Πειράματα διερεύνησης της επίδρασης V/m στη δοκιμή έκπλυσης με απιονισμένο νερό

3.4.4.1. Στόχος

Στόχος αυτών των πειραμάτων είναι να διερευνηθεί η επίδραση της αναλογίας όγκου του μέσου έκπλυσης προς τη μάζα ιζήματος (V/m) που εφαρμόζεται στις δοκιμές έκπλυσης, στην ποσότητα των μετάλλων που εκλύεται. Βάσει του προτύπου EN 12457/1, χρησιμοποιείται η αναλογία 2 L/kg. Στην προκειμένη περίπτωση θα εφαρμοστούν αναλογίες που προτείνονται και σε άλλα πρότυπα δοκιμών εκχύλισης όπως στο EN 12457/2 (2002) και στο EN 12457/4 (2002), L/S = 10 L/kg, και στο EN 12457/3 (2002), L/S = 2 L/kg και 8 L/kg.

3.4.4.2. Πειραματική Διαδικασία

Η προεπεξεργασία του δείγματος και η παραλαβή του εκπλύματος μετά την ολοκλήρωση της δοκιμής είναι αυτή που εφαρμόζεται στη δοκιμή EN 12457/1 και περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.5.1. Το μέσο έκπλυσης που εφαρμόστηκε ήταν απιονισμένο νερό. Το ίζημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν από τη θέση 24. Η ανάδευση των φιαλών που περιέχουν το ίζημα με το μέσο έκπλυσης έγινε με συσκευή roller mixer για 24 h. Διαφοροποιείται η αναλογία του μέσου έκπλυσης προς τη μάζα ιζήματος (V/m) που εφαρμόζεται. Οι αναλογίες V/m που εφαρμόστηκαν ήταν οι εξής: 2, 5, 10, 20, 40 L/kg. Μετά την ολοκλήρωση της έκπλυσης με 2 L/kg ακολούθησε ένα ακόμα στάδιο έκπλυσης με αναλογία 8 L/kg.

3.4.4.3. Αποτελέσματα

Για κάθε εφαρμοζόμενη αναλογία πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι συγκεντρώσεις των διαλυτών μετάλλων, Pb, Zn και Cu, για τις τρεις επαναλήψεις και ο μέσος όρος αυτών.

Πίνακας 3-37 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) του δείγματος 24, με διαφορετική αναλογία V/m σε απιονισμένο νερό με ανάδευση 24 h - L/S = 2, 5, 8 (μετά το 2), 10, 20, 40 L/kg -3 επαναλήψεις για κάθε αναλογία

Δείγμα	Συγκεντρώσεις στο έκπλυμα με απιονισμένο νερό (mg/kg DS)		
	Pb	Zn	Cu
2α	0,0037	0,16	0,021
2β	0,0040	0,18	0,022
2γ	0,0040	0,21	0,023
2 [†]	0,0040	0,19	0,022
5α	M.A.	0,31	0,029
5β	M.A.	0,29	0,031
5γ	M.A.	0,29	0,032
5 [†]	M.A.	0,30	0,030
10α	M.A.	M.A.	0,033
10β	M.A.	M.A.	0,031
10γ	M.A.	M.A.	0,030
10 [†]	M.A.	M.A.	0,032
20α	M.A.	M.A.	0,035
20β	M.A.	M.A.	0,035
20γ	M.A.	M.A.	0,034
20 [†]	M.A.	M.A.	0,035
40α	M.A.	M.A.	0,035
40β	M.A.	M.A.	0,031
40γ	M.A.	M.A.	0,036
40 [†]	M.A.	M.A.	0,034
8 ^α (μετά 2)	0,0016	M.A.	0,011
8 ^β (μετά 2)	0,0018	M.A.	0,015
8 ^γ (μετά 2)	0,0015	M.A.	0,014
8-μετά 2- [†]	0,0016	M.A.	0,013

[†]M.O.: μέσος όρος, M.A.: Μη ανιχνεύσιμο

3.4.4.4. Συζήτηση

1. Από τα αποτελέσματα στις εκπλύσεις με απιονισμένο νερό προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις: στην περίπτωση του χαλκού, όσο αυξάνει η αναλογία από 2 L/kg σε 40 L/kg, αυξάνει και η συγκέντρωσή του στο έκπλυμα. Ο ψευδάργυρος είναι ανιχνεύσιμος μόνο στις αναλογίες 2 L/kg και 5 L/kg. Και σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυτού ψευδαργύρου καθώς αυξάνει η αναλογία από 2 σε 5 L/kg. Ο μόλυβδος ήταν ανιχνεύσιμος μόνο στην αναλογία 2 L/kg. Σε μεγαλύτερες αραιώσεις η συγκέντρωσή του είναι μη ανιχνεύσιμη. Επομένως για να είναι τα μέταλλα σε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις εφαρμόστηκε η αναλογία 2 L/kg.

2. Σύγκριση μεταξύ της δοκιμής με αναλογία 10 L/kg με τη δοκιμή που πραγματοποιείται σε δύο στάδια, αρχικά με αναλογία 2 L/kg και σε δεύτερη φάση για το ίδιο ίζημα με αναλογία 8 L/kg, μπορεί να γίνει μόνο για τον χαλκό διότι είναι ανιχνεύσιμος και στις 3 αναλογίες. Αθροίζοντας τη συγκέντρωση του χαλκού στο έκπλυμα για αναλογία 2 και 8 προκύπτει η συγκέντρωση 0,035 mg/kg DS, αρκετά κοντά στη συγκέντρωσή του (0,032) για αναλογία 10 L/kg. Σε παρακάτω πειράματα που πραγματοποιήθηκαν θα διερευνηθεί εάν υπάρχει συσχέτιση των διαδοχικών εκπλύσεων με τις εκπλύσεις σε μεγαλύτερες αναλογίες όγκου μέσου έκπλυσης προς μάζα ιζήματος.

Σε αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί και από άλλους αναλυτές, και έχει εφαρμοστεί η πρότυπη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/2 (2002) με L/S = 10 L/kg, σε δείγματα χρώματος από χωματερή, και σε αυτή την περίπτωση, η συγκέντρωση των μετάλλων ήταν μη ανιχνεύσιμη (Kasassi A. et al. 2008).

3.4.5. Εφαρμογή δοκιμής TCLP -Διερεύνηση επίδρασης V/m

3.4.5.1. Στόχος

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων εφαρμόζεται το εκχυλιστικό μέσο που προτείνεται στη δοκιμή TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure: USEPA Standard Method 1311). Η δοκιμή TCLP προτείνεται από την EPA για την προσομοίωση των συνθηκών που επικρατούν σε ένα ΧΥΤΑ. Επιπροσθέτως, εφαρμόστηκε το προαναφερθέν εκχυλιστικό μέσο για να εξεταστεί εάν μπορεί να συσχετισθεί με κάποια από τις γεωχημικές φάσεις του ιζήματος, κυρίως με τα ανθρακικά. Επιπλέον, εφαρμόστηκαν παραπάνω από μία αναλογίες όγκου του μέσου έκπλυσης προς τη μάζα ιζήματος ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της αναλογίας (V/m) που εφαρμόζεται στις δοκιμές έκπλυσης, στην ποσότητα των μετάλλων που εκλύεται.

3.4.5.2. Πειραματική διαδικασία

Το μέσο έκπλυσης που εφαρμόστηκε ήταν διάλυμα οξικού οξέος και NaOH με τιμή pH $4,93 \pm 0,05$. Ο τρόπος παρασκευής του αναφέρεται στο Κεφάλαιο 2. Το ίζημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν από τη θέση 24. Η ανάδευση των φιαλών που περιέχουν το ίζημα με το εκχυλιστικό μέσο έγινε με συσκευή roller mixer για 20 h. Η αναλογία που προτείνεται στη δοκιμή TCLP είναι 20 L/kg. Οι αναλογίες, V/m, που εφαρμόστηκαν ήταν 5, 8, 10, 20 και 40 L/kg.

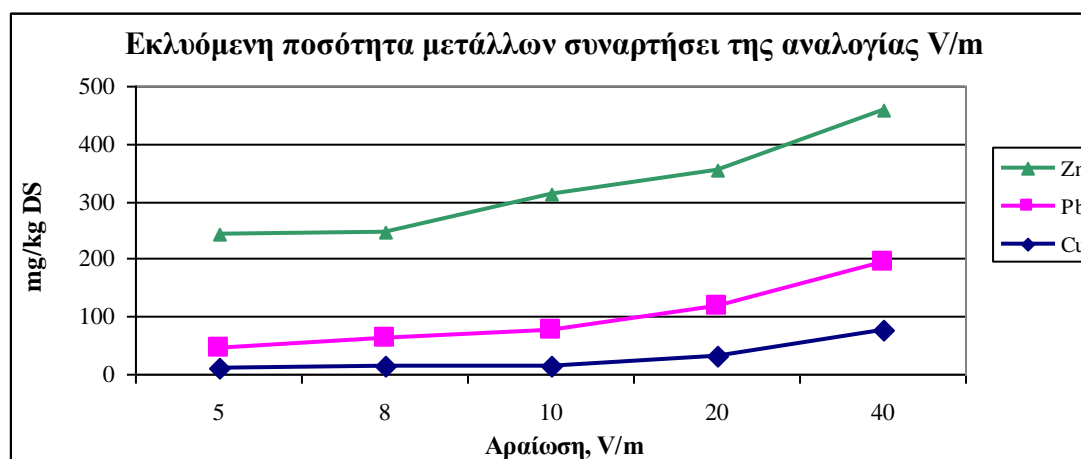
3.4.5.3. Αποτελέσματα

Για κάθε αναλογία πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι συγκεντρώσεις των διαλυτών μετάλλων, μολύβδου, ψευδαργύρου και χαλκού, για τις τρεις επαναλήψεις και ο μέσος όρος αυτών. Στο διάγραμμα 3-10 φαίνεται σχηματικά η επίδραση της αναλογίας V/m στην ποσότητα του μετάλλου που εκλύεται.

Πίνακας 3-38 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) του δείγματος 24, σε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος με NaOH, ανάδευση 20 h και με διαφορετική αναλογία V/m - L/S = 5, 8, 10, 20, 40 L/kg -3 επαναλήψεις για κάθε αναλογία

Δείγμα	Συγκεντρώσεις στο έκπλυμα της δοκιμής TCLP (mg/kg DS)		
	Pb	Zn	Cu
5α	36,91	194,13	9,02
5β	41,54	201,05	9,87
5γ	34,24	197,16	7,42
5 [†]	37,56	197,45	8,77
8α	54,73	208,03	13,47
8β	51,95	143,46	12,54
8γ	47,53	199,86	11,50
8 [†]	51,40	183,78	12,50
10α	62,38	211,54	14,44
10β	62,38	248,12	14,09
10γ	60,18	251,58	14,52
10 [†]	61,65	237,08	14,35
20α	85,40	233,03	32,52
20β	88,12	243,36	34,13
20γ	84,72	229,46	32,31
20 [†]	86,08	235,28	32,98
40α	121,34	277,35	78,92
40β	118,38	253,43	70,75
40γ	115,80	260,69	80,71
40 [†]	118,51	263,82	76,79

[†]Μ.Ο.: μέσος όρος



Διάγραμμα 3-10 Εκλούμενη ποσότητα των μετάλλων, ψευδαργύρου, μολύβδου, και χαλκού, σε mg/kg DS συναρτήσει της αναλογίας του όγκου του υγρού έκπλυσης προς τη μάζα του ιζήματος (V/m)

3.4.5.4. Συζήτηση

Όπως ήταν αναμενόμενο, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων κατά την έκπλυση με διάλυμα οξικού οξέος και NaOH με τελική τιμή pH $4,93 \pm 0,05$, είναι σημαντικά υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έκπλυμα με απιονισμένο νερό. Συγκεκριμένα, για $V/m = 5$ η συκέντρωση του εκλυόμενου χαλκού είναι 290 φορές μεγαλύτερη του ψευδαργύρου 640 φορές και του μόλυβδου 9400 φορές. Και στην περίπτωση της δοκιμής αυτής παρατηρείται αύξηση της εκλυόμενης ποσότητας των μετάλλων με αύξηση του λόγου V/m . Η αύξηση αυτή είναι πρακτικά γραμμική και για τα τρία μέταλλα. Αυτό υποδηλώνει ότι σε χαμηλότερες αναλογίες V/m , το εκχυλιστικό μέσο δεν είναι αρκετό για να διαλυτοποιηθούν όλες οι φάσεις που διαλυτοποιούνται και προσβάλλονται από το αντιδραστήριο της TCLP. Η TCLP είναι μια διαδικασία έκπλυσης η οποία έχει σχεδιαστεί για να προσδιορίσει την κινητικότητα οργανικών και ανόργανων στοιχείων σε υγρά, στερεά και πολυφασικά απόβλητα και όχι για ιζήματα τα οποία έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά από τα απόβλητα και αρκετές γεωχημικές φάσεις που θα μπορούσαν να αντιδράσουν με το οξικό οξύ, όπως τα ανθρακικά, τα οξειδία σιδήρου και το οργανικό υλικό. Επιλέχθηκε να εφαρμοστεί το διάλυμα οξικού οξέος και NaOH με τελική τιμή pH $4,93 \pm 0,05$ για να εξεταστεί εάν υπάρχει συσχέτιση με το 2^ο κλάσμα των ανθρακικών της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων εφαρμόζοντας την TCLP με αναλογία 20 L/kg είναι σημαντικά υψηλότερες σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο κλάσμα των ανθρακικών. Για τον χαλκό ήταν 27 φορές, για τον μόλυβδο 9 φορές και για τον ψευδάργυρο 67 φορές υψηλότερη.

3.4.6. Δοκιμή εκχύλισης με 1 M υδροχλωρικό οξύ

3.4.6.1. Στόχος

Η δοκιμή εκχύλισης με 1 M HCl εφαρμόζεται για να εξεταστεί η κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων. Η εκχύλιση με αραιό υδροχλωρικό οξύ επιλέχθηκε επειδή στοχεύει στις περισσότερες κινητικά ασταθείς φάσεις των μετάλλων (Larner et al., 2008), (Agemian and Chau, 1976) και έχει αναφερθεί ότι σχετίζεται άμεσα με το βιοδιαθέσιμο (Luoma and Bryan, 1982) και ευκίνητο κλάσμα. Το υδροχλωρικό οξύ είναι ένα ισχυρό οξύ που επιτίθεται στις ασταθείς φάσεις του ιζήματος (Agemian and Chau, 1977) και χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της κινητικότητας των μετάλλων (Quevauviller et al., 1996). Επιπλέον, το διάλυμα 1 M HCl εφαρμόστηκε στη δοκιμή AVS-SEM.

3.4.6.2. Πειραματική διαδικασία

Ποσότητα υγρού ιζήματος, περίπου 5 g ζυγισμένη με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων αναδεύεται σε μαγνητικό αναδευτήρα με 120 mL διαλύματος 1 M HCl, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για 1 h. Η παραλαβή του εκχυλίσματος γίνεται με φίλτρανση.

3.4.6.3. Αποτελέσματα

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των μετάλλων, χαλκού, μολύβδου, ψευδαργύρου, νικελίου, καδμίου και υδραργύρου, σε mg/kg DS.

Πίνακας 3-39 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο μέσο εκχύλισης 1 M HCl, σε mg/kg DS

Δείγμα	Συγκεντρώσεις στο 1 M HCl (mg/kg DS)					
	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Hg
50	20,6	123,1	220,9	15,8	M.A.	M.A.
45	21,5	90,3	134,3	22,8	M.A.	M.A.
17 (α)	54,2	127,2	141,7	12,7	M.A.	M.A.
13	47,2	188,2	219,2	19,1	M.A.	M.A.
10 (α)	148,5	413,4	362,4	17,7	M.A.	M.A.
5	34,6	179,3	206,2	18,3	M.A.	M.A.
24 (α)	68,8	207,1	473,6	16,6	M.A.	M.A.
24 (β)	43,5	216,5	841,9	13,2	M.A.	0,03
22	20,1	185,1	429,6	M.A.	M.A.	M.A.
17 (β)	56,3	205,1	238,9	8,9	M.A.	M.A.
7	7,5	630,9	408,6	M.A.	M.A.	0,009
24 (γ)	40,9	125,4	141,3	14,5	M.A.	M.A.
17 (γ)	39,7	246,4	186,7	30,0	24,1	M.A.
10 (γ)	189,1	361,8	261,4	25,4	18,1	M.A.
9	549,6	346,4	412,3	24,0	17,5	M.A.
31	77,4	354,9	418,0	29,6	21,2	M.A.
13	68,4	255,4	142,7	22,0	16,0	M.A.

M.A. : Μη ανιχνεύσιμο, (α): Δειγματοληψία 27/4/2006, (β): Δειγματοληψία 22/6/2006, (γ): Δειγματοληψία 25/4/2007

3.4.6.4. Συζήτηση

Στο κεφάλαιο 3.7 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο μέσο εκχύλισης 1 M HCl με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στα προσδιοριζόμενα κλάσματα με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων, για να εξεταστεί εάν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των μεθόδων και εάν θα μπορούσε η εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ να αντικαταστήσει τη μέθοδο κλασματοποίησης ως μια πιο γρήγορη και πιο απλή μέθοδος εκτίμησης της δυνητικής κινητικότητας των στοιχείων.

3.4.7. Δοκιμή AVS-SEM

3.4.7.1. Στόχος

Στόχος των μετρήσεων αυτών είναι να εκτιμηθεί η δυνητική τοξικότητα των ιζημάτων εξετάζοντας εάν τα μέταλλα στα ιζήματα είναι δεσμευμένα με σταθερές θειούχες ενώσεις, ώστε να καταστούν μη διαθέσιμα. Η μέτρηση γίνεται με εφαρμογή της δοκιμής AVS-SEM. Όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο των μεθόδων, όταν το σύνολο των moles των SEM είναι μικρότερο από τα moles των AVS (AVS>SEM) τότε τα μέταλλα δεν είναι διαθέσιμα, άρα το δείγμα δεν θεωρείται τοξικό. Στην περίπτωση όμως που τα AVS<SEM, τότε το δείγμα μπορεί να είναι τοξικό. Βεβαίως, όπως έχει βρεθεί, τα μέταλλα μπορεί να είναι δεσμευμένα και σε άλλες γεωχημικές φάσεις, οπότε και σε αυτή την περίπτωση μπορεί να μην είναι διαθέσιμα.

3.4.7.2. Πειραματική Διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.4.2.

3.4.7.3. Αποτελέσματα

Στους παρακάτω πίνακες αναγράφονται τα αποτελέσματα της δοκιμής AVS-SEM, όπως εφαρμόστηκε στα πιο βεβαρημένα από τα δείγματα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε δύο χωριστούς πίνακες γιατί στην τρίτη σειρά μετρήσεων έγιναν δύο επαναλήψεις.

Πίνακας 3-40 Συγκεντρώσεις AVS, μετάλλων και SEM στο εκχύλισμα με 1 M HCl-1^η και 2^η σειρά μετρήσεων

Δείγμα	AVS	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Hg	SEM
	μmole/g DS	(μmole/L)						μmole/g DS
1 ^η σειρά μετρήσεων –(Δειγματοληψία 27/4/2006)								
50	8,92	4,88	8,93	50,77	4,056	<0,89	<0,0005	4,57
45	3,69	3,98	5,12	24,13	4,57	<0,89	<0,0005	3,22
17	1,05	11,93	8,58	30,28	3,03	<0,89	<0,0005	3,85
13	5,21	11,62	14,19	52,38	5,08	<0,89	<0,0005	5,33
5	7,648	5,70	9,05	32,97	3,25	<0,89	<0,0005	4,87
24	11,54	12,89	11,91	86,25	3,37	<0,89	<0,0005	9,6
2 ^η σειρά μετρήσεων- (Δειγματοληψία 22/6/2006)								
24	8,27	6,39	9,74	120,05	2,10	<0,89	0,0014	14,83
22	6,60	3,57	10,09	74,17	0	<0,89	<0,0005	7,88
17	7,03	10,01	11,19	41,29	1,72	<0,89	<0,0005	5,68
7	5,78	1,48	38,15	78,30	0	<0,89	0,0006	9,41

Πίνακας 3-41 Συγκεντρώσεις AVS και μετάλλων στο εκχύλισμα με 1 M HCl-3^η σειρά μετρήσεων

Δείγμα	AVS	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Hg	SEM
	μmole/g DS	(μmole/L)						μmole/g DS
3 ^η σειρά μετρήσεων- Δειγματοληψία 25/04/2007								
24	52,61	13,19	5,34	17,36	3,49	<0,89	<0,0005	6,83
24	46,04	13,31	5,05	17,59	3,90	<0,89	<0,0005	6,28
24†	49,32±4,65							6,55±0,39
17	43,03	3,45	7,61	16,98	3,12	1,42	<0,0005	5,59
17	35,74	5,35	11,04	23,63	4,96	2,67	<0,0005	5,54
17†	39,38±5,15							5,56±0,04
10	1,02	45,18	27,99	63,24	6,73	1,88	<0,0005	8,89
10	1,06	42,66	23,81	55,21	6,07	2,78	<0,0005	9,74
10†	1,04±0,03						<0,0005	9,31±0,60
9	0,57	156,96	30,89	107,82	6,59	2,87	<0,0005	18,97
9	0,86	151,46	28,60	118,67	8,18	2,66	<0,0005	15,40
9†	0,71±0,20						<0,0005	17,19±2,52
31	12,77	12,34	19,69	69,74	5,01	1,93	<0,0005	10,71
31	10,43	10,81	13,16	52,38	4,55	1,97	<0,0005	9,36
31†	11,6±1,65						<0,0005	10,03±0,95
13	1,05	17,20	16,42	33,64	5,83	2,63	<0,0005	4,96
13	1,06	23,04	31,20	48,48	8,25	2,53	<0,0005	5,05
13†	1,06±0,01						<0,0005	5,01±0,06

† : M.O. ± SD

3.4.7.4. Συζήτηση

1. Στις 2 πρώτες σειρές μετρήσεων, το άθροισμα των SEM είναι σε όλα τα δείγματα υψηλότερο των AVS οπότε τα ιζήματα μπορούν να χαρακτηριστούν ως εν δυνάμει τοξικά εφόσον διατεθούν στο θαλάσσιο περιβάλλον. Τη μεγαλύτερη εν δυνάμει τοξικότητα εμφανίζει το δείγμα 24 και σε μικρότερο βαθμό το δείγμα 7. Παρότι σε κάποιες περιπτώσεις προκύπτει ότι SEM>AVS, εντούτοις η συγκέντρωση των διαλυτών μετάλλων στις δοκιμές έκπλυσης ήταν χαμηλή διότι τα μέταλλα βρίσκονται δεσμευμένα και προσροφημένα σε άλλες γεωχημικές φάσεις του ιζήματος. Από εφαρμογή της δοκιμής AVS-SEM σε ελαφρώς ανοξικό ιζήμα (Yu et al., 2001), κατέληξαν ότι η επιπλέον ποσότητα των μετάλλων SEM που εκχυλίζεται, όταν SEM>AVS, πιθανόν να προέρχεται από τις πέντε φάσεις που εξετάζονται στις μεθόδους κλασματοποίησης, εκτός των AVS. Πιο συγκεκριμένα, σε ελαφρώς ανοξικό ιζήμα, το οργανικό υλικό και τα οξείδια του σιδήρου αποτελούν επιπρόσθετες φάσεις από όπου μπορεί να προέλθουν τα SEM, εκτός των AVS, ενώ σε πολύ ανοξικά ιζήματα, επιπλέον φάσεις δέσμευσης αποτελούν τα ανθρακικά και το οργανικό υλικό.

2. Για την 3^η σειρά μετρήσεων έχουν να παρατηρηθούν τα εξής:

Σε ό,τι αφορά τη σχέση SEM και AVS, το άθροισμα των SEM στα δείγματα από τις θέσεις 24, 17, 31 είναι μικρότερο των AVS, που συνεπάγεται ότι τα ιζήματα είναι μη τοξικά, ενώ στις υπόλοιπες θέσεις το άθροισμα των SEM είναι μεγαλύτερο των AVS, οπότε, θα μπορούσαν να παρουσιάσουν τοξικότητα εφόσον διατεθούν στο θαλάσσιο περιβάλλον και

δεν υπάρχουν άλλες γεωχημικές φάσεις του ιζήματος όπως το οργανικό υλικό, τα ανθρακικά, τα οξειδία του σιδήρου και μαγγανίου, στις οποίες δεσμεύονται τα μέταλλα καθιστώντας τα μη διαθέσιμα και κινητικά.

3. Η διακύμανση των αποτελεσμάτων για το σημείο 24 μεταξύ των διαφορετικών δειγματοληψιών, πιθανόν να οφείλεται στη θέση αυτού του σημείου διότι στη θέση 24 εκβάλλει αγωγός όμβριων υδάτων της Ε.ΥΔ.ΑΠ. επιβαρημένος με φερτά υλικά. Σε αυτόν τον αγωγό μπορεί να υπάρχουν παράνομες συνδέσεις αγωγών λυμάτων αλλά και άλλων αποβλήτων με συνέπεια την επιβάρυνση των ιζημάτων με μέταλλα και με οργανικό φορτίο.

3.5. Προσομοίωση φυσικής εξασθένησης

3.5.1. Στόχος πειραμάτων

Λόγω των φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών που συνθέτουν τη φυσική εξασθένηση, των πολλών παραγόντων που την επηρεάζουν, καθώς και του αργού ρυθμού εξέλιξής της, η φυσική εξασθένηση προσεγγίστηκε με περισσότερες επιθετικές διαδικασίες. Το ίζημα υποβάλλεται σε συνεχή ανάδευση, τακτική οξυγόνωση και διαδοχικές εκπλύσεις, στη μία σειρά πειραμάτων με απιονισμένο νερό και στη δεύτερη με θαλασσινό νερό. Επιπροσθέτως, έγιναν πειράματα στα οποία μεταβάλλεται σημαντικά η τιμή του pH του μέσου έκπλυσης, με στόχο την εκτίμηση της επίδρασης του pH στην εκπλυσιμότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων.

3.5.2. Δοκιμές διαδοχικών εκπλύσεων (με απιονισμένο νερό) με τακτική ανανέωση του εκχυλιστικού μέσου ώστε να διερευνηθεί η εξέλιξη της έκπλυσης στο πέρασμα του χρόνου

Στόχος της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων είναι να εκτιμηθεί η εκπλυσιμότητα των μετάλλων υποβάλλοντας το ίζημα σε διεργασίες πολύ πιο 'επιθετικές' από αυτές που πρόκειται να πραγματοποιηθούν στο περιβάλλον κατά τη φυσική εξασθένηση. Η εφαρμογή των απλών εκχυλίσεων δεν επιτρέπει την ποσοτικοποίηση της συνολικής ποσότητας του ανταλλάξιμου κλάσματος των μετάλλων στα ιζήματα, όποτε προτείνεται μία σειρά διαδοχικών εκπλύσεων όπου ανανεώνεται το υγρό έκπλυσης μετά από κάθε κύκλο, ώστε να εκτιμηθεί η μακροπρόθεσμη διαθεσιμότητα των μετάλλων (Lions et al., 2007) και να εξεταστεί εάν και κατά πόσο μειώνεται η ποσότητα του μετάλλου που εκπλένεται και μεταφέρεται στην υδάτινη στήλη μετά από αρκετούς κύκλους έκπλυσης. Στην προκειμένη περίπτωση πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές εκπλύσεις με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό.

Οι δοκιμές αυτές συνδυάζονται και συμπληρώνουν τις δοκιμές που περιγράφονται στο κεφάλαιο 3.4.4. όπου εξετάστηκε η επίδραση του όγκου του εκχυλιστικού μέσου προς τη μάζα του ιζήματος V/m.

3.5.2.1. Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία προεπεξεργασίας και παραλαβής του δείγματος είναι ίδια με αυτήν που αναφέρεται στο κεφάλαιο 2.5.1. για τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/1. Πραγματοποιήθηκαν 7 διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης με αναλογία υγρού εκχυλιστικού μέσου και ιζήματος, 2 L/kg. Το ίζημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν από τη θέση 24 διότι ήταν ένα από τα ιζήματα με την υψηλότερη συγκέντρωση σε μέταλλα. Ως εκχυλιστικό μέσο χρησιμοποιήθηκε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό. Ο αερισμός του εκχυλιστικού μέσου και του ιζήματος γινόταν τακτικά με διοχέτευση συνθετικού αέρα στη φιάλη κατά τη διάρκεια της ανάδευσης. Η ανάδευση των φιαλών που περιέχουν το ίζημα με το εκχυλιστικό μέσο έγινε με συσκευή roller mixer για 24 h. Η ανανέωση του εκπλύματος γινόταν μετά από ανάδευση 24 h Δεν πραγματοποιήθηκε ανανέωση του ιζήματος. Σε κάθε περίπτωση, πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις. Το ίζημα αφήνεται μία ώρα για να διαχωριστεί η υγρή από τη στερεά φάση. Η υπερκείμενη υδάτινη στήλη παραλαμβάνεται με γυάλινη πιπέττα. Η παραλαβή του υπόλοιπου εκπλύματος έγινε με φυγοκέντρηση. Ο όγκος του δείγματος που εφαρμόστηκε στην 1^η δοκιμή υπολογίστηκε από τη σχέση 2.7. Ο όγκος του δείγματος που εφαρμόστηκε από τη 2^η δοκιμή και στις επόμενες ήταν ίσος με τον όγκο του εκπλύματος που είχε παραληφθεί στην προηγούμενη δοκιμή. Δηλαδή, εάν μετά την ολοκλήρωση της 1^{ης} δοκιμής έκπλυσης έγινε παραλαβή 280 mL, τότε στη 2^η διαδοχική έκπλυση προστέθηκαν 280 mL μέσου έκπλυσης στη φιάλη ανάδευσης με το ίζημα. Οι παράμετροι που μετρήθηκαν στο παραληφθέν έκπλυμα αφορούσαν το pH και τη συγκέντρωση των διαλυτών μετάλλων μολύβδου, χαλκού και ψευδαργύρου.

3.5.2.2. Υπολογισμός συγκέντρωσης μετάλλων

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων που εκλύεται στην υδάτινη στήλη εφαρμόστηκαν οι σχέσεις 2.5-2.8 στο κεφάλαιο 2.5.1.

3.5.2.3. Αποτελέσματα

Στον πίνακα 3-42 δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε mg/kg DS των δύο επαναλήψεων και οι μέσοι όροι αυτών. Στους πίνακες 3-43 έως 3-49, δίνονται η ποσότητα του μετάλλου που εκλύεται σε κάθε πλύση και αθροιστικά η ποσότητα που έχει εκλυθεί μετά την ολοκλήρωση κάθε δοκιμής έκπλυσης. Λαμβάνοντας υπόψη το άθροισμα της ποσότητας του μετάλλου που εκλύεται και τον όγκο αθροιστικά του εκχυλιστικού μέσου που έχει εφαρμοστεί διαδοχικά, υπολογίζεται αθροιστικά η συγκέντρωση του εκλυόμενου μετάλλου στον συνολικό όγκο του μέσου έκπλυσης που έχει εφαρμοστεί.

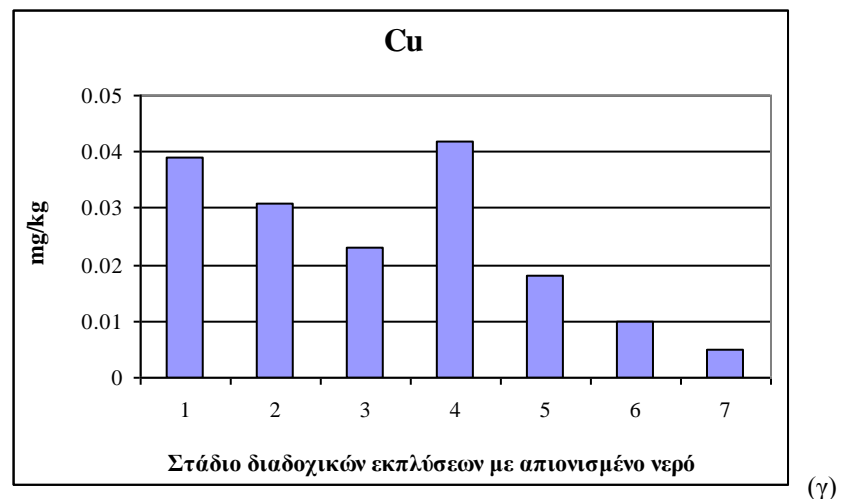
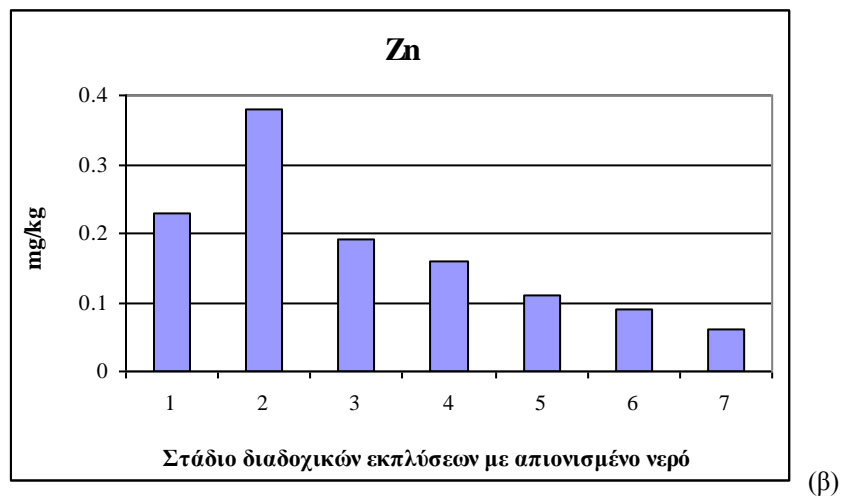
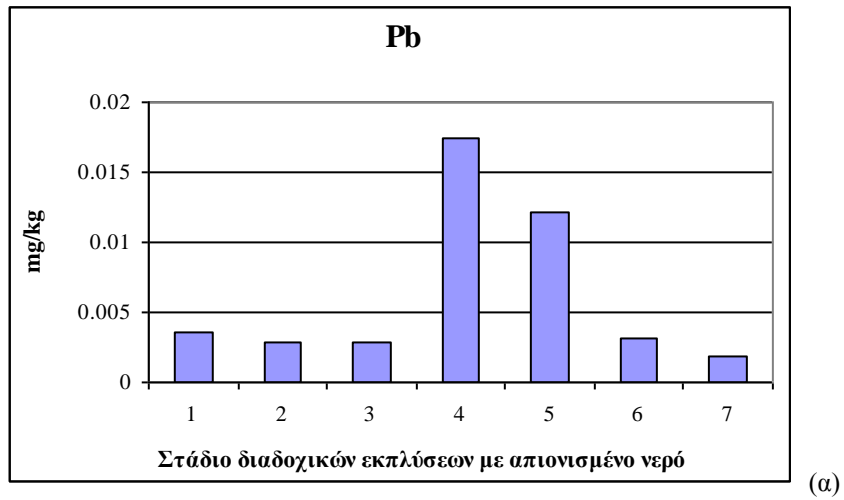
Πίνακας 3-42 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα σε mg/kg DS - L/S = 2 L/kg (Σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/1) μετά από 7 επαναλήψεις διαδοχικών δοκιμών έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό

Δείγμα	Οξυγονωμένο απιονισμένο νερό -Συγκεντρώσεις στο έκπλυμα (mg/kg DS)			
	pH	Pb	Zn	Cu
1α	7,42	0,0033	0,21	0,040
1β	7,48	0,0038	0,25	0,038
1 †	7,45	0,0036	0,23	0,039
2α	7,29	0,0033	0,34	0,028
2β	7,39	0,0024	0,41	0,034
2 †	7,34	0,0029	0,38	0,031
3α	7,22	0,0031	0,17	0,025
3β	7,19	0,0026	0,22	0,021
3 †	7,21	0,0028	0,19	0,023
4α	7,43	0,0186	0,15	0,039
4β	7,41	0,0161	0,17	0,045
4 †	7,42	0,0174	0,16	0,042
5α	7,57	0,0117	0,11	0,019
5β	7,56	0,0128	0,10	0,018
5 †	7,57	0,0122	0,11	0,018
6α	7,71	0,0047	0,09	0,010
6β	7,74	0,0018	0,09	0,010
6 †	7,73	0,0032	0,09	0,010
7α	7,73	0,0026	0,06	0,006
7β	7,75	0,0011	0,06	0,004
7†	7,74	0,0019	0,06	0,005

†Μ.Ο.: μέσος όρος

Πίνακας 3-43 Αθροιστικές συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα σε mg/kg DS - L/S = 2 L/kg μετά από 7 επαναλήψεις διαδοχικών δοκιμών έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό

Σειρά Έκπλυσης	Pb	Zn	Cu
1	0,0036	0,23	0,039
2	0,0065	0,61	0,070
3	0,0093	0,80	0,093
4	0,0267	0,96	0,135
5	0,0389	1,07	0,153
6	0,0421	1,16	0,163
7	0,0440	1,22	0,168
Ανταλλάξιμα μέταλλα βάσει μεθόδου Tessier	13,6	1,6	1,6



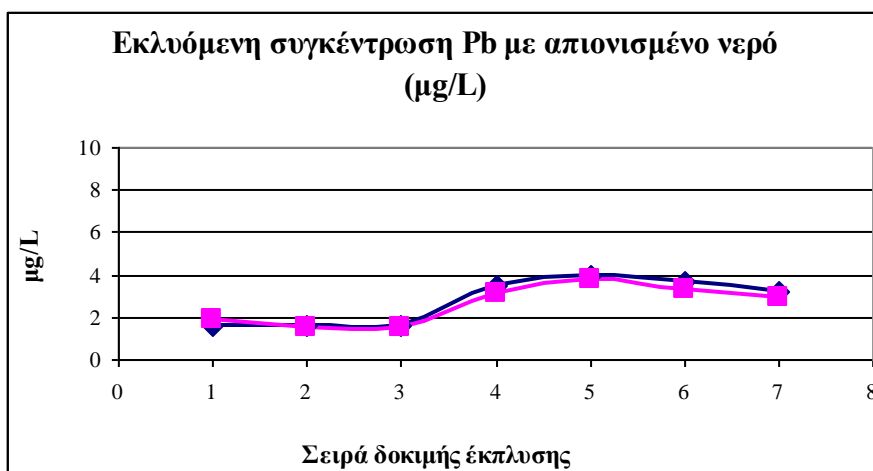
Διάγραμμα 3-11 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης μάζας των μετάλλων (α) Μόλυβδος, (β) Ψευδάργυρος, (γ) Χαλκός -Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχλωστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό

Πίνακας 3-44 Εκλυόμενη ποσότητα μολύβδου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό. Αναλογία L/S = 2 L/kg – 1^η Επανάληψη

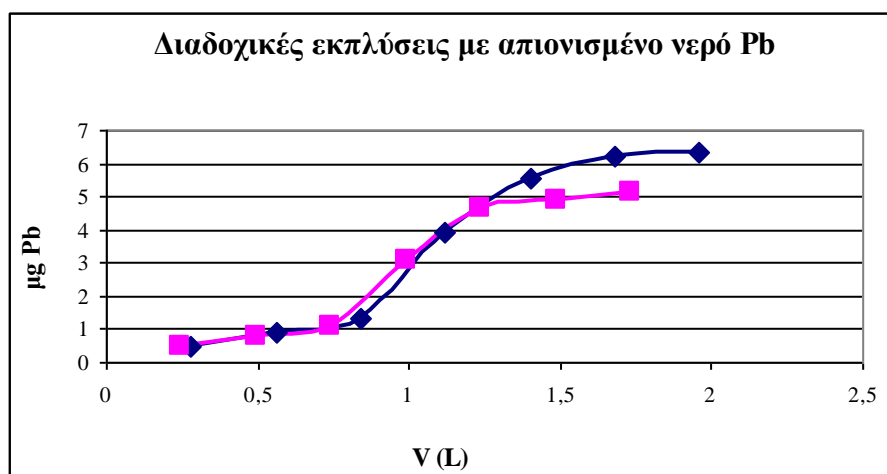
Σειρά Έκπλυσης	Όγκοι αθροιστικά (L)	Μάζα Pb που εκλύεται σε κάθε έκπλυση (μg)	Αθροιστικά η μάζα Pb που εκλύεται (μg)	Συνολική συγκέντρωση Pb (μg/L)
1	0,280	0,457	0,457	1,633
2	0,560	0,462	0,919	1,642
3	0,840	0,425	1,344	1,600
4	1,120	2,576	3,920	3,500
5	1,400	1,624	5,544	3,960
6	1,680	0,649	6,194	3,687
7	1,960	0,157	6,350	3,240

Πίνακας 3-45 Εκλυόμενη ποσότητα μολύβδου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό. Αναλογία L/S = 2 L/kg – 2^η Επανάληψη

Σειρά Έκπλυσης	Όγκοι αθροιστικά (L)	Μάζα Pb που εκλύεται σε κάθε έκπλυση (μg)	Αθροιστικά η μάζα Pb που εκλύεται (μg)	Συνολική συγκέντρωση Pb (μg/L)
1	0,248	0,471	0,471	1,898
2	0,496	0,300	0,771	1,554
3	0,744	0,325	1,096	1,473
4	0,992	1,996	3,092	3,117
5	1,24	1,572	4,664	3,762
6	1,488	0,218	4,882	3,281
7	1,736	0,238	5,120	2,949



Διάγραμμα 3-12 Γραφική απεικόνιση της εκλούμενης συγκέντρωσης μολύβδου- Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό



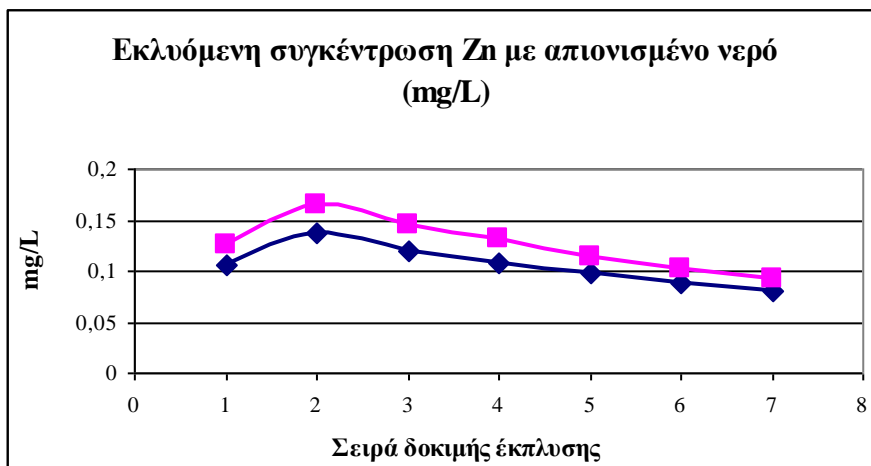
Διάγραμμα 3-13 Γραφική απεικόνιση της εκλούμενης μάζας του μολύβδου σε σχέση με τον όγκο έκπλυσης-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό

Πίνακας 3-46 Εκλύομενη ποσότητα ψευδαργύρου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό. Αναλογία L/S = 2 L/kg – 1^η Επανάληψη

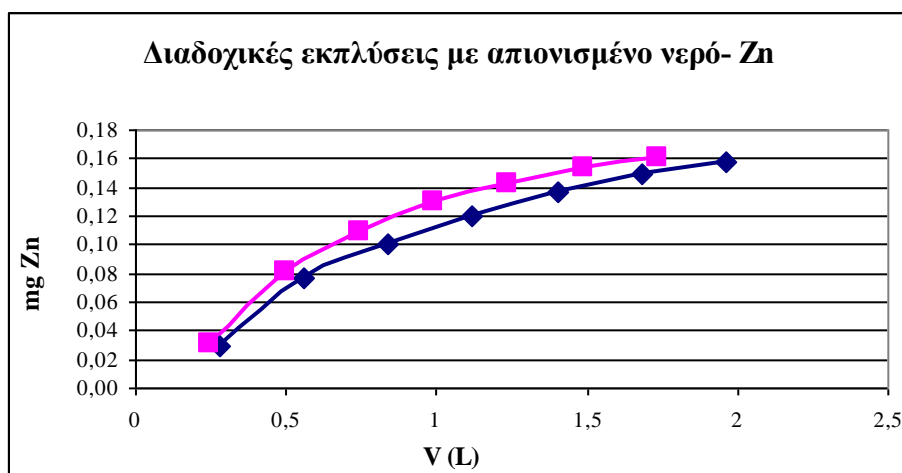
Σειρά Έκπλυσης	Όγκοι αθροιστικά (L)	Μάζα Zn που εκλύεται σε κάθε έκπλυση (mg)	Αθροιστικά η μάζα Zn που εκλύεται (mg)	Συνολική συγκέντρωση Zn (mg/L)
1	0,280	0,030	0,030	0,106
2	0,560	0,047	0,077	0,138
3	0,840	0,023	0,100	0,119
4	1,120	0,020	0,121	0,108
5	1,400	0,016	0,136	0,097
6	1,680	0,013	0,149	0,089
7	1,960	0,008	0,157	0,080

Πίνακας 3-47 Εκλύομενη ποσότητα ψευδαργύρου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό. Αναλογία L/S = 2 L/kg – 2^η Επανάληψη

Σειρά Έκπλυσης	Όγκοι αθροιστικά (L)	Μάζα Zn που εκλύεται σε κάθε έκπλυση (mg)	Αθροιστικά η μάζα Zn που εκλύεται (mg)	Συνολική συγκέντρωση Zn (mg/L)
1	0,248	0,031	0,031	0,125
2	0,496	0,051	0,082	0,165
3	0,744	0,027	0,109	0,146
4	0,992	0,021	0,130	0,131
5	1,240	0,012	0,142	0,115
6	1,488	0,011	0,153	0,103
7	1,736	0,008	0,161	0,093



Διάγραμμα 3-14 Γραφική απεικόνιση της εκλούμενης συγκέντρωσης ψευδαργύρου - Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό



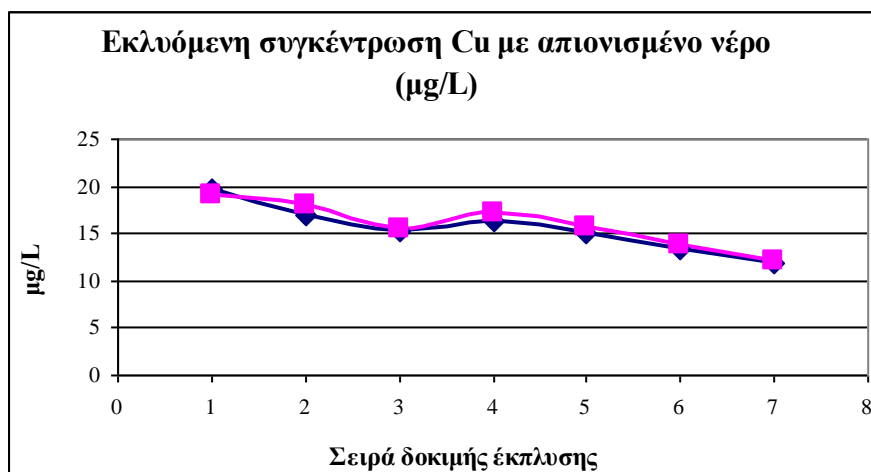
Διάγραμμα 3-15 Γραφική απεικόνιση της εκλούμενης μάζας του ψευδαργύρου σε σχέση με τον όγκο έκπλυσης-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό

Πίνακας 3-48 Εκλύομενη ποσότητα χαλκού στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό. Αναλογία - L/S = 2 L/kg – 1^η Επανάληψη

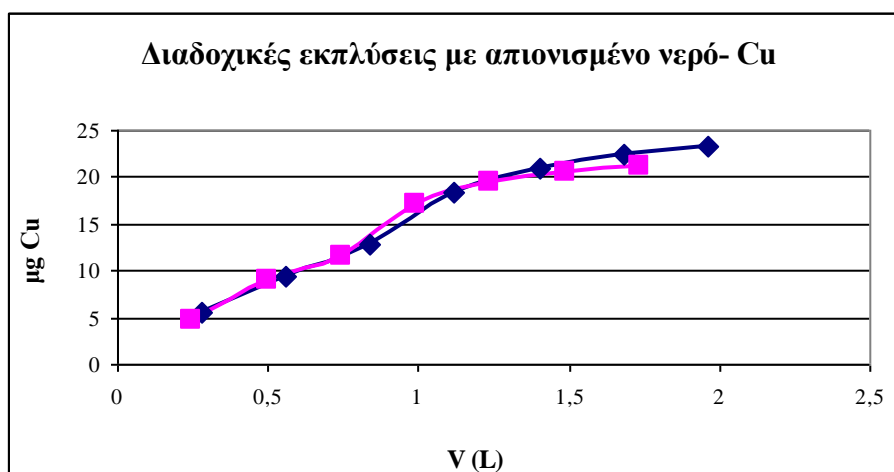
Σειρά Έκπλυσης	Όγκοι αθροιστικά (L)	Μάζα Cu που εκλύεται σε κάθε έκπλυση (μg)	Αθροιστικά η μάζα Cu που εκλύεται (μg)	Συνολική συγκέντρωση Cu (μg/L)
1	0,280	5,538	5,538	19,780
2	0,560	3,926	9,464	16,900
3	0,840	3,413	12,877	15,330
4	1,120	5,435	18,312	16,350
5	1,400	2,694	21,006	15,004
6	1,680	1,400	22,406	13,337
7	1,960	0,778	23,184	11,829

Πίνακας 3-49 Εκλύομενη ποσότητα χαλκού στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό. Αναλογία - L/S = 2 L/kg – 2^η Επανάληψη

Σειρά Έκπλυσης	Όγκοι αθροιστικά (L)	Μάζα Cu που εκλύεται σε κάθε έκπλυση (μg)	Αθροιστικά η μάζα Cu που εκλύεται (μg)	Συνολική συγκέντρωση Cu (μg/L)
1	0,248	4,737	4,737	19,100
2	0,496	4,174	8,911	17,965
3	0,744	2,621	11,532	15,500
4	0,992	5,575	17,107	17,245
5	1,240	2,242	19,349	15,604
6	1,488	1,240	20,589	13,837
7	1,736	0,541	21,130	12,171



Διάγραμμα 3-16 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης χαλκού - Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό



Διάγραμμα 3-17 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης μάζας του χαλκού σε σχέση με τον όγκο έκπλυσης-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο απιονισμένο νερό

3.5.2.4. Συζήτηση

1. Στις διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης με απιονισμένο νερό παρατηρείται για τον μόλυβδο αύξηση της συγκέντρωσης στο έκπλυμα μέχρι την 4^η και 5^η έκπλυση, ενώ στις επόμενες η συγκέντρωσή του μειώθηκε σημαντικά. Αυτή η συμπεριφορά του μολύβδου δεν παρουσιάστηκε κατά την έκπλυση του ιζήματος με θαλασσινό νερό, όπως φαίνεται παρακάτω, όπου και στις 7 διαδοχικές εκπλύσεις, είχε μικρή, σταθερή, εκλυόμενη ποσότητα.

2. Στην περίπτωση του ψευδαργύρου και του χαλκού, τα αποτελέσματα έδειξαν μια σχετικά γρήγορη μείωση της συγκέντρωσής τους μετά από τρεις και τέσσερις επαναλήψεις αντίστοιχα, ενώ στους επόμενους κύκλους έκπλυσης, η έκπλυση των μετάλλων ήταν μικρή αλλά σταθερή, παρόλο που η ολική συγκέντρωση των μετάλλων στο ίζημα ήταν σημαντικά

υψηλή. Αυτή η μείωση της εκλυόμενης ποσότητας των δύο μετάλλων απεικονίζεται και στα διαγράμματα 3-12 έως 3-17.

3. Συσχετίζοντας την αθροιστική συγκέντρωση των μετάλλων στο έκπλυμα μετά την ολοκλήρωση και της 7^{ης} επανάληψης, με τη συγκέντρωση των μετάλλων στο ανταλλάξιμο κλάσμα παρατηρούνται τα εξής:

Το ποσοστό του μολύβδου που εκλύεται κατά την έκπλυση είναι χαμηλό, 0,3% του ανταλλάξιμου κλάσματος, για τον χαλκό είναι 10,5%, ενώ για τον ψευδάργυρο είναι σημαντικά μεγαλύτερο, 76,3%. Ο ψευδάργυρος χαρακτηρίζεται ως ένα από τα πιο κινητικά μέταλλα, οπότε αναμένεται να ανιχνεύεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο έκπλυμα σε σχέση με τα άλλα μέταλλα.

4. Συγκρίνοντας το όριο οξείας τοξικότητας της EPA για τον μόλυβδο (210 μg/L) με τη συγκέντρωση του μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών (3,24 και 3,5) παρατηρείται ότι είναι σημαντικά μικρότερη.

Το όριο τοξικότητας για τον ψευδάργυρο είναι 90 μg/L ενώ η συγκέντρωσή του στο τέλος της 7^{ης} έκπλυσης προσδιορίστηκε 80 και 93 μg/L.

Το όριο τοξικότητας για τον χαλκό είναι 4,8 μg/L ενώ η συγκέντρωσή του στο τέλος της 7^{ης} έκπλυσης υπερβαίνει το όριο διότι προσδιορίστηκε 11,8 και 12,2 μg/L.

5. Συσχετίζοντας τις διαδοχικές εκπλύσεις με τις εκπλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί στο κεφάλαιο 3.4.4 όπου μεταβαλλόταν η αναλογία όγκου εκχυλιστικού μέσου και ποσότητας ιζήματος (V/m), προκύπτουν τα εξής:

Η συγκέντρωση κυρίως του χαλκού και του ψευδαργύρου στην 1^η επανάληψη των δοκιμών έκπλυσης με οξυγονωμένο νερό είναι μεγαλύτερη από όταν πραγματοποιήθηκε έκπλυση με αναλογία 2 L/kg χωρίς να έχει υποστεί το μέσο έκπλυσης επιπλέον οξυγόνωση. Για τον χαλκό είναι υψηλότερη κατά 77% και για τον ψευδάργυρο κατά 22%. Η αύξηση της κινητικότητας του χαλκού κατά την οξυγόνωση πιθανόν να προκαλείται από την οξείδωση του οργανικού υλικού. Ο χαλκός απαντάται κυρίως στο κλάσμα του οργανικού υλικού οπότε η οξείδωση του οργανικού υλικού προκαλεί έκλυση του χαλκού. Στον ίδιο λόγο οφείλεται και η μεγαλύτερη συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο οξυγονωμένο νερό, αφού και ο ψευδάργυρος σε ποσοστό 20% της ολικής του συγκέντρωσης, για το ίζημα 24, απαντάται στο κλάσμα του οργανικού υλικού.

Συγκρίνοντας την αθροιστική συγκέντρωση του χαλκού και του ψευδαργύρου μετά την ολοκλήρωση και της 2^{ης} έκπλυσης, με την αναλογία όγκου προς μάζα (V/m) 5 L/kg, η αθροιστική συγκέντρωση του χαλκού και του ψευδαργύρου είναι 2 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με την συγκέντρωσή τους για αραιώση 5 L/kg. Ο μόλυβδος ήταν μη ανιχνεύσιμος σε αυτή την αραιώση.

6. Και οι Lions et al. είχαν κάνει παρόμοια πειράματα με αναλογία ιζήματος-εκχυλιστικού μέσου 1:10 kg/L, με ανάδευση για 24 ώρες και με 10 διαδοχικές επαναλήψεις, ανανεώνοντας κάθε φορά το εκχυλιστικό μέσο. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν μια σχετικά γρήγορη μείωση

της συγκέντρωσης των στοιχείων Ca, Zn, Cd, Mn μετά από τρεις επαναλήψεις, ενώ από την 4^η έως την 10^η επανάληψη, η έκπλυση των μετάλλων ήταν μικρή αλλά σταθερή, παρόλο που η ολική συγκέντρωση των μετάλλων στο ίζημα ήταν σημαντικά υψηλή (Zn: 6040 ±55, Cd: 237±11, Mn: 235±7, Pb: 980±40, Ca: 40010±2250, Cu: 230±10 mg/kg DS) (Lions et al., 2007).

7. Καταλήγοντας, κατά την έκπλυση με απιονισμένο νερό φαίνεται να υπάρχει η τάση μείωσης της συγκέντρωσης των εκλυόμενων μετάλλων μετά τον 4^ο κύκλο έκπλυσης.

3.5.3. Δοκιμές διαδοχικών εκπλύσεων (με θαλασσινό νερό) με τακτική ανανέωση του εκχυλιστικού μέσου ώστε να διερευνηθεί η εξέλιξη της έκπλυσης στο πέρασμα του χρόνου

Στόχος της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων είναι να εκτιμηθεί η εκπλυσιμότητα των μετάλλων υποβάλλοντας το ίζημα σε διεργασίες πολύ πιο 'επιθετικές' από αυτές που πρόκειται να πραγματοποιηθούν στο περιβάλλον κατά τη φυσική εξασθένηση. Εξετάζεται εάν και κατά πόσο μειώνεται η ποσότητα του μετάλλου που εκπλένεται και μεταφέρεται στην υδάτινη στήλη μετά από αρκετούς κύκλους έκπλυσης. Στην προκειμένη περίπτωση πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές εκπλύσεις με οξυγονωμένο θαλασσινό νερό.

3.5.3.1. Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία προεπεξεργασίας και παραλαβής του δείγματος είναι ίδια με αυτήν που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 2 για τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/1. Πραγματοποιήθηκαν 7 διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης με αναλογία υγρού εκχυλιστικού μέσου και ιζήματος, 2 L/kg. Το ίζημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν από τη θέση 24 διότι ήταν ένα από τα ιζήματα με την υψηλότερη συγκέντρωση σε μέταλλα. Ως εκχυλιστικό μέσο χρησιμοποιήθηκε οξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Ο αερισμός του εκχυλιστικού μέσου και του ιζήματος, γινόταν τακτικά με συνθετικό αέρα κατά τη διάρκεια της ανάδευσης. Η ανάδευση των φιαλών που περιέχουν το ίζημα με το εκχυλιστικό μέσο έγινε με συσκευή roller mixer, για 24 h. Η ανανέωση του εκπλύματος γινόταν μετά από ανάδευση 24 h. Δεν πραγματοποιήθηκε ανανέωση του ιζήματος. Σε κάθε περίπτωση, πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις. Το ίζημα αφήνεται μία ώρα για να διαχωριστεί η υγρή από τη στερεά φάση. Η υπερκείμενη υδάτινη στήλη παραλαμβάνεται με σιφονισμό. Η παραλαβή του υπόλοιπου εκπλύματος έγινε με φυγοκέντρηση. Ο όγκος του δείγματος που εφαρμόστηκε στην 1^η δοκιμή υπολογίστηκε από τη σχέση 2.7. Ο όγκος του δείγματος που εφαρμόστηκε από τη 2^η δοκιμή και στις επόμενες ήταν ίσος με τον όγκο του εκπλύματος που είχε παραληφθεί στην προηγούμενη δοκιμή. Δηλαδή, εάν μετά την ολοκλήρωση της 1^{ης} δοκιμής έκπλυσης έγινε παραλαβή 266 mL, τότε κατά τη 2^η διαδοχική έκπλυση προστέθηκαν 266 mL μέσου έκπλυσης στη φιάλη ανάδευσης με το ίζημα. Οι παράμετροι που μετρήθηκαν στο παραληφθέν έκπλυμα αφορούσαν το pH και τη συγκέντρωση των διαλυτών μετάλλων μολύβδου, χαλκού και ψευδαργύρου.

3.5.3.2. Υπολογισμός συγκέντρωσης μετάλλων

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων που εκλύεται στην υδάτινη στήλη εφαρμόστηκαν οι σχέσεις 2.5-2.8.

3.5.3.3. Αποτελέσματα

Στον πίνακα 3-50 δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε mg/kg DS των δύο επαναλήψεων και οι μέσοι όροι αυτών. Στους πίνακες 3-51 έως 3-57, δίνεται η ποσότητα του μετάλλου που εκλύεται σε κάθε πλύση και αθροιστικά η ποσότητα που έχει εκλυθεί μετά την ολοκλήρωση κάθε δοκιμής έκπλυσης. Λαμβάνοντας υπόψη το άθροισμα της ποσότητας του μετάλλου που εκλύεται και τον όγκο αθροιστικά του εκχυλιστικού μέσου που έχει εφαρμοστεί διαδοχικά, υπολογίζεται αθροιστικά η συγκέντρωση του εκλυόμενου μετάλλου στον συνολικό όγκο του μέσου έκπλυσης που έχει εφαρμοστεί.

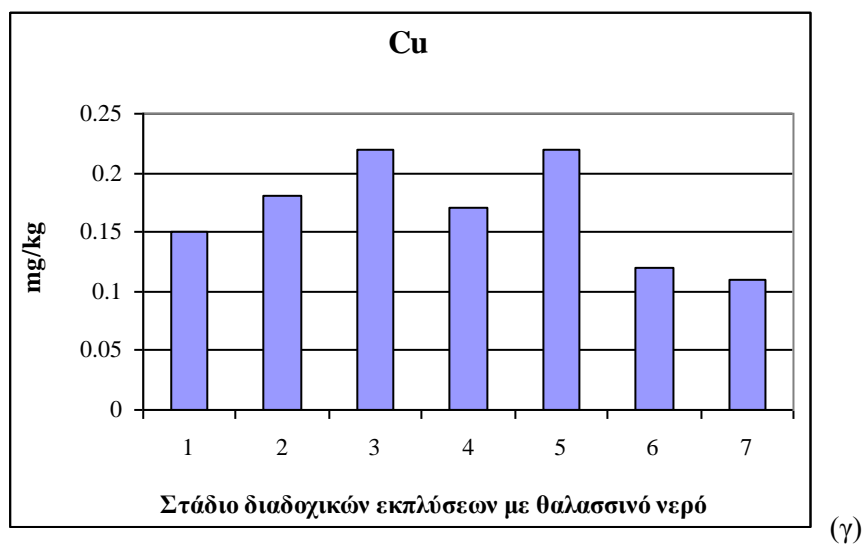
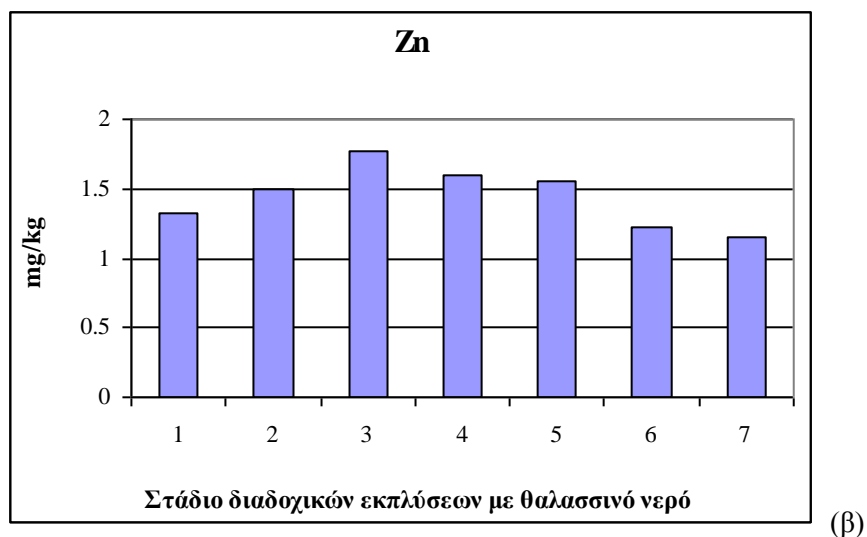
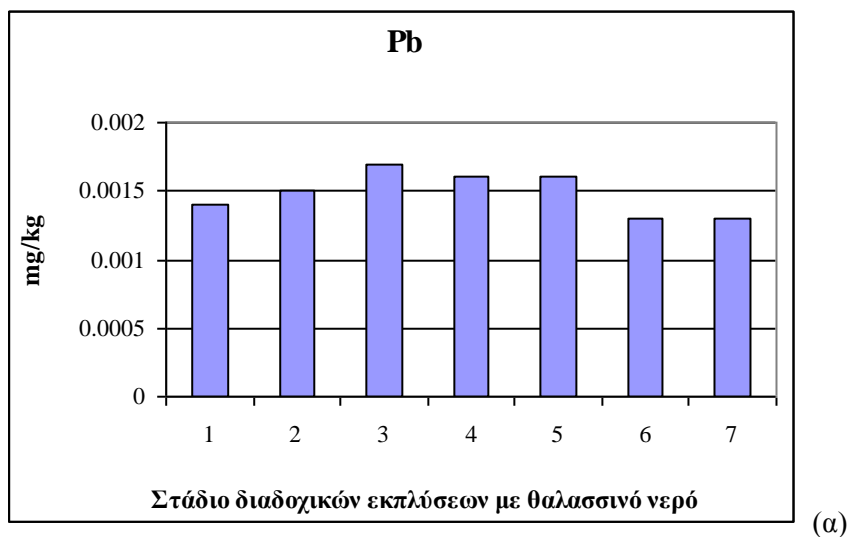
Πίνακας 3-50 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) - L/S = 2 L/kg (Σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/1) μετά από διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό

Οξυγονωμένο θαλασσινό νερό - Συγκεντρώσεις στο έκπλυμα (mg/Kg DS)				
Δείγμα	pH	Pb	Zn	Cu
1α	7,10	0,0012	1,16	0,15
1β	7,21	0,0015	1,48	0,15
1†	7,16	0,0014	1,32	0,15
2α	6,88	0,0012	1,24	0,17
2β	6,93	0,0017	1,74	0,18
2†	6,91	0,0015	1,49	0,18
3α	7,17	0,0018	1,70	0,22
3β	7,21	0,0016	1,84	0,23
3†	7,19	0,0017	1,77	0,22
4α	7,22	0,0016	1,58	0,16
4β	7,32	0,0016	1,62	0,17
4†	7,27	0,0016	1,60	0,17
5α	7,28	0,0016	1,57	0,19
5β	7,34	0,0015	1,54	0,24
5†	7,31	0,0016	1,55	0,22
6α	7,31	0,0014	1,38	0,15
6β	7,37	0,0011	1,09	0,09
6†	7,34	0,0013	1,23	0,12
7α	7,35	0,0013	1,29	0,14
7β	7,34	0,0012	1,01	0,08
7†	7,35	0,0013	1,15	0,11

†Μ.Ο.: μέσος όρος

Πίνακας 3-51 Αθροιστικές συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) - L/S = 2 L/kg μετά από επαναλήψεις διαδοχικών δοκιμών έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό

Σειρά Έκπλυσης	Pb	Zn	Cu
1	0,0014	1,32	0,15
2	0,0029	2,81	0,33
3	0,0046	4,58	0,55
4	0,0062	6,18	0,72
5	0,0078	7,73	0,94
6	0,0091	8,96	1,06
7	0,0104	10,11	1,17
Ανταλλάξιμα μέταλλα βάσει μέθοδο Tessier	13,6	1,6	1,6



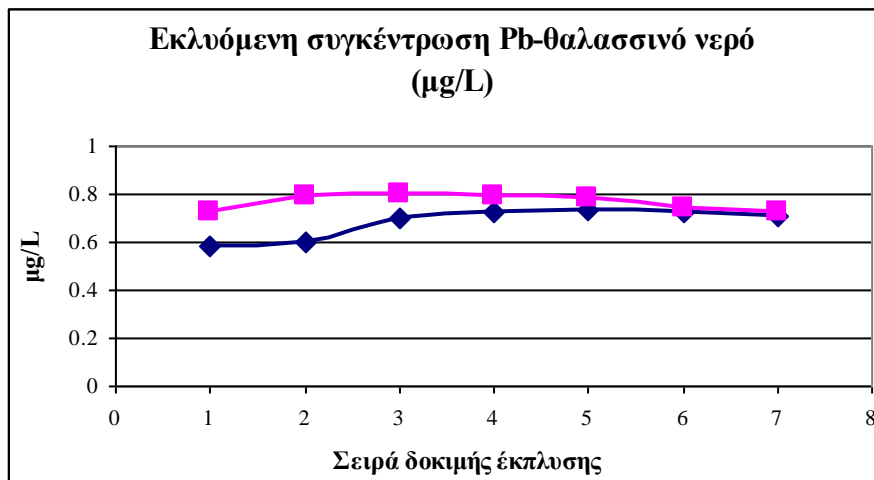
Διάγραμμα 3-18 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης μάζας των μετάλλων (α) Μόλυβδος, (β) Ψευδάργυρος, (γ) Χαλκός -Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό

Πίνακας 3-52 Εκλυόμενη ποσότητα μολύβδου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Αναλογία - L/S = 2 L/kg – 1^η Επανάληψη

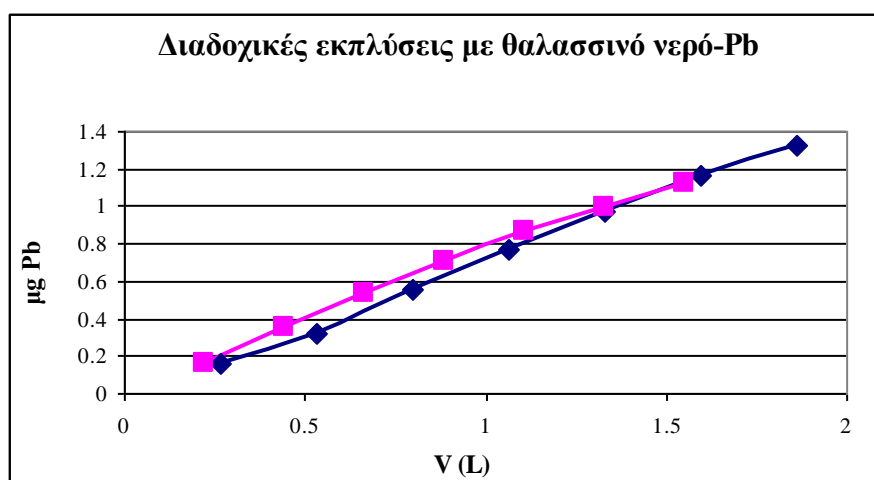
Σειρά Έκπλυσης	Όγκοι αθροιστικά (L)	Μάζα Pb που εκλύεται σε κάθε έκπλυση (μg)	Αθροιστικά η μάζα Pb που εκλύεται (μg)	Συνολική συγκέντρωση Pb (μg/L)
1	0,266	0,16	0,16	0,58
2	0,444	0,16	0,32	0,71
3	0,616	0,24	0,56	0,90
4	0,790	0,21	0,77	0,97
5	0,964	0,21	0,98	1,01
6	1,138	0,18	1,16	1,02
7	1,312	0,16	1,33	1,01

Πίνακας 3-53 Εκλυόμενη ποσότητα μολύβδου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Αναλογία - L/S = 2 L/kg – 2^η Επανάληψη

Σειρά Έκπλυσης	Όγκοι αθροιστικά (L)	Μάζα Pb που εκλύεται σε κάθε έκπλυση (μg)	Αθροιστικά η μάζα Pb που εκλύεται (μg)	Συνολική συγκέντρωση Pb (μg/L)
1	0,222	0,16	0,16	0,73
2	0,366	0,19	0,35	0,96
3	0,506	0,18	0,53	1,05
4	0,650	0,18	0,71	1,09
5	0,792	0,17	0,87	1,10
6	0,936	0,12	0,99	1,06
7	1,084	0,13	1,12	1,04



Διάγραμμα 3-19 Γραφική απεικόνιση της εκλύομενης συγκέντρωσης μολύβδου - Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό



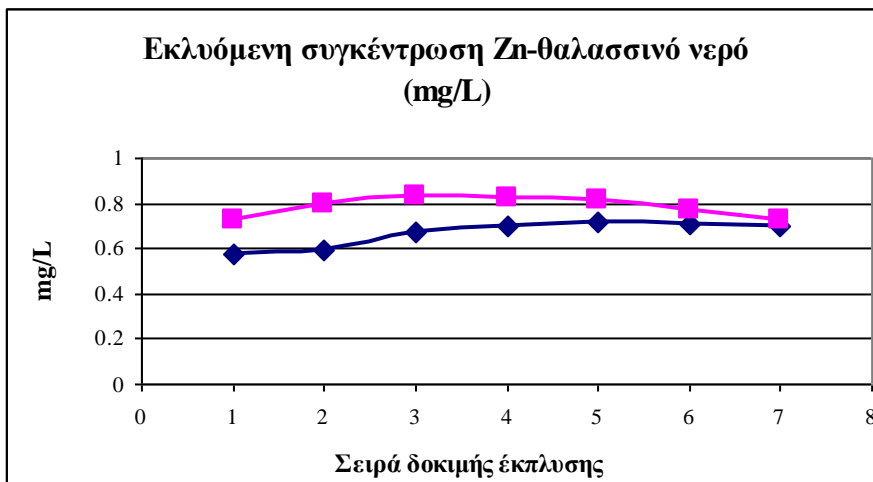
Διάγραμμα 3-20 Γραφική απεικόνιση της εκλύομενης μάζας του μολύβδου σε σχέση με τον όγκο έκπλυσης-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό

Πίνακας 3-54 Εκλύομενη ποσότητα ψευδαργύρου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Αναλογία - L/S = 2 L/kg – 1^η Επανάληψη

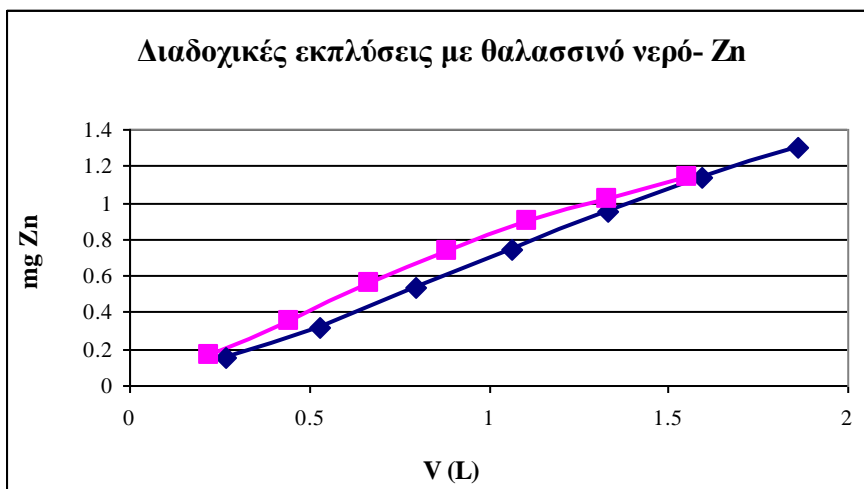
Σειρά Έκπλυσης	Όγκοι αθροιστικά (L)	Μάζα Zn που εκλύεται σε κάθε έκπλυση (mg)	Αθροιστικά η μάζα Zn που εκλύεται (mg)	Συνολική συγκέντρωση Zn (mg/L)
1	0,266	0,153	0,153	0,576
2	0,444	0,162	0,316	0,711
3	0,616	0,224	0,540	0,876
4	0,790	0,207	0,747	0,946
5	0,964	0,206	0,953	0,988
6	1,138	0,181	1,134	0,997
7	1,312	0,170	1,304	0,994

Πίνακας 3-55 Εκλύομενη ποσότητα ψευδαργύρου στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Αναλογία - L/S = 2 L/kg – 2^η Επανάληψη

Σειρά Έκπλυσης	Όγκοι αθροιστικά (L)	Μάζα Zn που εκλύεται σε κάθε έκπλυση (mg)	Αθροιστικά η μάζα Zn που εκλύεται (mg)	Συνολική συγκέντρωση Zn (mg/L)
1	0,222	0,162	0,162	0,729
2	0,366	0,191	0,353	0,965
3	0,506	0,202	0,555	1,097
4	0,650	0,178	0,733	1,127
5	0,792	0,169	0,902	1,139
6	0,936	0,120	1,022	1,092
7	1,084	0,111	1,133	1,045



Διάγραμμα 3-21 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης ψευδαργύρου - Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό



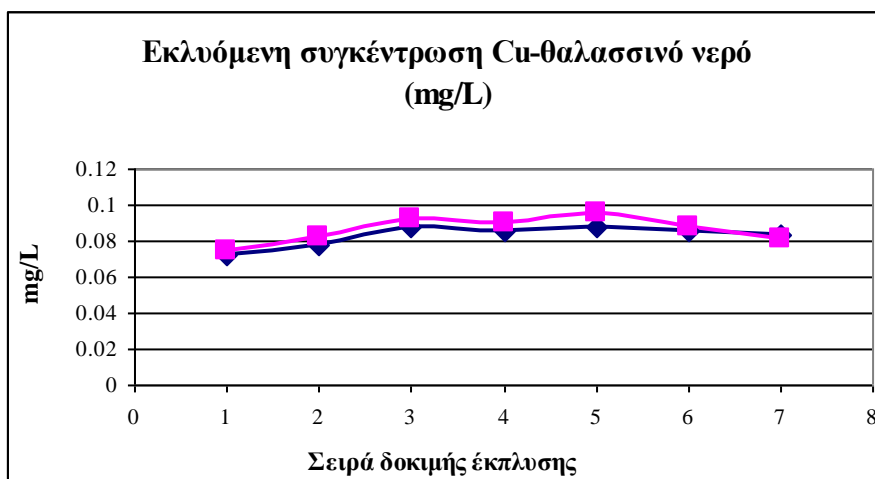
Διάγραμμα 3-22 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης μάζας του ψευδαργύρου σε σχέση με τον όγκο έκπλυσης-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό

Πίνακας 3-56 Εκλυόμενη ποσότητα χαλκού στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Αναλογία - L/S = 2 L/kg – 1^η Επανάληψη

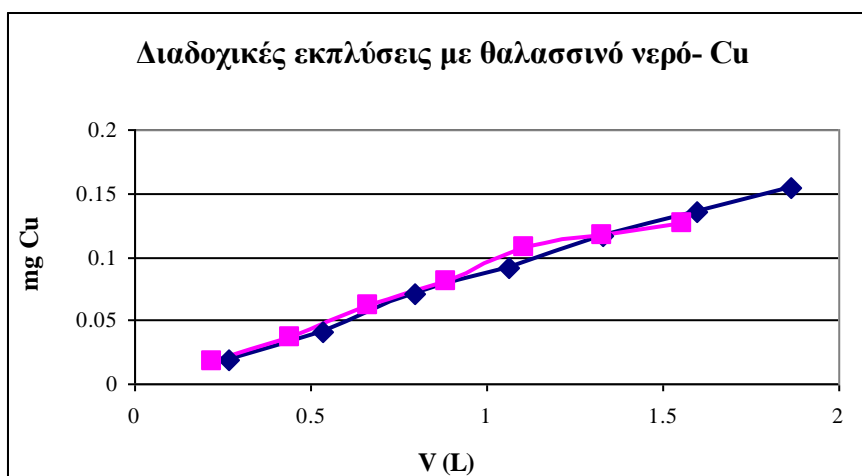
Σειρά Έκπλυσης	Όγκοι αθροιστικά (L)	Μάζα Cu που εκλύεται σε κάθε έκπλυση (mg)	Αθροιστικά η μάζα Cu που εκλύεται (mg)	Συνολική συγκέντρωση Cu (mg/L)
1	0,266	0,019	0,019	0,072
2	0,444	0,022	0,041	0,093
3	0,616	0,029	0,070	0,114
4	0,790	0,021	0,091	0,115
5	0,964	0,025	0,116	0,121
6	1,138	0,020	0,136	0,120
7	1,312	0,019	0,155	0,118

Πίνακας 3-57 Εκλυόμενη ποσότητα χαλκού στο τέλος κάθε έκπλυσης. Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Αναλογία - L/S = 2 L/kg – 2^η Επανάληψη

Σειρά Έκπλυσης	Όγκοι αθροιστικά (L)	Μάζα Cu που εκλύεται σε κάθε έκπλυση (mg)	Αθροιστικά η μάζα Cu που εκλύεται (mg)	Συνολική συγκέντρωση Cu (mg/L)
1	0,222	0,017	0,017	0,075
2	0,366	0,020	0,037	0,100
3	0,506	0,025	0,061	0,121
4	0,650	0,019	0,080	0,123
5	0,792	0,027	0,107	0,135
6	0,936	0,010	0,117	0,125
7	1,084	0,009	0,126	0,116



Διάγραμμα 3-23 Γραφική απεικόνιση της εκλούμενης συγκέντρωσης χαλκού - Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό



Διάγραμμα 3-24 Γραφική απεικόνιση της εκλούμενης μάζας του χαλκού σε σχέση με τον όγκο έκπλυσης-Διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης στο ίζημα από τη θέση 24 με εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό

3.5.3.4. Συζήτηση

1. Στις διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης με θαλασσινό νερό η ποσότητα και η συγκέντρωση του μολύβδου που εκλύεται στο θαλασσινό νερό είναι μικρότερη από αυτήν που εκλύεται στο απιονισμένο νερό. Η αθροιστική συγκέντρωση του μολύβδου όπως απεικονίζεται για το θαλασσινό νερό στο διάγραμμα 3-19 δείχνει ότι υπάρχει μια μικρή και σταθερή έκλυση του μολύβδου, η οποία σταθεροποιείται μετά την 4^η επανάληψη έκπλυσης. Όταν ολοκληρώθηκαν οι δοκιμές έκπλυσης, η συνολική ποσότητα του μολύβδου που εκχυλίστηκε στο θαλασσινό νερό ήταν το 24% της αντίστοιχης ποσότητας που εκλύεται στο απιονισμένο νερό.

2. Η εκλούμενη ποσότητα των μετάλλων -του ψευδαργύρου και του χαλκού- στο θαλασσινό νερό ήταν σχετικά σταθερή, και σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ποσότητα στο

απιονισμένο νερό. Τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση της συγκέντρωσής τους μετά από 4 επαναλήψεις, ενώ στους επόμενους κύκλους έκπλυσης, η έκπλυση των μετάλλων ήταν μικρή αλλά σταθερή, παρόλο που η ολική συγκέντρωση των μετάλλων στο ίζημα ήταν σημαντικά υψηλή. Επομένως στα διαγράμματα της αθροιστικής συγκέντρωσης των δύο μετάλλων φαίνεται να σταθεροποιείται η συγκέντρωσή τους από την 4^η έκπλυση και για τις επόμενες. Στο τέλος της 7^{ης} σταδίου, η συνολική ποσότητα του ψευδαργύρου που εκχυλίσθηκε στο θαλασσινό νερό ήταν 9 φορές μεγαλύτερη από την ποσότητα που εκχυλίσθηκε στο απιονισμένο νερό. Αντίστοιχα για τον χαλκό, ήταν 7 φορές μεγαλύτερη από την ποσότητα που εκλύεται στο απιονισμένο νερό.

3. Συσχετίζοντας την αθροιστική συγκέντρωση των μετάλλων στο έκπλυμα μετά την ολοκλήρωση και της 7^{ης} επανάληψης, με τη συγκέντρωση των μετάλλων στο ανταλλάξιμο κλάσμα παρατηρούνται τα εξής:

Το ποσοστό του μολύβδου που εκλύεται στην έκπλυση είναι χαμηλό, 0,08% του ανταλλάξιμου κλάσματος και για τον χαλκό είναι 73,13%. Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο θαλασσινό νερό υπερβαίνει την συγκέντρωσή του στο ανταλλάξιμο κλάσμα.

Στοιχεία που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό, όπως τα χλωριόντα αλλά και διαλυτές οργανικές ενώσεις ευνοούν τον σχηματισμό ενώσεων με τα μέταλλα. Είναι σημαντικός ο ρόλος της αλατότητας στην έκλυση μετάλλων. Τα χλωριόντα του θαλασσινού νερού, ως συμπλοκοποιός παράγοντας, ευνοούν την έκλυση και μεταφορά μετάλλων στην υδάτινη στήλη. Σε σχετική παράγραφο στο θεωρητικό μέρος έχει γίνει αναφορά στην επίδραση των χλωριόντων στην κινητικότητα των μετάλλων. Επιπροσθέτως, μέταλλα προσροφημένα στις γεωχημικές φάσεις του ιζήματος είναι δυνατό να εκτοπίζονται από κατιόντα του θαλασσινού νερού όπως Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} , ενώ παράλληλα οι ιοντικές μορφές των μετάλλων (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) σχηματίζουν ενώσεις με τα ανιόντα του θαλασσινού νερού π.χ. CuCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , με αποτέλεσμα τα μέταλλα να γίνονται περισσότερο διαθέσιμα προς πρόσληψη (Lores and Pennock, 1998). Και σε άλλα πειράματα έχει προκύψει ότι η παρουσία της αλατότητας και των χλωριόντων επηρεάζει σημαντικά και σε διαφορετικό βαθμό την κινητικότητα των μετάλλων. Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού καδμίου, χρωμίου και χαλκού έχουν βρεθεί ότι αυξάνονται με την αύξηση της αλατότητας λόγω σχηματισμού χλωροσύνπλοκων (chloro-complexation) ενώ στην περίπτωση του νικελίου και μολύβδου, δεν επηρεάζεται η κινητικότητά τους (Du Laing et al., 2009, Gambrell et al., 1991).

4. Συγκρίνοντας το όριο οξείας τοξικότητας της EPA για τον μόλυβδο (210 $\mu\text{g/L}$) με τη συγκέντρωσή του όταν ολοκληρώθηκαν οι εκπλύσεις (1,01 και 1,04 $\mu\text{g/L}$) είναι σημαντικά μικρότερη. Συγκρίνοντας το όριο τοξικότητας για τον ψευδάργυρο -90 $\mu\text{g/L}$ - με τη συγκέντρωσή του κατά την ολοκλήρωση των εκπλύσεων, που προσδιορίστηκε 994 και 1045 $\mu\text{g/L}$, προκύπτει σημαντική υπέρβαση 11 φορές μεγαλύτερη. Αντίστοιχα η συγκέντρωση του χαλκού στο τέλος της 7^{ης} έκπλυσης, που προσδιορίστηκε 118 και 116 $\mu\text{g/L}$, υπερβαίνει το όριο τοξικότητας για τον χαλκό (4,8 $\mu\text{g/L}$). Αυτά τα όρια χρησιμοποιούνται για μια αρχική εκτίμηση της τοξικότητας.

5. Καταλήγοντας, κατά την έκπλυση με απιονισμένο νερό φαίνεται να υπάρχει η τάση μείωσης της συγκέντρωσης των εκλυόμενων μετάλλων μετά τον 4^ο-5^ο κύκλο έκπλυσης.

Παρολαυτά, στα αντίστοιχα πειράματα με θαλασσινό νερό δεν φαίνεται να μειώνεται η εκλυόμενη συγκέντρωση. Μετά τον 4^ο κύκλο έκπλυσης η συγκέντρωση των μετάλλων σταθεροποιείται διότι εκλύεται μικρή αλλά σταθερή συγκέντρωση των μετάλλων, κάτι που απεικονίζεται και στα διαγράμματα που έχουν κατασκευαστεί και συσχετίζουν την εκλυόμενη μάζα του μετάλλου με τον όγκο του μέσου έκπλυσης. Η επίδραση της αλατότητας και των χλωριόντων του θαλασσινού νερού στην κινητοποίηση των μετάλλων είναι σημαντική κυρίως για τον ψευδάργυρο και τον χαλκό.

3.6. Πειράματα διερεύνησης της επίδρασης μεταβολών των περιβαλλοντικών συνθηκών στη διαθεσιμότητα των μετάλλων

3.6.1. Στόχος πειραμάτων

Σκοπός αυτής της σειράς πειραμάτων είναι η διερεύνηση των επιφερόμενων αλλαγών λόγω μεταβολών των περιβαλλοντικών συνθηκών στη διαθεσιμότητα και την κλασματοποίηση των μετάλλων στις διάφορες φάσεις του ιζήματος. Επομένως, μελετήθηκε η επίδραση της έκθεσης του ιζήματος σε οξειδωτικές συνθήκες και σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου στην κινητικότητα των μετάλλων. Σε αυτή την περίπτωση το ίζημα έχει εκτεθεί σε οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Ο λόγος για τον οποίο εξετάστηκαν οι οξειδωτικές συνθήκες είναι διότι σε αυτές τις συνθήκες είναι πολύ πιθανόν να βρεθεί το ίζημα κατά την εκσκαφή ή την απόρριψή του αλλά και σε περίπτωση διασποράς και επαναιώρησης του ιζήματος κατά τις εργασίες βυθοκόρησης. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές έκπλυσης με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό, και η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων στα ιζήματα πριν και μετά τις δοκιμές έκπλυσης. Επιπλέον, διερευνήθηκε η επίδραση του pH στην κινητικότητα των μετάλλων με δοκιμές έκπλυσης εφαρμόζοντας εκχυλιστικά μέσα με διαφορετικό τιμή pH.

3.6.2. Δοκιμές έκπλυσης με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό

Σε αυτές τις δοκιμές χρησιμοποιείται θαλασσινό νερό ώστε να γίνει καλύτερη προσομοίωση του φυσικού περιβάλλοντος των ιζημάτων. Επιπλέον εξετάζεται και η επίδραση των οξειδωτικών συνθηκών στην έκλυση μετάλλων.

3.6.2.1. Πειραματική διαδικασία

Το ίζημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν από τις θέσεις 10 και 13. Η διαδικασία που εφαρμόστηκε είναι παρόμοια με αυτή που εφαρμόζεται στη δοκιμή έκπλυσης του προτύπου EN 12457/1. Η αναλογία εκχυλιστικού μέσου και ιζήματος που εφαρμόστηκε είναι 2 L/kg. Στη μία σειρά πειραμάτων εφαρμόστηκε ως εκχυλιστικό μέσο οξυγονωμένο θαλασσινό νερό και στη δεύτερη σειρά αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Τα δείγματα υπεβλήθησαν σε ανάδευση με συσκευή roller-mixer για 24 h. Οξυγόνωση έγινε αρχικά στο θαλασσινό νερό

και τακτικά στο μίγμα κατά τη διάρκεια της ανάδευσής του, με διοχέτευση συνθετικού αέρα. Αντίστοιχα η αποξυγόνωση του μίγματος έγινε αρχικά στο θαλασσινό νερό και τακτικά στο μίγμα κατά τη διάρκεια της ανάδευσής του, με διοχέτευση αέριου αζώτου. Η παραλαβή του εκπλύματος έγινε με φυγοκέντρηση.

Οι υπολογισμοί των συγκεντρώσεων έγιναν εφαρμόζοντας τις σχέσεις 2.5-2.8. Σημειώνεται ότι λόγω σημαντικών παρεμβολών του θαλασσινού νερού είναι απαραίτητο πριν τη μέτρηση των μετάλλων να προηγηθεί ένα στάδιο συγκράτησης των μετάλλων σε κατάλληλη ρητίνη και απομάκρυνσης των στοιχείων που προκαλούν παρεμβολές.

3.6.2.2. Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των μετάλλων μολύβδου, ψευδάργυρο και χαλκού στο έκπλυμα, σε κάθε μία από τις παραπάνω δοκιμές, αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 3-58 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό - L/S = 2 L/kg, στα ιζήματα των θέσεων 10 και 13

Δείγμα	Συγκεντρώσεις στο έκπλυμα (mg/kg DS)		
	Pb	Zn	Cu
Δείγμα-10 Οξυγονωμένο θαλασσινό νερό	0,0432	0,371	0,221
Δείγμα-10 Αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό	0,0323	0,200	0,144
Δείγμα 10 Ανταλλάξιμο κλάσμα	16,4	M.A.	M.A.
Δείγμα-13 Οξυγονωμένο θαλασσινό νερό	0,0080	0,158	0,063
Δείγμα-13 Αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό	0,0037	0,128	0,056
Δείγμα 13 Ανταλλάξιμο κλάσμα	13,4	M.A.	M.A.

3.6.2.3. Συζήτηση

1. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το οξυγονωμένο θαλασσινό νερό ευνοεί τη μεταφορά των μετάλλων στην υδάτινη στήλη. Και στα δύο ιζήματα για τα μέταλλα που εξετάστηκαν, η ποσότητα των μετάλλων που μεταφέρθηκε στην υδάτινη στήλη ήταν μεγαλύτερη υπό αερόβιες συνθήκες από ότι υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Ο αερισμός ευνοεί τη διαλυτοποίηση και μεταφορά των ρύπων στην υδάτινη στήλη και στα τρία υπό μελέτη μέταλλα. Συσχέτιση με το ανταλλάξιμο κλάσμα των μετάλλων μπορεί να γίνει μόνο για τον μόλυβδο διότι ο χαλκός και ο ψευδάργυρος δεν ήταν ανιχνεύσιμοι σε αυτό το κλάσμα. Στο δείγμα από τη θέση 10, το ποσοστό του εκλυόμενου μολύβδου στο οξυγονωμένο νερό προς το ανταλλάξιμο κλάσμα είναι 0,26% ενώ για το αποξυγονωμένο είναι 0,20%. Στο δείγμα από τη θέση 13 το ποσοστό του εκλυόμενου μολύβδου στο οξυγονωμένο νερό προς το ανταλλάξιμο κλάσμα είναι 0,06% ενώ για το αποξυγονωμένο είναι 0,03%.

2. Σε ό,τι αφορά τον χαλκό, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της κλασματοποίησής του στο ίζημα αλλά και όπως αναφέρεται σε βιβλιογραφικές αναφορές, παρουσιάζει μεγάλη τάση να προσροφάται στο οργανικό υλικό. Το οργανικό υλικό αποτελεί τη γεωχημική φάση του ιζήματος που επηρεάζεται περισσότερο από την οξείδωση. Οι οξειδωτικές συνθήκες οδηγούν σε οξείδωση μέρους του οργανικού υλικού με αποτέλεσμα την έκλυση των μετάλλων που είναι προσροφημένα σε αυτά. Συνεπώς, με την οξείδωση του μίγματος αναμένεται διαλυτοποίηση και έκλυση ποσότητας του χαλκού προς την υδάτινη στήλη. Παρολαυτά, παρατηρήθηκε έκλυση του χαλκού κατά τις συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Η έκλυση του χαλκού σε αυτή την περίπτωση μπορεί να οφείλεται στον χαλκό που βρίσκεται στα οξειδία του σιδήρου. Κατά τα πειράματα κλασματοποίησης των μετάλλων στο ίζημα, μετρήθηκε μικρή ποσότητα του χαλκού που είναι δεσμευμένη με τα οξειδία του σιδήρου. Τα οξειδία του σιδήρου αποτελούν τη φάση του ιζήματος που επηρεάζεται από τις αναγωγικές συνθήκες. Υπό αναγωγικές συνθήκες ο τρισθενής σίδηρος στα οξειδία του σιδήρου ανάγεται προς διαλυτό δισθενές σίδηρο με αποτέλεσμα η ποσότητα του μετάλλου που βρίσκεται προσροφημένη σε αυτό το κλάσμα, να εκλύεται προς την υδάτινη στήλη. Συνεπώς, πιθανή διαλυτοποίηση των οξειδίων του σιδήρου να προκάλεσε τη μεταφορά του χαλκού στην υδάτινη στήλη κατά τις δοκιμές με το αποξυγονωμένο εκχυλιστικό μέσο.

3. Σύμφωνα με τους Carruyus et al., η διάρκεια της έκθεσης των βυθοκορημάτων δεν οδηγεί σε μεγάλες αλλαγές. Παρολαυτά, μόνο μετά από ένα χρόνο οξείδωσης, μία σημαντική ποσότητα μετάλλων μετακινήθηκε σε γεωχημικά κλάσματα στα οποία ήταν ασθενώς δεσμευμένα (Carruyus et al., 2004). Σε παρόμοια πειράματα, οι Chuan et al. μελετώντας την επίδραση του δυναμικού οξειδοαναγωγής στην κινητικότητα του μολύβδου, καδμίου και ψευδαργύρου, διαπίστωσαν ότι οι συγκεντρώσεις των διαλυτών μετάλλων ήταν ελαφρώς υψηλότερες υπό ανοξικές συνθήκες σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις υπό οξειδωτικές συνθήκες. Αυτό αποδόθηκε στο ότι τα συγκεκριμένα μέταλλα ήταν κυρίως προσροφημένα σε οξειδία-υδροοξειδία σιδήρου και μαγγανίου, οπότε υπό αναγωγικές συνθήκες, προκλήθηκε η διαλυτοποίησή τους και η έκλυση των μετάλλων στην υδάτινη στήλη (Chuan et al., 1996).

Ερευνητές εξέτασαν τις αλλαγές που προκαλούνται στη γεωχημεία και την οικοτοξικότητα του ψευδαργύρου και του καδμίου σε ρυπασμένα βυθοκορήματα που διατέθηκαν στο έδαφος (Piou et al., 2009). Στην προκειμένη περίπτωση, οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν αμέσως μετά τις εργασίες εκβάθυνσης και μετά από 12, 18 και 24 μήνες, από την εναπόθεση των βυθοκορημάτων στην επιφάνεια. Το εκχυλίσσιμο κλάσμα στο νερό, αντιπροσώπευε λιγότερο από το 2% της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων. Παρολαυτά, κατέληξαν ότι είναι απίθανη η μακροπρόθεσμη εκτίμηση της φυσικής συγκράτησης των μετάλλων, επειδή η κατανομή τους φαίνεται να μεταβάλλεται χωρίς να παρουσιάζει συγκεκριμένη τάση στη διάρκεια του χρόνου.

4. Αν και αναφέρεται ότι ο διαλυτός μολύβδος δεν επηρεάζεται σημαντικά από μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής, διότι υπό αναγωγικές συνθήκες μετριάζεται η διαθεσιμότητά του επειδή δεσμεύεται ισχυρά από τα θειούχα και το αδιάλυτο οργανικό υλικό, ενώ σε καλά οξειδωμένες συνθήκες ακινητοποιείται κατακρημνιζόμενος από οξειδία του σιδήρου (CCME, 1999d), παρολαυτά στα πειράματα μας, φάνηκε ότι η παρουσία του οξυγόνου ευνοεί την έκλυση του μολύβδου προς την υδάτινη στήλη.

3.6.3. Δοκιμές κλασματοποίησης σε ίζημα που έχει υποστεί ανάδευση με θαλασσινό νερό

Στόχος των πειραμάτων αυτών είναι να διερευνηθεί η επίδραση της επαναιώρησης των ιζημάτων σε θαλασσινό νερό στο καθεστώς κλασματοποίησης των μετάλλων. Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό.

3.6.3.1. Δοκιμές επαναιώρησης με οξυγονωμένο θαλασσινό νερό

Στόχος των πειραμάτων αυτών είναι να διερευνηθεί η επίδραση της επαναιώρησης των ιζημάτων σε οξυγονωμένο θαλασσινό νερό, στο καθεστώς κλασματοποίησης των μετάλλων, υπό συνθήκες συνεχούς παρουσίας οξυγόνου. Πραγματοποιήθηκε διεργασία παρόμοια με αυτή της μεθόδου που περιγράφεται στο EN 12457/1, όπου αντί για απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε οξυγονωμένο θαλασσινό νερό από τη θέση 29.

3.6.3.1.1. Πειραματική διαδικασία

Το δείγμα σε αναλογία 2 L/kg υφίσταται συνεχή ανάδευση για 24 h. Το εκχυλιστικό μέσο που εφαρμόζεται είναι οξυγονωμένο θαλασσινό νερό. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης, πραγματοποιήθηκε οξυγόνωση του δείγματος 10 (+ θαλασσινού νερού) τακτικά ώστε να διασφαλιστεί η συνεχή παρουσία οξυγόνου κατά τη διάρκεια του πειράματος. Τα πειράματα επαναιώρησης επαναλήφθηκαν και με το ίζημα 13. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές κλασματοποίησης στο ίζημα μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών ανάδευσης. Επιλέχθηκε το ίζημα 10 λόγω της υψηλής του συγκέντρωσης σε μέταλλα και επειδή είχαν προηγηθεί αναλύσεις κλασματοποίησης, και το ίζημα από τη θέση 13 διότι χρησιμοποιήθηκε και στις δοκιμές με τη συσκευή Microcosm.

3.6.3.1.2. Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων κλασματοποίησης αναγράφονται για το δείγμα 10 στον πίνακα 3-59 και για το δείγμα 13 στον πίνακα 3-60, σε mg/kg DS.

Πίνακας 3-59 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier μετά από δοκιμή επαναιώρησης με οξυγονωμένο θαλασσινό νερό, για το δείγμα από τη θέση 10, σε mg/kg DS, pH_{τελ}: 7.5

Ίζημα 10	Cu (1)	Cu (2)	Cu [†]	Pb (1)	Pb (2)	Pb [†]	Zn (1)	Zn (2)	Zn [†]
Στο έκπλυμα			0,22			0,043			0,37
Ανταλλάξιμα	1,2	1,1	1,2±0,1	9,6	8,4	9,0±0,8	0,7	0,7	0,7±0,0
Ανθρακικά	30,2	23,6	26,9±4,6	94,8	84,8	89,8±7,1	70,1	69,0	69,5±0,8
Οξειδία μαγγανίου	<1,1	<0,9	<1,0	5,8	5,8	5,8±0,0	8,2	8,0	8,1±0,2
Οξειδία σιδήρου	2,4	2,4	2,4±0,0	192,9	187,9	190,4±3,5	125,3	119,3	122,3±4,3
Οργανικό υλικό	235,0	240,6	237,8±3,9	62,5	61,7	62,1±0,6	38,9	39,9	39,4±0,7
Άθροισμα	270,0	268,7	269,3±0,9	365,7	348,6	357,1±12,1	243,2	236,9	240,0±4,5

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

Πίνακας 3-60 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier μετά από δοκιμή επαναιώρησης με οξυγονωμένο θαλασσινό νερό, για το δείγμα από τη θέση 13, σε mg/kg DS, pH_{τελ}: 7,2

Ίζημα 13	Cu (1)	Cu (2)	Cu [†]	Pb (1)	Pb (2)	Pb [†]	Zn (1)	Zn (2)	Zn [†]
Στο έκπλυμα			0,06			0,008			0,158
Ανταλλάξιμα	<1,1	<1,0	<1,1	10,7	10,2	10,5±0,3	0,5	0,6	0,6±0,0
Ανθρακικά	14,8	14,9	14,9± 0,0	44,2	44,3	44,2±0,1	47,5	40,9	44,2±4,7
Οξειδία μαγγανίου	<1,0	<1,0	<1,0	5,1	5,4	5,3±0,2	5,6	5,8	5,7±0,1
Οξειδία σιδήρου	2,2	2,2	2,2± 0,0	128,5	157,6	143,1±2 0,6	74,2	70,3	72,3±2,8
Οργανικό υλικό	71,8	63,0	67,4± 6,2	23,7	17,8	20,8±4,1	15,3	14,6	15,0±0,5
Άθροισμα	90,9	82,0	86,4± 6,3	212,2	235,4	223,8± 16,4	143,2	132,2	137,7±7,7

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

3.6.3.1.3. Συζήτηση

Για το ίζημα της θέσης 10

Όσον αφορά τις αλλαγές στην κλασματοποίηση των μετάλλων για το ίζημα 10 που έχει υποβληθεί στην παραπάνω κατεργασία, έχουν να γίνουν οι εξής παρατηρήσεις:

- Στην περίπτωση του χαλκού, η συγκέντρωση του χαλκού που μετράται στο κλάσμα όπου βρίσκεται δεσμευμένος με το οργανικό υλικό, μειώνεται, πιθανόν λόγω οξείδωσης του οργανικού υλικού, ενώ ο δεσμευμένος με ανθρακικά παρουσιάζει αύξηση. Σε όλα τα δείγματα από όλες τις θέσεις, και τη θέση 10, έχει φανεί ότι ο χαλκός έχει την τάση να

δεσμεύεται κυρίως στο οργανικό υλικό ενώ οι συγκεντρώσεις του στα άλλα κλάσματα είναι πολύ χαμηλές. Η οξειδωση του οργανικού υλικού οδηγεί σε έκλυση του χαλκού, που βρίσκεται κυρίως δεσμευμένος στο οργανικό υλικό, με αποτέλεσμα η εκλυόμενη ποσότητα του χαλκού λόγω διαρκούς ανάδευσης να έχει τη δυνατότητα να ανακαταταξιωθεί και να επαναπροσροφηθεί στα ανθρακικά του ιζήματος.

- Για τον μόλυβδο, παρατηρείται μικρή μείωση στο ανταλλάξιμο κλάσμα και στο κλάσμα του οργανικού υλικού. Η συγκέντρωσή του στο κλάσμα των ανθρακικών καθώς και στο κλάσμα των οξειδίων του μαγγανίου δεν μεταβάλλεται σημαντικά. Μόνο στο κλάσμα που βρίσκεται δεσμευμένος με οξείδια σιδήρου παρατηρείται μείωση. Πιθανόν, στην περίπτωση του μολύβδου, να είναι σημαντική η συμβολή και άλλων συστατικών του ιζήματος τα οποία δεν έχουν εξεταστεί με τη μέθοδο κλασματοποίησης που εφαρμόστηκε.

- Για τον ψευδάργυρο δεν πραγματοποιείται μεταβολή στο ανταλλάξιμο κλάσμα, στο κλάσμα που είναι δεσμευμένος με οξείδια του μαγγανίου και σιδήρου καθώς και στο κλάσμα που βρίσκεται δεσμευμένος με το οργανικό υλικό. Θα αναμενόταν να μειωθεί η συγκέντρωσή του στο κλάσμα του οργανικού υλικού, παρολαυτά, παρέμεινε σταθερή. Μόνο στο κλάσμα των ανθρακικών, παρατηρείται μικρή αύξηση στη συγκέντρωση του ψευδαργύρου. Σε γενικές γραμμές, από την επεξεργασία με οξυγονωμένο θαλασσινό νερό δεν έχει υποστεί μεταβολή η κατανομή του ψευδαργύρου παρά μόνο μικρή αύξηση το άθροισμα των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου που είναι δεσμευμένα στις υπό εξέταση γεωχημικές φάσεις που οφείλεται σε αύξηση του κλάσματος των ανθρακικών.

- Κατά την οξυγόνωση του δείγματος το pH της υδάτινης φάσης υφίσταται μικρή μείωση. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην οξειδωση του οργανικού υλικού, που οδηγεί στον σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα με αποτέλεσμα να μειώνεται η τιμή του pH. Η μείωση του pH έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές (Simpson et al., 2000). Το σχηματιζόμενο διοξείδιο του άνθρακα και τα οργανικά οξέα που πιθανόν να σχηματίζονται κατά την αποδόμηση του χούμους από τη δράση βακτηρίων, συνεισφέρουν στο σύστημα σε υδρογονοκατιόντα (H^+) και βοηθούν την έκλυση των μεταλλικών στοιχείων (Pickering, 1986). Επιπλέον, η οξειδωση των σουλφιδίων των μετάλλων, κυρίως του πυρίτη, αποτελεί την κύρια αιτία οξυνισμού των εδαφών που αποστραγγίζονται και οξειδώνονται (Satawathananont et al., 1991).

Για το ίζημα της θέσης 13

Αυτό που παρατηρείται από τις αναλύσεις κλασματοποίησης στο ίζημα που έχει υποβληθεί στην παραπάνω διεργασία, συγκρίνοντας τα με την κατανομή των μετάλλων στο ίζημα που δεν έχει υποστεί επεξεργασία είναι τα εξής:

- Για τον χαλκό δεν σημειώθηκε μεταβολή στο ανταλλάξιμο κλάσμα αλλά ούτε και στα κλάσματα που συνδέεται με τα οξείδια του μαγγανίου και τα οξείδια του σιδήρου. Στο κλάσμα των ανθρακικών παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού, ενώ στο

κλάσμα που βρίσκεται δεσμευμένος με το οργανικό υλικό παρατηρείται μείωση. Οι μεταβολές που πραγματοποιούνται, είναι παρόμοιες με αυτές του ίζηματος από τη θέση 10.

- Για τον μόλυβδο δεν σημειώθηκε μεταβολή στο ανταλλάξιμο κλάσμα και στο κλάσμα όπου συνδέεται με τα οξείδια του μαγγανίου και σιδήρου. Στο κλάσμα των ανθρακικών καθώς και στο κλάσμα των οξειδίων του σιδήρου παρατηρείται αύξηση. Ενώ στο κλάσμα που βρίσκεται δεσμευμένος με το οργανικό υλικό παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσής του. Πιθανόν, η ποσότητα του μολύβδου που εκλύεται από την οξείδωση του οργανικού υλικού, να δεσμεύεται από τα ανθρακικά, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του χαλκού. Στο συγκεκριμένο κλάσμα, η επαναληψιμότητα μεταξύ των δύο μετρήσεων δεν είναι πολύ καλή. Ενώ για το ένα δείγμα φαίνεται ότι δεν υφίσταται μεγάλη μεταβολή (128,5), στο δεύτερο δείγμα παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση της συγκέντρωσης (157,6). Η διαφορά μεταξύ των δύο μετρήσεων είναι σημαντική και δυσκολεύει την εξαγωγή συμπεράσματος.

- Για τον ψευδάργυρο δεν πραγματοποιείται καμία μεταβολή στο ανταλλάξιμο κλάσμα καθώς και στο κλάσμα που συνδέεται με τα οξείδια του μαγγανίου. Στο κλάσμα στο οποίο βρίσκεται δεσμευμένος με τα ανθρακικά παρατηρείται αύξηση, ενώ η συγκέντρωσή του στο κλάσμα των οξειδίων σιδήρου όπως και στο κλάσμα του οργανικού υλικού, υφίσταται μείωση.

3.6.3.2. Δοκιμές επαναιώρησης υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου

Στόχος των πειραμάτων αυτών είναι να διερευνηθεί η επίδραση της επαναιώρησης των ιζημάτων στο καθεστώς κλασματοποίησης των μετάλλων υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου (αναερόβιες συνθήκες). Πραγματοποιήθηκε διεργασία παρόμοια με αυτή της μεθόδου που περιγράφεται στο EN 12457/1, όπου αντί για απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό από τη θέση 29.

3.6.3.2.1. Πειραματική διαδικασία

Το δείγμα σε αναλογία 2 L/kg υφίσταται συνεχής ανάδευση για 24 h. Το εκχυλιστικό μέσο που εφαρμόζεται είναι αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό με δυναμικό οξειδοαναγωγής $E_h \approx 50$ mV. Κατά τις 24 h ανάδευσης, πραγματοποιήθηκε τακτική αποξυγόνωση του δείγματος 10 (+ θαλασσινό νερό) ώστε να διασφαλιστούν οι συνθήκες απουσίας οξυγόνου στη διάρκεια του πειράματος. Τα πειράματα επαναιώρησης επαναλήφθηκαν και με το ίζημα 13.

3.6.3.2.2. Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων κλασματοποίησης αναγράφονται για το δείγμα 10 στον πίνακα 3-61 και για το δείγμα 13 στον πίνακα 3-62, σε mg/kg DS.

Πίνακας 3-61 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier μετά από δοκιμή επαναιώρησης με αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό, για το δείγμα από τη θέση 10, σε mg/kg DS, pH_{τελ}: 7,0

Ίζημα 10	Cu (1)	Cu (2)	Cu [†]	Pb (1)	Pb (2)	Pb [†]	Zn (1)	Zn (2)	Zn [†]
Στο έκπλυμα			1,14			0,032			0,2
Ανταλλάξιμα	2,4	2,4	2,4±0,0	17,9	17,8	17,8±0,0	<1,0	<1,0	<1,0
Ανθρακικά	14,8	14,7	14,8±0,1	21,6	21,8	21,7±0,2	54,9	56,8	55,9±1,4
Οξείδια μαγγανίου	<1,0	<1,0	<1,0	<5,0	<4,9	<4,9	10,7	9,6	10,2±0,8
Οξείδια σιδήρου	2,0	2,1	2,1±0,0	234,7	246,4	240,6±8,3	164,6	158,5	161,5±4,3
Οργανικό υλικό	262,4	282,5	272,5±14,2	90,3	86,4	88,3±2,8	51,2	46,4	48,8±3,4
Άθροισμα	282,7	302,7	292,7±14,2	369,4	377,4	373,4±5,6	282,4	272,3	277,3±7,1

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

Πίνακας 3-62 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα κλάσματα βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Tessier μετά από δοκιμή επαναιώρησης με αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό, για το δείγμα από τη θέση 13, σε mg/kg DS, pH_{τελ}: 7,5

Ίζημα 13	Cu (1)	Cu (2)	Cu [†]	Pb (1)	Pb (2)	Pb [†]	Zn (1)	Zn (2)	Zn [†]
Στο έκπλυμα			0,06			0,004			0,128
Ανταλλάξιμα	1,2	<0,9	<1,0	11,5	8,6	10,0±2,0	1,0	0,6	0,8±0,3
Ανθρακικά	15,8	12,4	14,1±2,4	33,5	33,2	33,3±0,2	34,4	34,8	34,6±0,3
Οξείδια μαγγανίου	1,0	<0,8	<0,9	5,9	4,1	5,0±1,3	8,2	5,1	6,7±2,2
Οξείδια σιδήρου	2,4	2,0	2,2±0,2	166,6	119,1	142,8±33,6	78,5	66,1	72,3±8,8
Οργανικό υλικό	82,8	80,6	81,7±1,6	36,5	38,6	37,6±1,5	38,4	38,9	38,7±0,4
Άθροισμα	103,2	96,7	99,9±4,6	254,0	203,6	228,8±35,6	160,6	145,6	153,1±10,6

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

3.6.3.2.3. Συζήτηση

Για το ίζημα της θέσης 10

Αυτό που παρατηρείται από τις αναλύσεις κλασματοποίησης στο ίζημα που έχει υποβληθεί στην παραπάνω διεργασία, συγκρίνοντας τα με την κατανομή των μετάλλων στο ίζημα που δεν έχει υποστεί επεξεργασία είναι τα εξής:

- Για τον χαλκό παρατηρείται ότι το ποσοστό του στο ανταλλάξιμο κλάσμα, στο κλάσμα που βρίσκεται δεσμευμένος με οξείδια του μαγγανίου και με οξείδια του σιδήρου καθώς και στο κλάσμα του οργανικού υλικού, δεν έχει υποστεί μεταβολή. Στο μόνο κλάσμα που παρατηρείται μικρή αύξηση είναι στο κλάσμα όπου βρίσκεται δεσμευμένος με τα ανθρακικά.

- Για τον μόλυβδο παρατηρείται σταθερότητα στο ανταλλάξιμο κλάσμα και στο κλάσμα που είναι δεσμευμένος με οξείδια του μαγγανίου, ενώ στο κλάσμα που βρίσκεται δεσμευμένος με ανθρακικά παρατηρείται σημαντική μείωση της συγκέντρωσής του. Στα κλάσματα που βρίσκεται προσροφημένος σε οξείδια σιδήρου και στο οργανικό υλικό παρατηρείται αύξηση. Η μείωση του μολύβδου στα ανθρακικά πιθανόν να σχετίζεται με τη μείωση του pH, όπως μετρήθηκε στο τέλος της συγκεκριμένης δοκιμής. Παρολαυτά φαίνεται να έγινε ανακατανομή και επαναπροσρόφηση του μολύβδου σε θεωρητικά λιγότερο διαθέσιμα κλάσματα, όπως τα κλάσματα των οξειδίων του σιδήρου και του οργανικού υλικού.

- Για τον ψευδάργυρο, κυρίως το κλάσμα όπου είναι δεσμευμένος με οξείδια του σιδήρου παρουσιάζει αύξηση ενώ το κλάσμα του οργανικού υλικού παρουσιάζει μικρότερη αύξηση. Τα υπόλοιπα κλάσματα παραμένουν σταθερά. Η αύξηση των κλασμάτων εκείνων που θεωρούνται λιγότερο διαθέσιμα, δεδομένου ότι τα υπόλοιπα κλάσματα παραμένουν σταθερά, πιθανόν να οφείλεται σε άλλες φάσεις οι οποίες δεν εξετάζονται αλλά πιθανόν μεταβάλλονται και επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των παραπάνω κλασμάτων.

Για το ίζημα της θέσης 13

- Για τον χαλκό, μόνο στο κλάσμα που είναι δεσμευμένος με τα ανθρακικά παρατηρείται μικρή αύξηση της συγκέντρωσής του. Σε όλα τα υπόλοιπα κλάσματα οι συγκεντρώσεις παραμένουν σταθερές.

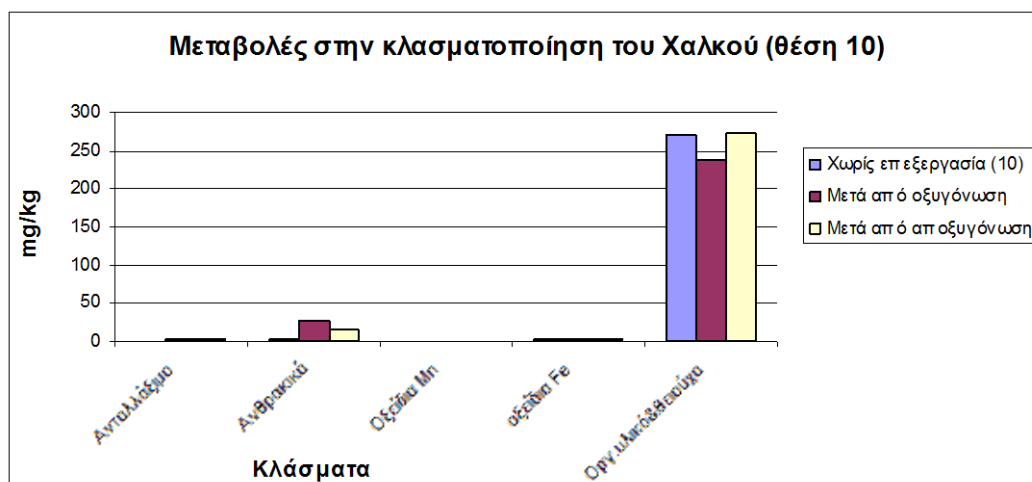
- Για τον μόλυβδο, στο ανταλλάξιμο κλάσμα αλλά και στα κλάσματα όπου είναι συνδεδεμένος με τα ανθρακικά, τα οξείδια του μαγγανίου καθώς και το οργανικό υλικό, δεν παρατηρείται μεταβολή. Μόνο στο κλάσμα όπου βρίσκεται δεσμευμένος με οξείδια του σιδήρου παρατηρείται αύξηση στη συγκέντρωσή του. Όμως, στο συγκεκριμένο κλάσμα η επαναληψιμότητα μεταξύ των δύο μετρήσεων δεν είναι καλή. Ενώ για το ένα δείγμα φαίνεται ότι δεν υφίσταται μεταβολή (119,1), στο δεύτερο δείγμα παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης (166,6). Η διαφορά μεταξύ των δύο μετρήσεων είναι σημαντική και δυσκολεύει την εξαγωγή συμπεράσματος.

- Για τον ψευδάργυρο δεν πραγματοποιείται σημαντική μεταβολή στο ανταλλάξιμο κλάσμα, στο κλάσμα που είναι δεσμευμένος με ανθρακικά, στο κλάσμα που είναι δεσμευμένος με τα οξείδια του μαγγανίου καθώς και στα δεσμευμένα με οργανικό υλικό. Μόνο το κλάσμα στο οποίο βρίσκεται δεσμευμένος με τα οξείδια του σιδήρου υφίσταται μείωση.

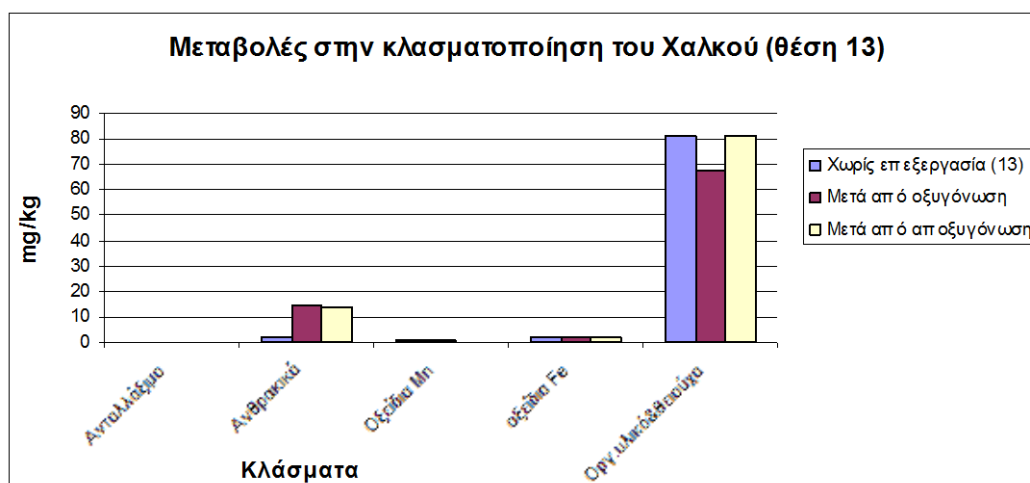
3.6.3.3. Σύγκριση μεταβολών στην κατανομή των μετάλλων υπό συνθήκες παρουσίας και απουσίας οξυγόνου

Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα και για τα δύο ιζήματα απεικονίζονται στα παρακάτω διαγράμματα:

- Χαλκός



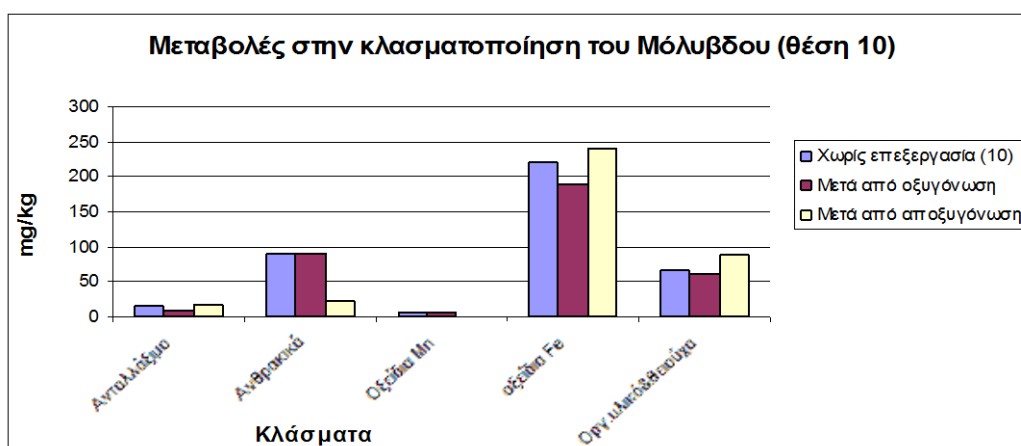
Διάγραμμα 3-25 Μεταβολή κατανομής χαλκού στα εξής κλάσματα του ιζήματος από τη θέση 10: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά, μετά από δοκιμές οξυγόνωσης και αποοξυγόνωσης



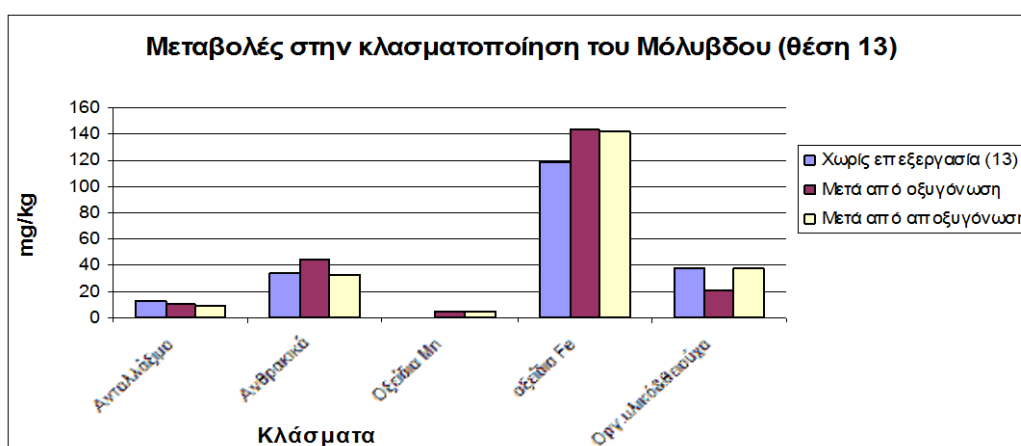
Διάγραμμα 3-26 Μεταβολή κατανομής χαλκού στα εξής κλάσματα του ιζήματος από τη θέση 13: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά, μετά από δοκιμές οξυγόνωσης και αποοξυγόνωσης

Για τον χαλκό υπό οξυγονωμένες συνθήκες παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του κλάσματος που είναι δεσμευμένος με τα ανθρακικά, και αντίστοιχη μείωση της συγκέντρωσης του κλάσματος όπου είναι δεσμευμένος με το οργανικό υλικό. Υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου το κλάσμα του οργανικού υλικού παραμένει σταθερό, ενώ η μεταβολή που παρατηρείται αφορά μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του κλάσματος που είναι δεσμευμένος με τα ανθρακικά. Στην προκειμένη περίπτωση, πιθανόν, η αλατότητα και τα χλωριόντα του θαλασσινού νερού να ευνοούν την έκλυση μετάλλων, τα οποία βρίσκονται ασθενώς δεσμευμένα στο οργανικό υλικό, προς την υδάτινη στήλη και στη συνέχεια να δεσμεύονται από τα ανθρακικά του ιζήματος.

- Μόλυβδος



Διάγραμμα 3-27 Μεταβολή κατανομής μολύβδου στα εξής κλάσματα του ιζήματος από τη θέση 10: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά, μετά από δοκιμές οξυγόνωσης και αποξυγόνωσης

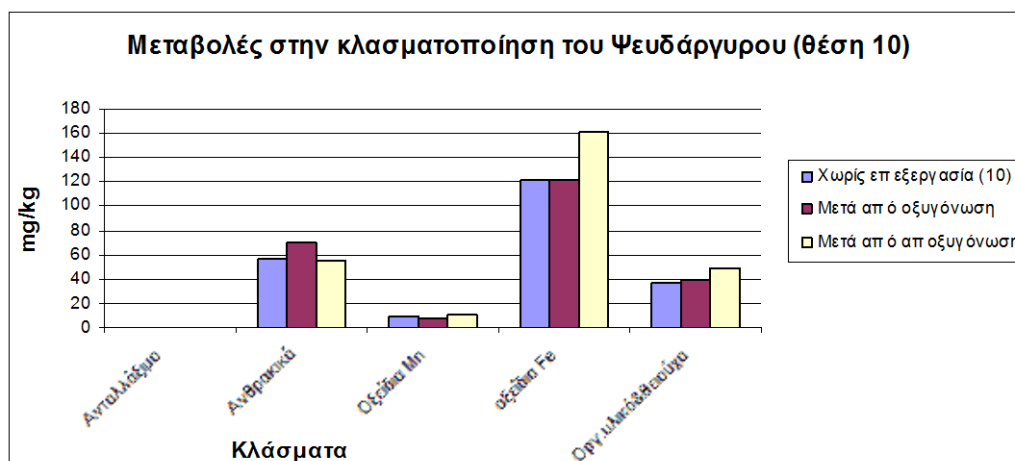


Διάγραμμα 3-28 Μεταβολή κατανομής μολύβδου στα εξής κλάσματα του ιζήματος από τη θέση 13: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά, μετά από δοκιμές οξυγόνωσης και αποξυγόνωσης

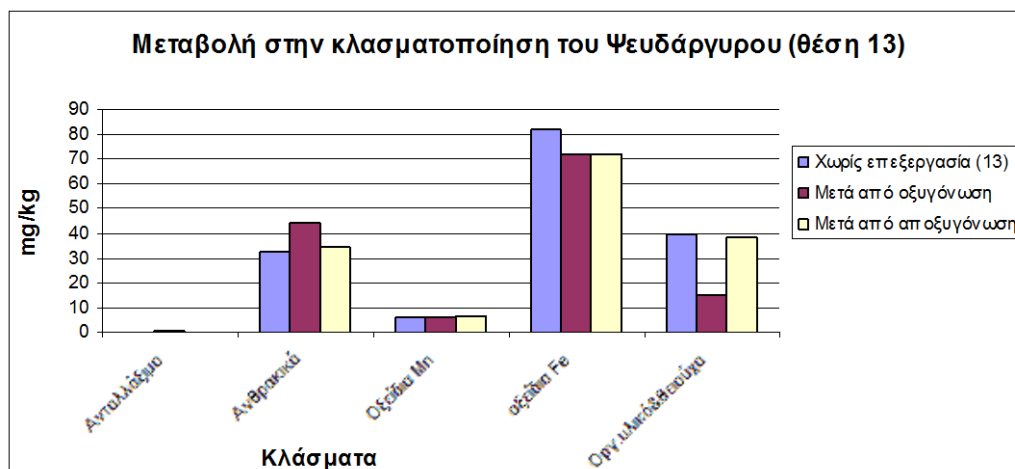
Για τον μόλυβδο, υπάρχουν διαφοροποιήσεις στη μεταβολή των κατανομών μεταξύ των δύο ίζημάτων. Υπό οξυγονωμένες συνθήκες παρατηρείται μικρή μείωση στο ανταλλάξιμο κλάσμα και στα δύο ιζήματα. Στο ίζημα από τη θέση 10, η συγκέντρωσή του στο κλάσμα δεσμευμένο με ανθρακικά, στο κλάσμα δεσμευμένο με οξείδιο του μαγγανίου καθώς και στο κλάσμα του οργανικού υλικού παραμένει σταθερή. Μόνο στο κλάσμα που βρίσκεται δεσμευμένος με οξείδια σιδήρου παρατηρείται μικρή μείωση. Υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου, για το ίζημα 10, παρατηρείται σταθερότητα στο ανταλλάξιμο κλάσμα και στο κλάσμα που είναι δεσμευμένος με οξείδια του μαγγανίου, όταν στο κλάσμα που βρίσκεται δεσμευμένος με ανθρακικά παρατηρείται σημαντική μείωση της συγκέντρωσής του. Η μείωση στο κλάσμα των ανθρακικών πιθανόν να σχετίζεται με τη μείωση του pH που διαπιστώθηκε στο τέλος της δοκιμής. Στο κλάσμα των οξειδίων του σιδήρου παρατηρείται μικρή αύξηση, καθώς και στο κλάσμα που βρίσκεται δεσμευμένος με το οργανικό υλικό. Πάντως, στο άθροισμα των συγκεντρώσεων στα κλάσματα πριν και μετά την επεξεργασία δεν υπάρχει μεταβολή, οπότε οποιαδήποτε μείωση υπέστη το κλάσμα των ανθρακικών, οδήγησε σε ανακατανομή και επαναπροσρόφηση του εκλυόμενου μολύβδου στα οξείδια του σιδήρου και στο οργανικό υλικό.

Για το ίζημα από τη θέση 13, υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου παρουσιάζεται γενικώς σταθερότητα στις συγκεντρώσεις των κλασμάτων, εκτός του κλάσματος που σχετίζεται με το οξείδιο του σιδήρου. Υπό οξυγονωμένες συνθήκες τα πράγματα είναι λίγο διαφορετικά διότι τα κλάσματα που είναι συνδεδεμένος με τα ανθρακικά και με τα οξείδια σιδήρου παρουσιάζουν αύξηση ενώ το κλάσμα συνδεδεμένο με το οργανικό υλικό μείωση, πιθανόν λόγω οξειδωσης του οργανικού υλικού. Ας σημειωθεί ότι το ίζημα από τη θέση 13 ήταν αρκετά ανομοιογενές, με σημαντικό περιεχόμενο σε ινώδες υλικό πιθανόν προερχόμενο από φύκη. Στην ανομοιογένεια του δείγματος θα μπορούσε να αποδοθεί η σχετικά χαμηλή επαναληψιμότητα στις μετρήσεις του μολύβδου για το κλάσμα των οξειδίων του σιδήρου, και υπό οξειδωτικές αλλά και υπό αναερόβιες συνθήκες, που οδηγεί σε αδυναμία εξαγωγής συμπεράσματος. Αυτό όπου θεωρητικά θα έπρεπε να γίνει ήταν ο μόλυβδος των οξειδίων του σιδήρου να μείνει ανεπηρέαστο από την οξειδωση του δείγματος και ίσως να μειωνόταν ή συγκέντρωσή του σε αυτό το κλάσμα υπό αναερόβιες συνθήκες. Όμως, δεν παρατηρήθηκαν αυτές οι μεταβολές.

- Ψευδάργυρος



Διάγραμμα 3-29 Μεταβολή κατανομής ψευδαργύρου στα εξής κλάσματα του ιζήματος από τη θέση 10: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά, μετά από δοκιμές οξυγόνωσης και αποξυγόνωσης



Διάγραμμα 3-30 Μεταβολή κατανομής ψευδαργύρου στα εξής κλάσματα του ιζήματος από τη θέση 13: ανταλλάξιμο, δεσμευμένα με ανθρακικά, δεσμευμένα με οξείδια σιδήρου, δεσμευμένα με οξείδια μαγγανίου, δεσμευμένα με οργανικά, μετά από δοκιμές οξυγόνωσης και αποξυγόνωσης

Για τον ψευδάργυρο, υπάρχουν μερικές διαφοροποιήσεις στη μεταβολή των κατανομών μεταξύ των δύο ιζημάτων.

Και στις δύο περιπτώσεις, υπό οξυγονωμένες συνθήκες, δεν παρατηρείται καμία σημαντική μεταβολή στο ανταλλάξιμο κλάσμα και στο κλάσμα στο οποίο ο ψευδάργυρος είναι δεσμευμένος με οξείδια του μαγγανίου, ενώ παρατηρείται αύξηση του κλάσματος των

ανθρακικών. Στο ίζημα από τη θέση 10 υπάρχει σταθερότητα στις συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στα κλάσματα των οξειδίων του σιδήρου και στο οργανικό υλικό, ενώ για τη θέση 13, τα ίδια κλάσματα υφίστανται σημαντική μείωση.

Υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου (αναερόβιες συνθήκες), δεν πραγματοποιείται καμία μεταβολή στο ανταλλάξιμο κλάσμα, στο κλάσμα που είναι συνδεδεμένος με τα ανθρακικά καθώς και στο κλάσμα που είναι δεσμευμένος με οξείδια του μαγγανίου. Μόνο η συγκέντρωσή του στα κλάσματα που βρίσκεται συνδεδεμένος με οξείδια σιδήρου και λίγο, με το οργανικό υλικό, υφίσταται αύξηση. Από την άλλη για τη θέση 13, υπό αναερόβιες συνθήκες μόνο το κλάσμα συνδεδεμένο με οξείδια σιδήρου υφίσταται μείωση, το οποίο αναμένεται να επηρεαστεί από τις αναερόβιες συνθήκες.

3.6.4. Δοκιμές έκπλυσης διερεύνησης της επίδρασης του pH στην έκλυση μετάλλων

Σκοπός αυτών των πειραμάτων ήταν να διερευνηθεί η επίδραση του pH στην κινητικότητα των μετάλλων. Το ίζημα που χρησιμοποιήθηκε προερχόταν από τη θέση 24 διότι ήταν ένα από τα ιζήματα με την υψηλότερη συγκέντρωση σε μέταλλα. Για κάθε τιμή pH πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις.

3.6.4.1. Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία προεπεξεργασίας και παραλαβής του δείγματος είναι ίδια με αυτήν που αναφέρεται στο κεφάλαιο 2 για τη δοκιμή έκπλυσης EN 12457/1. Πραγματοποιήθηκαν έξι δοκιμές έκπλυσης με αναλογία όγκου εκχυλιστικού μέσου και μάζας ιζήματος, 2 L/kg. Το ίζημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν από τη θέση 24 διότι ήταν ένα από τα ιζήματα με την υψηλότερη συγκέντρωση σε μέταλλα. Ως εκχυλιστικό μέσο χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό και η διόρθωση στη τιμή του pH γινόταν είτε με χρήση πολύ αραιού διαλύματος νιτρικού οξέος για τη μείωση του pH, είτε με λίγες σταγόνες κορεσμένου διαλύματος διτανθρακικού νατρίου. Οι τιμές του pH που μελετήθηκαν ήταν, 4,0, 5,0, 6,0, 6,5, 7,0 και 8,0. Η ανάδευση των φιαλών που περιέχουν το ίζημα με το εκχυλιστικό μέσο έγινε σε συσκευή roller mixer για 24 h. Σε κάθε περίπτωση, πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις. Η παραλαβή του εκπλύματος έγινε με φυγοκέντρηση. Οι παράμετροι που μετρήθηκαν στο παραληφθέν έκπλυμα αφορούσαν το pH και τη συγκέντρωση των διαλυτών μετάλλων μολύβδου, χαλκού και ψευδαργύρου.

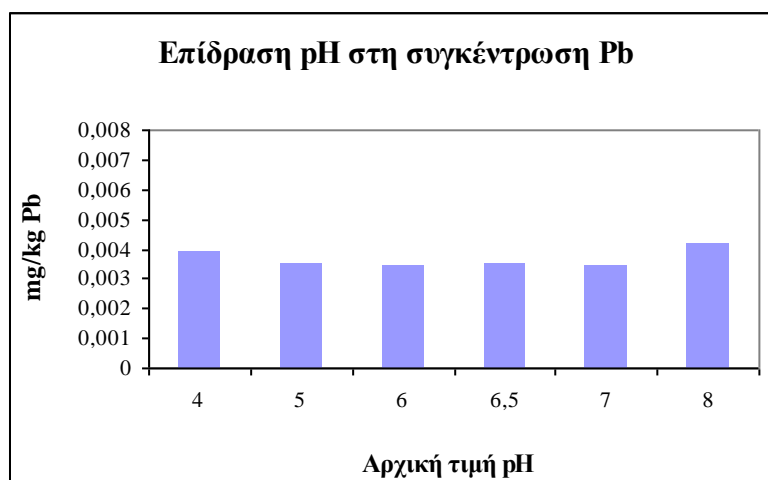
3.6.4.2. Αποτελέσματα

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα των δύο επαναλήψεων και οι μέσοι όροι αυτών και στα διαγράμματα από 3-31 έως 3-33 δίνεται η γραφική απεικόνιση των μέσων όρων των αποτελεσμάτων. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν λαμβάνοντας υπόψη τον όγκο του εκχυλιστικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε εξ αρχής όπως υποδεικνύεται στις οδηγίες υπολογισμού των συγκεντρώσεων στο πρότυπο EN 12457/1.

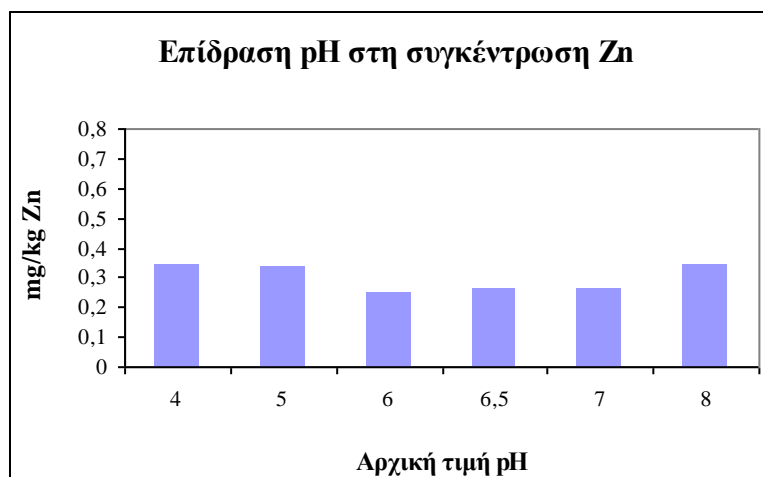
Πίνακας 3-63 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) - L/S = 2 L/kg, ίζημα από τη θέση 24, με εκχυλιστικό μέσο απιονισμένο νερό σε τιμές pH: 4,0, 5,0, 6,0, 6,5, 7,0, 8,0

Δείγμα Αρχική τιμή pH υγρού έκπλυσης	Συγκεντρώσεις στο έκπλυμα (mg/kg DS)			
	Τελική τιμή pH	Pb	Zn	Cu
4,0 (α)	7,41	0,0038	0,329	0,061
4,0 (β)	7,49	0,0040	0,353	0,050
4,0 †	7,40	0,0039	0,341	0,056
5,0 (α)	7,58	0,0034	0,325	0,041
5,0 (β)	7,58	0,0035	0,348	0,040
5,0 †	7,58	0,0035	0,336	0,041
6,0 (α)	7,66	0,0033	0,242	0,038
6,0 (β)	7,74	0,0034	0,261	0,036
6,0 †	7,70	0,0034	0,252	0,037
6,5 (α)	7,74	0,0034	0,262	0,040
6,5 (β)	7,75	0,0036	0,263	0,039
6,5 †	7,75	0,0035	0,263	0,040
7,0 (α)	7,75	0,0033	0,265	0,046
7,0 (β)	7,78	0,0034	0,263	0,048
7,0 †	7,77	0,0034	0,264	0,047
8,0 (α)	8,04	0,0040	0,344	0,047
8,0 (β)	8,05	0,0044	0,343	0,051
8 †	8,05	0,0042	0,344	0,049

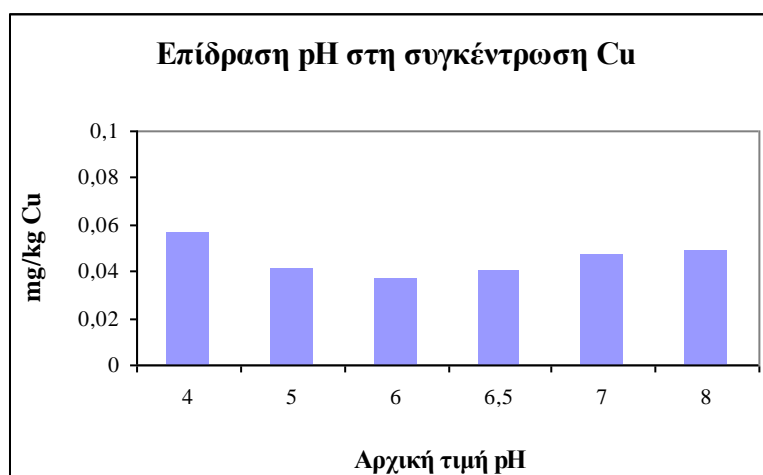
† Μ.Ο. : μέσος όρος



Διάγραμμα 3-31 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης μολύβδου με εκχυλιστικά μέσα αρχικής τιμής pH 4,0, 5,0, 6,0, 6,5, 7,0 και 8,0



Διάγραμμα 3-32 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης ψευδαργύρου με εκχυλιστικά μέσα αρχικής τιμής pH 4,0, 5,0, 6,0, 6,5, 7,0 και 8,0



Διάγραμμα 3-33 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης χαλκού με εκχυλιστικά μέσα αρχικής τιμής pH 4,0, 5,0, 6,0, 6,5, 7,0 και 8,0

3.6.4.3. Συζήτηση

1. Το pH αποτελεί ίσως τη σημαντικότερη παράμετρο που καθορίζει την εκχύλιση και την κινητικότητα των μετάλλων από ένα περιβαλλοντικό δείγμα. Γενικότερα, η μείωση του pH οδηγεί σε αύξηση της κινητικότητας και της συγκέντρωσης των μετάλλων που εκχυλίζονται από το ίζημα προς την υδάτινη στήλη.

2. Στην προκειμένη περίπτωση όμως, όσο και εάν μειώνεται το pH στο αρχικό διάλυμα έκπλυσης, δεν πραγματοποιείται αντίστοιχη αύξηση της εκλυόμενης ποσότητας μετάλλων από το ίζημα προς την υδάτινη στήλη. Στην πραγματικότητα, όσο χαμηλή και να ήταν η αρχική τιμή του pH του προστιθέμενου μέσου έκπλυσης, μετά την ανάμειξη με το ίζημα και

την ολοκλήρωση της δοκιμής έκπλυσης, το έκπλυμα αποκτούσε ουδέτερη προς αλκαλική τιμή pH περί της τιμής 8 (7,40-8,05). Αυτό δείχνει ότι η ποσότητα του μετάλλου που θα εκχυλιστεί δεν εξαρτάται από το αρχικό pH της υδάτινης στήλης αλλά από το τελικό pH που θα αποκτήσει. Για τιμές pH μεγαλύτερες από 7 παρατηρείται μικρή αύξηση στην εκλυόμενη συγκέντρωση του Pb, του Zn και του Cu, η οποία πιθανόν να οφείλεται στα διτανθρακικά του διαλύματος διατανθρακικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκε για τη ρύθμιση του pH, και στον σχηματισμό ενώσεων με τα μέταλλα.

3. Η τελική τιμή του pH επηρεάζεται και καθορίζεται από τα συστατικά του ιζήματος που ρυθμίζουν το pH (Trefry and Metz, 1984). Η εξουδετέρωση των προστιθέμενων υδρογονοκατιόντων και η αύξηση του τελικού pH αποδίδεται στη ρυθμιστική ικανότητα του ιζήματος, κυρίως, λόγω της παρουσίας των ανθρακικών, αλλά και άλλων συστατικών του ιζήματος. Επομένως συμπεραίνεται ότι η ποσότητα του μετάλλου που θα εκχυλιστεί εξαρτάται και από τα χαρακτηριστικά και τα συστατικά του ιζήματος όπου επηρεάζουν την τελική τιμή του pH που θα αποκτήσει το εκχυλιστικό μέσο.

4. Εξαιτίας του γεγονότος ότι η τελική τιμή του pH κυμαίνεται μεταξύ 7,5-8,0, δεν ενοείται η εκχύλιση και η κινητικότητα των μετάλλων, γιατί άλλωστε δεν ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου και χαλκού στην υδάτινη στήλη. Στην περίπτωση του ψευδαργύρου, εκχυλίζεται σχεδόν σταθερά μία συγκεκριμένη ποσότητά του ανεξαρτήτως αρχικής τιμής pH. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή ολική συγκέντρωση του Zn στο ίζημα, αναμένεται να εκχυλιστεί, και να μεταφερθεί στην υδάτινη στήλη, μία αντίστοιχα μικρή αλλά σημαντική ποσότητά του, όπως και συνέβη. Κατά την εφαρμογή μέσου έκπλυσης με αρχική τιμή pH 4,0 η εκλυόμενη ποσότητα των μετάλλων ήταν για τον μόλυβδο 0,002%, για τον χαλκό 0,020% και για τον ψευδάργυρο 0,076% των ολικών συγκεντρώσεών τους στο ίζημα.

Τέλος, και οι Sahuquillo et al. έχουν διαπιστώσει ότι αύξηση της οξύτητας δεν προκαλεί αντίστοιχη αύξηση στην εκχυλισσιμότητα των μετάλλων, ακόμα και των μετάλλων που θεωρούνται περισσότερο κινητικά όπως του καδμίου και ψευδαργύρου (Sahuquillo et al., 2003). Ωστόσο σε μέταλλα με μέτρια κινητικότητα (Cu, Ni), αλλά και στα πιο σταθερά μέταλλα (Pb, Cr), αύξηση της οξύτητας επέφερε αύξηση της εκχυλισσιμότητάς τους. Επιπλέον, για τον χαλκό και τον μόλυβδο η αύξηση της κινητικότητάς τους, στα πειράματα που πραγματοποιήσαν, αποδόθηκε στην επίδραση διεργασιών συμπλοκοποίησης και λιγότερο στον οξυνισμό.

3.7. Συσχέτιση μεταξύ εφαρμοζόμενων μεθόδων

3.7.1. Συσχέτιση αποτελεσμάτων διαδοχικών εκχυλίσεων με τα αποτελέσματα από απλή εκχύλιση με 1 M HCl

3.7.1.1. Στόχος

Η απουσία ομοιομορφίας μεταξύ των διάφορων εκχυλιστικών διαδικασιών που εφαρμόζονται παγκοσμίως, έχει ως αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων ή η εκτίμηση των μεθόδων (Quevauviller et al., 1993). Κρίνεται απαραίτητη η εναρμόνιση μεταξύ των διάφορων δοκιμών εκχύλισης που εφαρμόζονται για την εκτίμηση του περιβαλλοντικού κινδύνου (Quevauviller et al., 1996).

Στα πλαίσια αυτής της λογικής και αναγκαιότητας, και επιπλέον για να εξεταστεί εάν θα μπορούσε να αντικατασταθεί η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων από κάποια άλλη μέθοδο για την εκτίμηση της κινητικότητας και διαθεσιμότητας των μετάλλων, γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή της απλής εκχύλισης με 1 M HCl. Το διάλυμα 1 M HCl είναι το εκχυλιστικό μέσο που εφαρμόζεται και στη δοκιμή AVS-SEM.

Αρχικά γίνεται σύγκριση των δύο μεθόδων για το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς CRM 701 και έπειτα για τα φυσικά ιζήματα από την περιοχή του λιμένα Πειραιά. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα για το CRM 701 αναγράφονται στον πίνακα 3-64, και για τα φυσικά ιζήματα στους πίνακες από 3-65 έως 3-67, ξεχωριστά για κάθε υπό εξέταση μέταλλο. Στα διαγράμματα 3-34, 3-36 και 3-38 γίνεται γραφική απεικόνιση των εκχυλίσιμων συγκεντρώσεων του χαλκού, του μολύβδου και του ψευδαργύρου αντίστοιχα, με τις δύο μεθόδους για τα φυσικά ιζήματα.

Για τα φυσικά θαλάσσια ιζήματα, έχει γίνει γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων κατά την εκχύλιση με διάλυμα 1 M HCl και του αθροίσματος των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα 5 κλάσματα που προκύπτουν κατά τη διεργασία διαδοχικών εκχυλίσεων και παρουσιάζεται στα διαγράμματα 3-35, 3-37 και 3-39. Η συσχέτιση των αποτελεσμάτων έγινε υπολογίζοντας τον συντελεστή συσχέτισης Pearson (r). Οι συντελεστές συσχέτισης (R^2) μεταξύ των συγκεντρώσεων απεικονίζονται στα παρακάτω γραφήματα.

3.7.1.2. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα για το CRM 701 αναγράφονται στον πίνακα 3-64 και για τα φυσικά ιζήματα στους πίνακες από 3-65 έως 3-67, ξεχωριστά για κάθε υπό εξέταση μέταλλο. Στα διαγράμματα 3-34, 3-36 και 3-38, γίνεται γραφική απεικόνιση των εκχυλίσιμων συγκεντρώσεων του χαλκού, του μολύβδου και του ψευδαργύρου αντίστοιχα, με τις δύο μεθόδους για τα φυσικά ιζήματα. Στα διαγράμματα 3-35, 3-37 και 3-39 παρουσιάζεται η

γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων κατά την εκχύλιση με διάλυμα 1 M HCl και του αθροίσματος των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα 5 κλάσματα που προκύπτουν κατά τη διεργασία διαδοχικών εκχυλίσεων, για τα φυσικά ιζήματα.

Πίνακας 3-64 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για το CRM 701, των διαδοχικών εκχυλίσεων με μέθοδο Tessier, με απλή εκχύλιση με 1 M HCl, και των πιστοποιημένων συγκεντρώσεων των μετάλλων βάσει BCR

CRM 701	Tessier Zn (mg/kg DS) †	BCR (3 στάδια) Πιστοποιημένη τιμή	Tessier Cu (mg/kg DS) †	BCR (3 στάδια) Πιστοποιημένη τιμή	Tessier Pb (mg/kg DS) †	BCR (3 στάδια) Πιστοποιημένη τιμή
Ανταλλάξιμα	18,4±1,1	205,0 ^a	4,7±0,2	49,3 ^a	12,32±1,38	3,18 ^a
Ανθρακικά	146,7±10,1		53,9±1,6		23,64±1,41	
Οξειδία μαγγανίου	0,4±0,0	114,0 ^b	2,7±0,1	124 ^b	5,41±2,21	126,00 ^b
Οξειδία σιδήρου	140,0±11,6		4,4±0,3		55,52±1,50	
Οργανικό υλικό	60,0±3,1	45,7 ^γ	162,2±1,1	55,2 ^γ	62,24±1,27	9,30 ^γ
Άθροισμα	365,5±10,6	364,7	228,0±2,6	228,5	159,12±1,40	138,48
1 M HCl (3 επαναλήψεις// M.O. ± SD)	260,0/ 273,2/ 258,8// 264,0± 8,0		211,9/ 219,7/ 211,5// 214,4± 4,6		136,0/ 137,6/ 130,4// 134,6± 3,8	
Εκχύλιση ποσοστό (%)	72		94		97	
0,5 M HCl (Kubova et al., 2008)	365±1		216±4		129±1	

† Αποτελέσματα ως μέσος όρος±τυπική απόκλιση

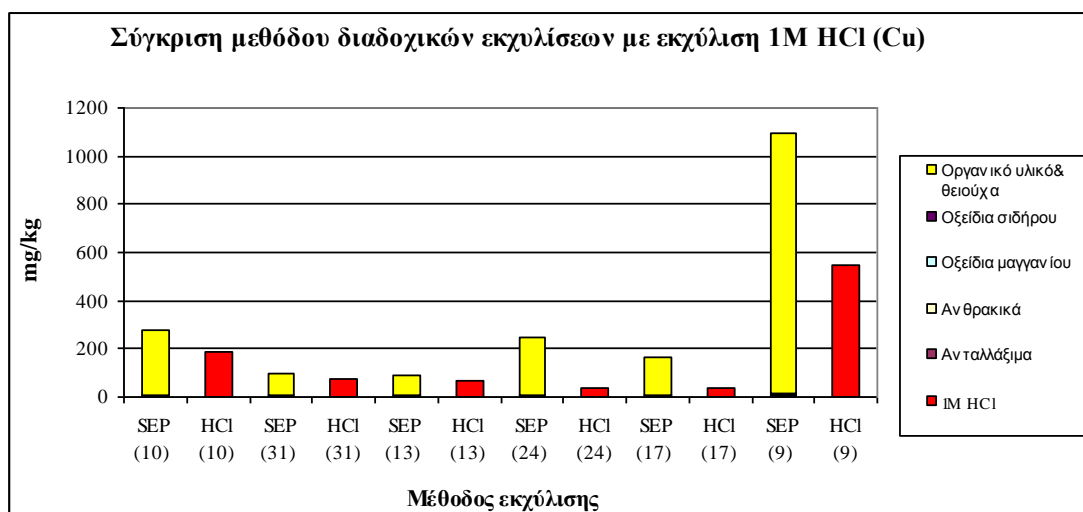
^a κλάσμα διαλυτό από οξέα κατά BCR

^b αναγωγίμο κλάσμα κατά BCR

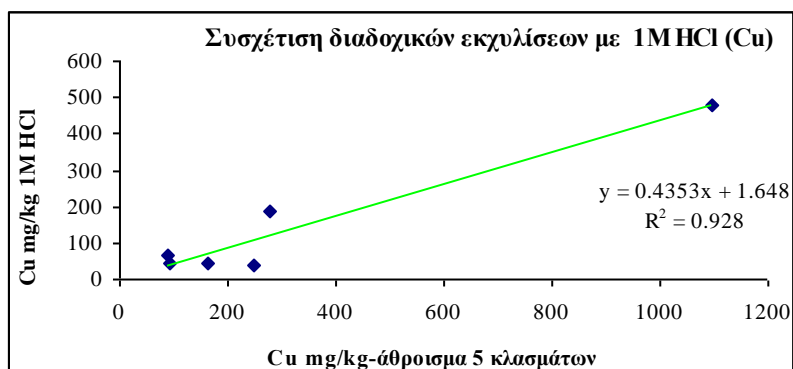
^γ οξειδώσιμο κλάσμα κατά BCR

Πίνακας 3-65 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τον χαλκό σε δείγματα από τον λιμένα Πειραιά, των διαδοχικών εκχυλίσεων με μέθοδο Tessier και της απλής εκχύλισης με 1 M HCl

	Cu (mg/kg DS)					
	10	31	13	24	17	9
Ανταλλάξιμα	<1,3	<1,1	<0,9	1,6±0,01	<1,0	1,2±0,1
Ανθρακικά	3,1±0,4	1,6±0,1	1,8±0,2	1,2±0,02	<1,0	4,7±4,4
Οξειδία μαγγανίου	<1,2	<1,1	<0,9	1,6±0,0	<1,0	1,1±0,1
Οξειδία σιδήρου	1,9±0,1	2,3±0,2	1,9±0,01	3,5±0,4	3,0±0,1	5,0±0,02
Οργανικό υλικό	270,8±0,2	88,3±14,4	81,7±4,3	239,8±12,7	155,4±5,4	1083,0±105,1
Άθροισμα	278,4±1,0	94,4±14,6	87,2±4,0	247,8±12,2	158,4±5,5	1095,0±109,4
1 M HCl	189,1±18,5	77,4±0,3	68,4±4,6	40,9±7,2	39,7±2,1	549,6±100,02
Εκχύλιση ποσοστό (%)	68	49	78	17	26	44



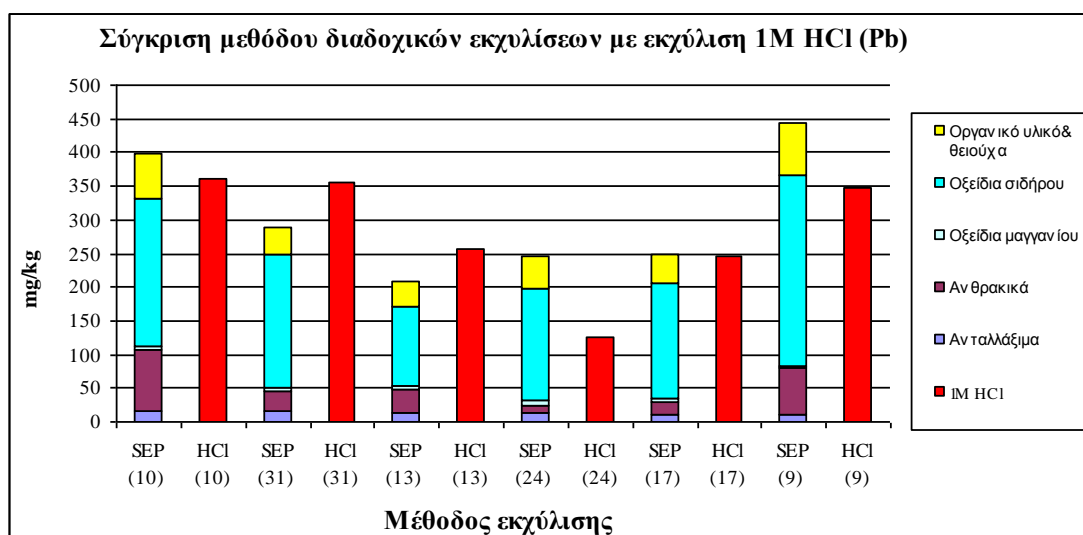
Διάγραμμα 3-34 Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων του χαλκού από εκχύλιση με 1 M HCl και των συγκεντρώσεών του στα 5 κλάσματα που προκύπτουν από εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων Tessier σε φυσικά ιζήματα



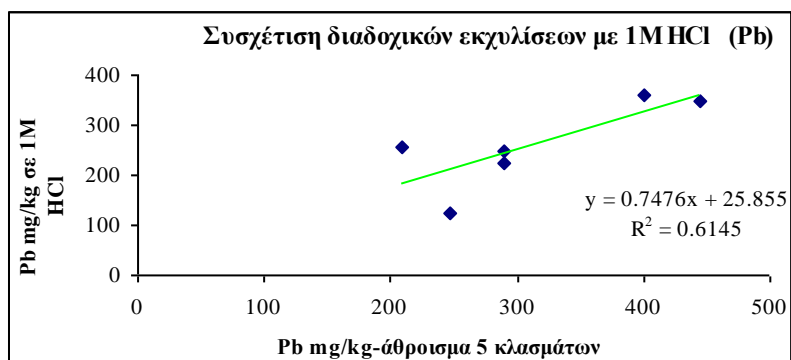
Διάγραμμα 3-35 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του χαλκού από εκχύλιση με 1 M HCl και του αθροίσματος των συγκεντρώσεών του στα 5 κλάσματα που προκύπτουν από εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier

Πίνακας 3-66 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τον μόλυβδο σε δείγματα από τον λιμένα Πειραιά, των διαδοχικών εκχυλίσεων με μέθοδο Tessier και της απλής εκχύλισης με 1 M HCl

Pb (mg/kg DS)						
	10	31	13	24	17	9
Ανταλλάξιμα	16,4±2,9	14,9±0,5	13,4±0,7	13,6±0,6	11,8±2,8	9,9±0,4
Ανθρακικά	90,2±13,9	30,2±4,0	34,4±3,3	9,4±0,2	18,9±6,3	69,0±4,8
Οξειδία μαγγανίου	6,2±0,8	<5,7	<4,6	8,1±0,02	4,3±3,8	4,5±1,9
Οξειδία σιδήρου	219,6±5,4	198,5±39,02	118,8±0,7	166,8±5,2	169,6±1,6	282,6±106,1
Οργανικό υλικό	67,1±0,9	39,8±2,4	38,1±0,5	49,1±0,5	45,0±2,8	78,9±38,1
Άθροισμα	399,6±23,9	289,1±33,1	209,4±5,2	247,0±5,2	249,6±6,2	444,9±146,7
1 M HCl	361,8±8,8	354,9±66,4	255,4±45,9	125,4±8,9	246,4±38,0	346,4±72,9
Εκχυλίσιμο ποσοστό (%)	91	78	122	51	85	78



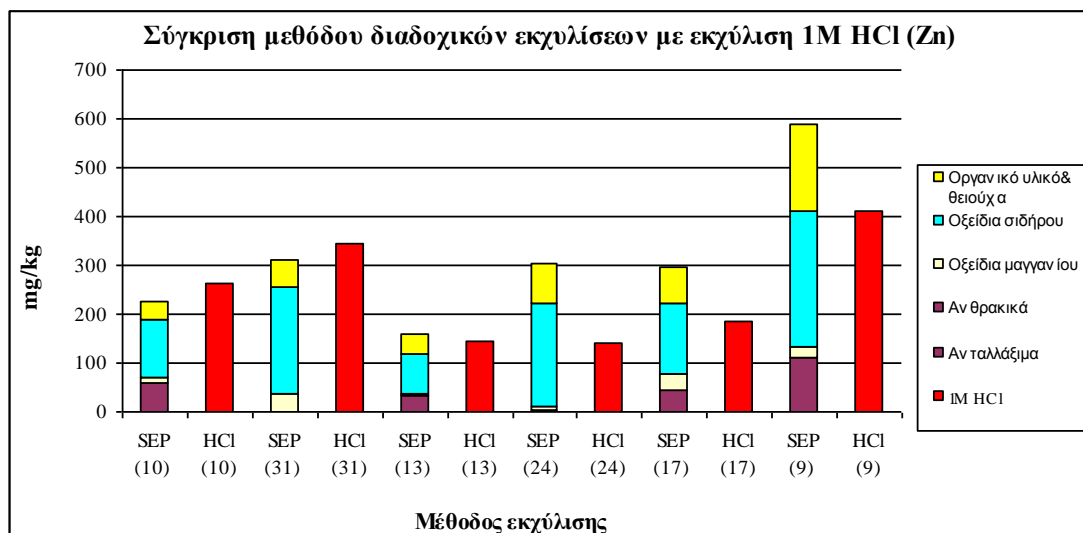
Διάγραμμα 3-36 Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων του μόλυβδου από εκχύλιση με 1 M HCl και των συγκεντρώσεων του στα 5 κλάσματα που προκύπτουν από εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier σε φυσικά ιζήματα



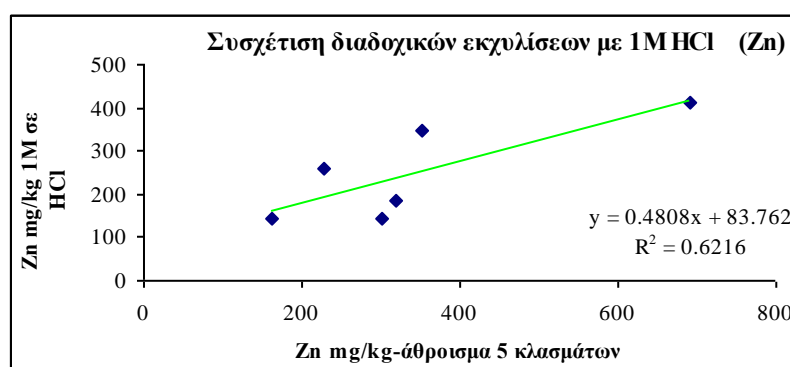
Διάγραμμα 3-37 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του μολύβδου από εκχύλιση με 1 M HCl και του αθροίσματος των συγκεντρώσεών του στα 5 κλάσματα που προκύπτουν από εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier

Πίνακας 3-67 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τον ψευδάργυρο σε δείγματα από τον λιμένα Πειραιά, των διαδοχικών εκχυλίσεων με μέθοδο Tessier και της απλής εκχύλισης με 1 M HCl

	Zn (mg/kg DS)					
	10	31	13	24	17	9
Ανταλλάξιμα	<1,3	<1,1	<0,9	1,6±0,0	1,5±0,1	1,2±0,1
Ανθρακικά	57,6±1,2	42, 2±0,3	32,2±1,5	3,5±0,4	44,5±6,6	110,4±26,3
Οξείδια μαγανίου	9,9±0,6	34,9±6,2	5,7±0,3	4,3±1,4	31,7±17,6	20,1±4,5
Οξείδια σιδήρου	121,9±15,4	218,1±18,2	81,9±0,5	213,1±18,4	145,5±2,5	278,2±75,0
Οργανικό υλικό	36,7±0,8	56,4±22,7	39,7±6,2	79,8±6,1	72,6±13,6	180,2±29,0
Άθροισμα	227,4±16,6	352,8±47,4	160,3±5,6	302,3±22,8	295,7±8,3	590,0±134,7
1 M HCl	261,4±11,2	345,5±44,0	142,7±2,2	141,3±9,8	186,7±6,1	412,3±37,0
Εκχυλίσιμο ποσοστό (%)	115	98	89	46	58	60



Διάγραμμα 3-38 Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου από εκχύλιση με 1 M HCl και των συγκεντρώσεών του στα 5 κλάσματα που προκύπτουν από εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier σε φυσικά ιζήματα



Διάγραμμα 3-39 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου από εκχύλιση με 1 M HCl και του αθροίσματος των συγκεντρώσεών του στα 5 κλάσματα που προκύπτουν από εφαρμογή της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier

3.7.1.3. Συζήτηση

1. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων για το CRM 701 της δοκιμής εκχύλισης με αραιό υδροχλωρικό οξύ και της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier, προκύπτει ότι υπάρχει καλή προσέγγιση των συγκεντρώσεων με υψηλό ποσοστό εκχύλισης για τον μόλυβδο και τον χαλκό, 97% και 94% αντίστοιχα, και 72% για τον ψευδάργυρο. Επίσης, τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών, που έχουν πραγματοποιήσει παρόμοιες διεργασίες εκχύλισης για το CRM 701, εφαρμόζοντας εκχύλιση με 0,5 M HCl (για 1 h) (Kubova et al., 2008), αναγράφονται στον πίνακα 3-64. Και σε αυτή την περίπτωση προκύπτουν πολύ κοντινές τιμές με τις πιστοποιημένες τιμές.

2. Στην περίπτωση των φυσικών ιζημάτων, λαμβάνοντας υπόψη τον συντελεστή συσχέτισης Pearson για κάθε μέταλλο μεταξύ των συγκεντρώσεων στο διάλυμα 1 M HCl με το άθροισμα των συγκεντρώσεων του μετάλλου στα 5 κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων, προκύπτει ότι υπάρχει θετική και καλή συσχέτιση μεταξύ των δύο μεθόδων. Για τον χαλκό, αν και τα ποσοστά εκχυλισιμότητας ήταν 17-78%, παρολαυτά υπήρχε πολύ καλή γραμμική συσχέτιση, με συντελεστή συσχέτισης $r= 0,963$. Για τον μόλυβδο επιτεύχθηκε καλή συσχέτιση με $r=0,784$ με ποσοστά εκχυλισιμότητας 51-122%, και για τον ψευδάργυρο επίσης καλή συσχέτιση $r=0.788$ με ποσοστά εκχυλισιμότητας που κυμαίνονται μεταξύ 46-115%.

3. Από τα ποσοστά εκχυλισιμότητας και τις συγκεντρώσεις που αναγράφονται στους πίνακες από 3-65 έως 3-67, διαφαίνεται ότι η συγκέντρωση του μολύβδου στο υδροχλωρικό οξύ προσεγγίζει σε σημαντικό βαθμό τη συγκέντρωση του αθροίσματος των συγκεντρώσεων του μολύβδου στα κλάσματα, σε μικρότερο βαθμό για τον ψευδάργυρο και σε μικρό βαθμό για τον χαλκό. Στο άθροισμα των συγκεντρώσεων των κλασμάτων των διαδοχικών εκχυλίσεων δεν συμπεριλαμβάνεται το υπολειπόμενο κλάσμα, διότι το υδροχλωρικό οξύ δεν έχει την ικανότητα να διαλυτοποιεί τα πυριτικά.

4. Συνεπώς, στα φυσικά θαλάσσια ιζήματα δεν παρατηρούνται τόσο καλά ποσοστά εκχυλισιμότητας για όλα τα μέταλλα και για όλα τα ιζήματα, όπως στο CRM 701, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατό να οδηγηθούμε στο συμπέρασμα ότι προσεγγίζεται η συγκέντρωση των μετάλλων των διαδοχικών εκχυλίσεων από τις εκχυλίσεις με 1 M HCl. Τα χαμηλότερα ποσοστά εκχυλισιμότητας παρατηρήθηκαν για τον χαλκό και κυμαίνονται μεταξύ 17-78%. Αυτές οι διαφορές μεταξύ της συμπεριφοράς των φυσικών ιζημάτων με το πιστοποιημένο ίζημα CRM 701, πιθανόν να οφείλονται σε διαφορές στη σύσταση των ιζημάτων για τις οποίες θα πρέπει να γίνουν διαφοροποιήσεις στη χρονική διάρκεια της εκχύλισης ή στην ισχύ του εκχυλιστικού μέσου, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του διαλύματος υδροχλωρικού οξέος. Για παράδειγμα, λόγω της περιορισμένης ικανότητας του αραιού υδροχλωρικού οξέος να διαλυτοποιεί το οργανικό υλικό, στην περίπτωση ιζημάτων με υψηλό περιεχόμενο σε οργανικό υλικό, η εκχύλιση με αραιό υδροχλωρικό οξύ δεν είναι αποτελεσματική και είναι αβέβαιο εάν αποδίδει το κλάσμα των μετάλλων ανθρωπογενούς προέλευσης (Dassenakis et al., 2003).

5. Τα χαμηλά ποσοστά εκχυλισιμότητας για τον χαλκό μπορούν να αποδοθούν στην περιορισμένη ικανότητα του αραιού υδροχλωρικού οξέος να διαλυτοποιεί το οργανικό υλικό. Ο χαλκός έχει την τάση να προσροφάται κυρίως στο οργανικό υλικό, όμως το αραιό υδροχλωρικό οξύ έχει την ικανότητα να διαλυτοποιεί κυρίως την ασταθή οργανική φάση και όχι ολόκληρη την ποσότητα του περιεχόμενου οργανικού υλικού.

6. Τα υψηλότερα ποσοστά εκχυλισιμότητας του υδροχλωρικού οξέος για τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο, σε σχέση με το άθροισμα της συγκέντρωσής τους στα εξεταζόμενα κλάσματα, αποδίδεται στην ικανότητα του υδροχλωρικού οξέος να απομακρύνει προσροφημένα στοιχεία από διάφορες γεωχημικές φάσεις και να διαλυτοποιεί ανθρακικά, ενώσεις σιδήρου και μαγγανίου (Chester and Hughes, 1976), τα κολλοειδή και την ασταθή οργανική φάση (Agemian and Chau, 1977; Chester et al., 1985; Luoma and Bryan, 1981),

καθώς και τα άμορφα θειούχα που ελέγχουν τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στα ανοξικά και υποξικά ιζήματα (Allen et al., 1993; Ditoro et al., 1990).

7. Οι απλές εκχυλίσεις θα μπορούσαν να αποτελέσουν μια καλή εναλλακτική των μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων. Η εκχύλιση με αραιό υδροχλωρικό οξύ επιλέχθηκε επειδή στοχεύει στις περισσότερες κινητικές ασταθείς φάσεις των μετάλλων (Agemian and Chau, 1976, Larner et al., 2008) και έχει αναφερθεί ότι σχετίζεται άμεσα με το βιοδιαθέσιμο (Luoma and Bryan, 1982) και ευκίνητο κλάσμα. Το υδροχλωρικό οξύ είναι ένα ισχυρό οξύ που επιτίθεται στις ασταθείς φάσεις του ιζήματος (Agemian and Chau, 1977) και χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της κινητικότητας των μετάλλων (Quevauviller et al., 1996). Επίσης, οι αναγωγικές του ιδιότητες συμβάλλουν στην έκλυση μετάλλων από οξειδία σιδήρου και μαγγανίου, όπου μπορούν να αποτελέσουν σημαντική αποθήκη μετάλλων στα ιζήματα (Luoma and Bryan, 1981, Chester et al., 1985, Warren and Haack, 2001), χωρίς να επιδρά στις πιο ανθεκτικές και αδρανείς φάσεις των μετάλλων (Agemian and Chau, 1976, Malo, 1977, Sutherland, 2002, Snape et al., 2004).

Σε πειράματα των Papadopoulos et al., όπου χρησιμοποιήθηκε το υδροχλωρικό οξύ για την απορρύπανση ρυπασμένων θαλάσσιων ιζημάτων, και εφαρμόστηκε διαδικασία διαδοχικών εκχυλίσεων πριν και μετά την κατεργασία με το υδροχλωρικό οξύ, ώστε να εκτιμηθούν οι μεταβολές στην κατανομή των μετάλλων, προέκυψε ότι το διάλυμα υδροχλωρικού οξέος δεν είναι αποτελεσματικό για την απομάκρυνση του υπολειπόμενου κλάσματος. Παρολαυτά, τα ανταλλάξιμα και τα δεσμευμένα με τα ανθρακικά μέταλλα, απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 50-65%. Παρόμοια, ένα σημαντικό ποσοστό των μετάλλων που βρίσκεται στην αναγώγιμη και οξειδώσιμη φάση, απομακρύνθηκε από αυτές τις φάσεις σε ποσοστό 70-80% της αρχικής ποσότητας των μετάλλων (Papadopoulos et al., 1997).

8. Και οι δύο μέθοδοι μπορούν να εφαρμοστούν για την εκτίμηση της δυνητικής διαθεσιμότητας των στοιχείων. Η εκχύλιση με αραιό υδροχλωρικό οξύ είναι απλή, γρήγορη, οικονομική, εφαρμόσιμη σε περίπτωση ανάλυσης πολλών δειγμάτων και αποτελεσματικό εργαλείο για την παρακολούθηση ρυπασμένων περιοχών (Larner et al., 2008). Αρκετοί ερευνητές έχουν διαπιστώσει την καλή συσχέτιση της μεθόδου διαδοχικών εκχυλίσεων, κυρίως της BCR, με την απλή εκχύλιση με 1 M HCl (Sutherland, 2002, Dassenakis et al. 2003, Ahumada et al., 2004, Larner et al., 2006) και ότι η μία μέθοδο προσεγγίζει ικανοποιητικά την άλλη (Snape et al., 2004, Cook and Parker, 2006). Επίσης, έχει διαπιστωθεί η καλή συσχέτιση μεταξύ της εκχύλισης με 1 M HCl και του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των ιζημάτων όπως μετράται με τη χρήση παθητικών δειγματολήπτων DGT (Camusso and Gasparella, 2006), αλλά και ότι υπάρχει θετική συσχέτιση της συγκέντρωσης ορισμένων μετάλλων σε ορισμένους οργανισμούς, με τη συγκέντρωση των μετάλλων (π.χ. Cu) μετά από εκχύλιση επιφανειακού ιζήματος με 1 M HCl (Bryan and Langston, 1992).

Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί ότι υπάρχει καλύτερη συσχέτιση της συγκέντρωσης των μετάλλων με μερική εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ, με τη συγκέντρωση των μετάλλων στους βενθικούς οργανισμούς από ότι με την ολική συγκέντρωση μετάλλων (Tessier and Campbell, 1987, Luoma and Bryan, 1982).

Τέλος, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι με την εκχύλιση με 0,5 M HCl, απομακρύνεται το κλάσμα μετάλλων ανθρωπογενούς προέλευσης στα ιζήματα όποτε, για περιβαλλοντική παρακολούθηση θα μπορούσε να εφαρμοστεί εκχύλιση σε κατάλληλη αραίωση υδροχλωρικού οξέος, ώστε να διαχωριστούν τα μέταλλα ανθρωπογενούς προέλευσης από τα φυσικής προέλευσης (Agemian and Chau, 1976, Abu-Rukah and Ghrefat, 2001).

9. Παρολαυτά, όπως καταλήγουν και οι Madrid et al. η απλή εκχύλιση με αραιό υδροχλωρικό οξύ δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί γενικά ως εναλλακτική της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων σε ιζήματα και χώματα για την εκτίμηση της κινητικότητας και εκχυλισιμότητας μετάλλων, διότι θα πρέπει να ληφθεί υπόψη το προς προσδιορισμό στοιχείο και το είδος του περιβαλλοντικού υλικού (Madrid et al., 2007).

Καταλήγοντας, εάν χρειάζονται περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη φύση και τον τρόπο δέσμευσης των μετάλλων στο ίζημα, τότε θα πρέπει να εφαρμόζεται η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων.

3.7.2. Σύγκριση δοκιμών έκπλυσης με τη δοκιμή διαδοχικών εκχυλίσεων

3.7.2.1. Στόχος

Αρχικά γίνεται σύγκριση μεταξύ των μεθόδων έκπλυσης που έχουν εφαρμοστεί, με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων για τα ιζήματα από τις θέσεις 24, 10, 13. Οι δοκιμές έκπλυσης αφορούν το πρότυπο με απιονισμένο νερό EN 12457/1 με αναλογία 2 L/kg, την έκπλυση με θαλασσίνο νερό με αναλογία 2 L/kg και την εκχύλιση με 1 M HCl. Σε επόμενη φάση γίνεται σύγκριση μεταξύ των μεθόδων έκπλυσης που έχουν εφαρμοστεί, με τη μέθοδο διαδοχικών εκχυλίσεων για το ίζημα από τη θέση 24 συμπεριλαμβανομένων και των δοκιμών έκπλυσης TCLP με αναλογία 20 L/kg και 40 L/kg.

3.7.2.2. Σύγκριση αποτελεσμάτων για τα ιζήματα από τις θέσεις 24, 10, 13

Στους παρακάτω πίνακες αναγράφονται συγκεντρωτικά οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα υπό εξέταση κλάσματα των ιζημάτων από τις θέσεις 24, 10 και 13, όταν εφαρμόστηκε απλή εκχύλιση με 1 M HCl, καθώς και των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο έκπλυμα με απιονισμένο και θαλασσίνο νερό 2 L/kg.

Πίνακας 3-68 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τον χαλκό, συγκεντρώσεις στα υπό εξέταση κλάσματα του ιζήματος, συγκεντρώσεις με απλή εκχύλιση με 1 M HCl, καθώς και των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο έκπλυμα με απιονισμένο και θαλασσινό νερό 2 L/kg

Cu (mg/kg DS)	Ίζημα 24	Ίζημα 10	Ίζημα 13
Ανταλλάξιμα	1,6±0,01	<1,3	<0,9
Ανθρακικά	1,2±0,01	3,1±0,4	1,8±0,2
Οξειδία μαγγανίου	1,6±0,01	<1,2	<0,9
Οξειδία σιδήρου	3,5±0,4	1,9±0,1	1,9±0,01
Οργανικό υλικό	239,8±12,7	270,8±0,2	81,7±4,3
Άθροισμα κλασμάτων	247,8±12,2	278,4±1,0	87,2±4,0
1 M HCl	40,9±7,2	189,1±18,5	68,4±4,6
Απιονισμένο νερό 2 L/kg	0,022	0,20	0,05
Θαλασσινό νερό 2 L/kg	0,15	0,22	0,06

Πίνακας 3-69 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τον μόλυβδο, συγκεντρώσεις στα υπό εξέταση κλάσματα του ιζήματος, συγκεντρώσεις με απλή εκχύλιση με 1 M HCl, καθώς και των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο έκπλυμα με απιονισμένο και θαλασσινό νερό 2 L/kg

Pb (mg/kg DS)	Ίζημα 24	Ίζημα 10	Ίζημα 13
Ανταλλάξιμα	13,6±0,6	16,4±2,9	13,4±0,7
Ανθρακικά	9,4±0,2	90,2±13,9	34,4±3,3
Οξειδία μαγγανίου	8,1±0,01	6,2±0,8	<4,6
Οξειδία σιδήρου	166,8±5,2	219,6±5,4	118,8±0,7
Οργανικό υλικό	49,1±0,5	67,1±0,9	38,1±0,5
Άθροισμα κλασμάτων	247,0±5,2	399,6±23,9	209,4±5,2
1 M HCl	125,4±8,9	361,8±8,8	255,4±45,9
Απιονισμένο νερό 2 L/kg	0,004	0,093	0,030
Θαλασσινό νερό 2 L/kg	0,0014	0,043	0,008

Πίνακας 3-70 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τον ψευδάργυρο, συγκεντρώσεις στα υπό εξέταση κλάσματα του ιζήματος, συγκεντρώσεις με απλή εκχύλιση με 1 M HCl, καθώς και των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο έκπλυμα με θαλασσινό νερό 2 L/kg

Zn (mg/kg DS)	Ίζημα 24	Ίζημα 10	Ίζημα 13
Ανταλλάξιμα	1,6±0,01	<1,3	<0,9
Ανθρακικά	3,5±0,4	57,6±1,2	32,2±1,5
Οξειδία μαγγανίου	4,3±1,4	9,9±0,6	5,7±0,3
Οξειδία σιδήρου	213,1±18,4	121,9±15,4	81,9±0,5
Οργανικό υλικό	79,8±6,1	36,7±0,8	39,7±6,2
Άθροισμα κλασμάτων	302,3±22,8	227,4±16,6	160,3±5,6
1 M HCl	141,3±9,8	261,4±11,2	142,7±2,2
Απιονισμένο νερό 2 L/kg	0,19	0,111	0,095
Θαλασσινό νερό 2 L/kg	1,32	0,37	0,158

3.7.2.3. Συζήτηση

1. Στην περίπτωση του χαλκού, συγκρίνοντας τις εκπλύσεις με απιονισμένο και θαλασσινό νερό, φαίνεται πως με το απιονισμένο νερό εκπλένεται μικρότερη ποσότητα από ότι με το θαλασσινό νερό, κυρίως για το ίζημα 24 και λιγότερο για τα ιζήματα 10 και 13. Στην περίπτωση του ιζήματος από τη θέση 24 η συγκέντρωσή του στο απιονισμένο νερό είναι το 1,4% του ανταλλάξιμου κλάσματος του χαλκού. Για τα ιζήματα από τις θέσεις 10 και 13, το ανταλλάξιμο κλάσμα του χαλκού ήταν μη ανιχνεύσιμο. Επομένως το θαλασσινό νερό και τα συστατικά του, κυρίως τα χλωριόντα, ευνοούν την κινητικότητα του χαλκού.

2. Όσον αφορά τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων και την εκχύλιση με 1 M HCl, σε προηγούμενη παράγραφο έχει διαπιστωθεί ότι υπάρχει θετική και πολύ καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δύο μεθόδων για τον χαλκό, με συντελεστή συσχέτισης $r = 0,963$, παρόλο που τα ποσοστά εκχυλισιμότητας κυμαίνονταν μεταξύ 17-78%. Τα χαμηλά ποσοστά εκχυλισιμότητας για τον χαλκό μπορούν να αποδοθούν στην περιορισμένη ικανότητα του αραιού υδροχλωρικού οξέος να διαλυτοποιεί το οργανικό υλικό. Ο χαλκός έχει την τάση να προσροφάται κυρίως στο οργανικό υλικό. Όμως το αραιό υδροχλωρικό οξύ έχει την ικανότητα να διαλυτοποιεί κυρίως την ασταθή οργανική φάση και όχι ολόκληρη την ποσότητα του περιεχόμενου οργανικού υλικού.

3. Αν και ο μόλυβδος είναι το μόνο μέταλλο που ανιχνεύεται στο ανταλλάξιμο κλάσμα σε συγκεντρώσεις υψηλότερες των 10 mg/kg DS, εντούτοις δεν παρουσιάζει την αναμενόμενη κινητικότητα. Και στην περίπτωση του μολύβδου θα αναμενόταν η συγκέντρωσή του στο θαλασσινό νερό να είναι μεγαλύτερη από ότι στο απιονισμένο. Παρολαυτά, συγκρίνοντας τα

αποτελέσματα των εκπλύσεων με απιονισμένο και θαλασσινό νερό, φαίνεται πως με το απιονισμένο νερό εκπλένεται μεγαλύτερη ποσότητα από ότι με το θαλασσινό νερό. Τα ποσοστά του θαλασσινού νερού προς το απιονισμένο είναι 35%, 46% και 27% για τα ιζήματα 24, 10 και 13 αντίστοιχα. Όμως η συγκέντρωσή του στο απιονισμένο σε σχέση με τη συγκέντρωσή του στο ανταλλάξιμο κλάσμα είναι σημαντικά μικρότερη. Αποτελεί το 0,029% του ανταλλάξιμου κλάσματος για το ιζήμα 24, το 0,56% για το 10 και το 0,22% για το 13.

4. Σε ό,τι αφορά τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων και την εκχύλιση με 1 M HCl, σε προηγούμενη παράγραφο έχει διαπιστωθεί ότι υπάρχει θετική και καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δύο μεθόδων για τον μόλυβδο με συντελεστή συσχέτισης $r=0,784$ και ποσοστά εκχυλισιμότητας 51-122%. Τα ποσοστά εκχυλισιμότητας του μολύβδου σε σχέση με τον χαλκό είναι υψηλότερα διότι το υδροχλωρικό οξύ, εκτός της ασταθούς οργανικής φάσης, μπορεί και διαλυτοποιεί και άλλες γεωχημικές φάσεις στις οποίες βρίσκεται προσροφημένος ο μόλυβδος όπως τα ανθρακικά και τα οξειδία του σιδήρου.

5. Στην περίπτωση του ψευδαργύρου φαίνεται ότι το θαλασσινό νερό και τα συστατικά του κυρίως τα χλωριόντα ευνοούν την κινητικότητά του. Η συγκέντρωσή του στο έκπλυμα με θαλασσινό νερό είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στο απιονισμένο νερό. Η συγκέντρωσή του στο έκπλυμα με θαλασσινό νερό, στην περίπτωση του ιζήματος από τη θέση 24, αποτελεί το 83% του ανταλλάξιμου κλάσματος. Για τα ιζήματα από τις θέσεις 10 και 13 δεν μπορούν να δοθούν ποσοστά διότι το ανταλλάξιμο κλάσμα του χαλκού ήταν μη ανιχνεύσιμο.

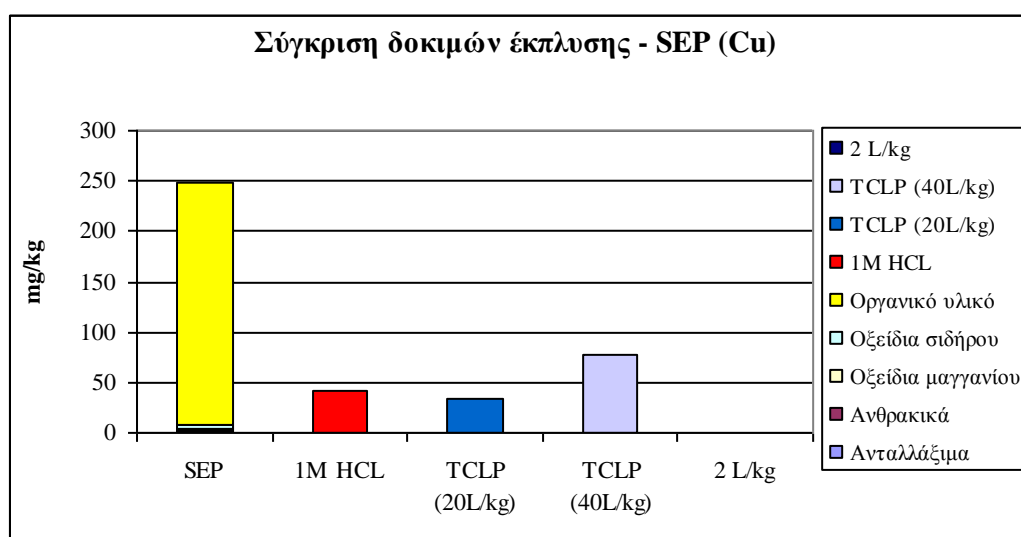
6. Σχετικά με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων και την εκχύλιση με 1 M HCl, σε προηγούμενη παράγραφο έχει διαπιστωθεί ότι υπάρχει θετική και καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δύο μεθόδων για τον ψευδάργυρο με συντελεστή συσχέτισης $r=0,788$ και ποσοστά εκχυλισιμότητας 46-115%. Και σε αυτή την περίπτωση τα ποσοστά εκχυλισιμότητας του ψευδαργύρου, σε σχέση με τον χαλκό, είναι υψηλότερα διότι το υδροχλωρικό οξύ μπορεί και διαλυτοποιεί εκτός της ασταθούς οργανικής φάσης, και άλλες γεωχημικές φάσεις στις οποίες βρίσκεται προσροφημένος ο ψευδάργυρος, όπως τα ανθρακικά και τα οξειδία του σιδήρου.

3.7.2.4. Σύγκριση αποτελεσμάτων δοκιμών έκπλυσης και διαδοχικών εκχυλίσεων για το ιζήμα από τη θέση 24

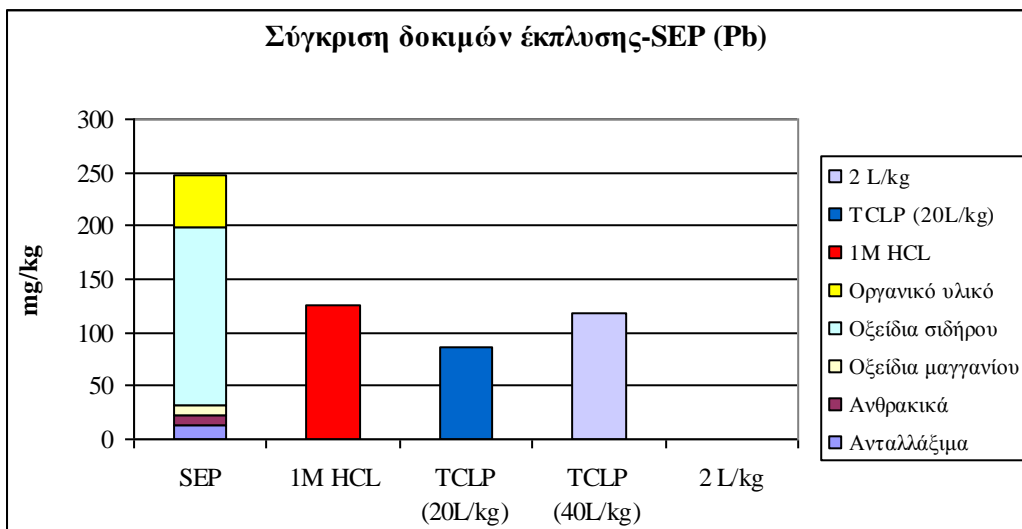
Σε δεύτερη φάση γίνεται σύγκριση μεταξύ των μεθόδων έκπλυσης που έχουν εφαρμοστεί, με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων για το ιζήμα από τη θέση 24. Οι δοκιμές έκπλυσης αφορούν το πρότυπο με απιονισμένο νερό EN 12457/1 με αναλογία 2 L/kg, την εκχύλιση με 1 M HCl, τη δοκιμή TCLP με αναλογία 20 L/kg και 40 L/kg.

Πίνακας 3-71 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για το ίζημα από τη θέση 24, των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα υπό εξέταση κλάσματα του ιζήματος, των συγκεντρώσεων με απλή εκχύλιση με 1 M HCl, των συγκεντρώσεων που προκύπτουν από την εφαρμογή της δοκιμής TCLP με αναλογία 20 και 40 L/kg, καθώς και των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο έκπλυμα με απιονισμένο και θαλασσινό νερό 2 L/kg

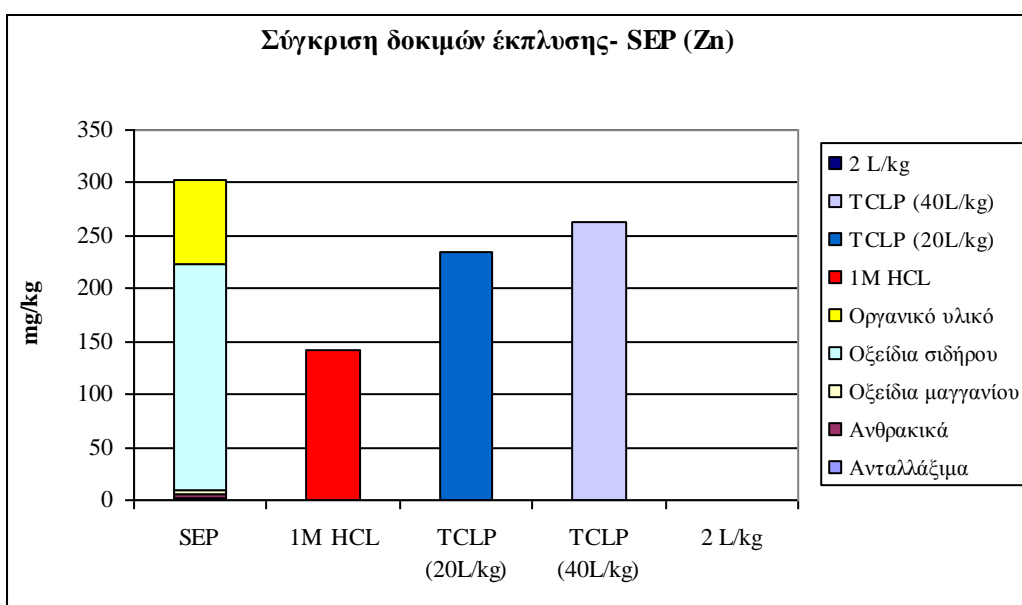
Ίζημα 24	Cu (mg/kg DS)	Pb (mg/kg DS)	Zn (mg/kg DS)
Ανταλλάξιμα	1,6±0,01	13,6±0,6	1,6±0,01
Ανθρακικά	1,2±0,01	9,4±0,2	3,5±0,4
Οξειδία μαγγανίου	1,6±0,01	8,1±0,01	4,3±1,4
Οξειδία σιδήρου	3,5±0,4	166,8±5,2	213,1±18,4
Οργανικό υλικό	239,8±12,7	49,1±0,5	79,8±6,1
Άθροισμα	247,8±12,2	247,0±5,2	302,3±22,8
1 M HCl	40,9±7,2	125,4±8,9	141,3±9,8
Απιονισμένο νερό 2 L/kg	0,022	0,004	0,19
Απιονισμένο νερό 5 L/kg	0.030	M.A.	0.30
Θαλασσινό νερό 2 L/kg	0,15	0,014	1,32
TCLP 20 L/kg	32,98	86,08	235,28
TCLP 40 L/kg	76,79	118,51	263,82



Διάγραμμα 3-40 Σύγκριση δοκιμών έκπλυσης με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων για τον χαλκό



Διάγραμμα 3-41 Σύγκριση δοκιμών έκπλυσης με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων για τον μόλυβδο



Διάγραμμα 3-42 Σύγκριση δοκιμών έκπλυσης με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων για τον ψευδάργυρο

3.7.2.5. Συζήτηση

1. Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα, το κάθε εκχυλιστικό μέσο έχει διαφορετική εκχυλιστική ικανότητα, διαλυτοποιώντας διαφορετικές γεωχημικές φάσεις και συστατικά του ιζήματος. Η ποσότητα των μετάλλων που εκλύεται κατά τη δοκιμή έκπλυσης με απιονισμένο νερό, με αναλογία 2 L/kg είναι πολύ μικρότερη από τη συγκέντρωση του μετάλλου στο

ανταλλάξιμο κλάσμα. Για τον χαλκό είναι το 1,4% του ανταλλάξιμου κλάσματος ενώ για τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο είναι το 0,03% και 11,9% αντίστοιχα. Η ποσότητα των μετάλλων που εκλύεται κατά τη δοκιμή έκπλυσης με απιονισμένο νερό με αναλογία 5 L/kg και για τον χαλκό και για τον ψευδάργυρο είναι το 1,9 % και 19% του ανταλλάξιμου κλάσματος αντίστοιχα. Ο μόλυβδος σε αυτή την αναλογία είναι μη ανιχνεύσιμος.

2. Συγκρίνοντας την εκχυλιστική ικανότητα της TCLP (με αναλογία 20 L/kg) και της εκχύλισης με 1 M HCl σε σχέση με τις διαδοχικές εκχυλίσεις για το ίζημα 24 προκύπτουν τα εξής:

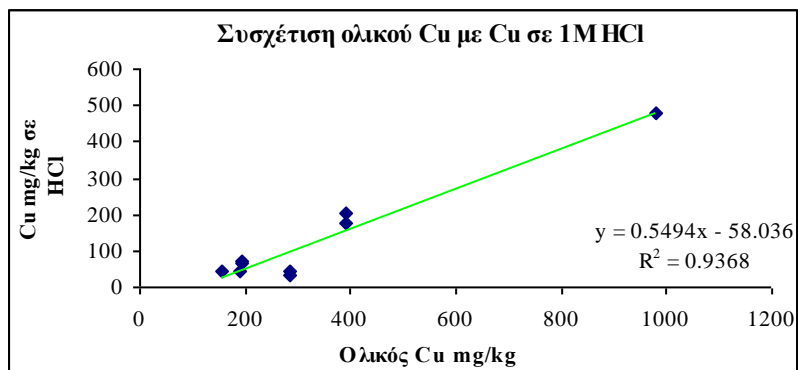
Στην περίπτωση του χαλκού με την TCLP επιτυγχάνεται εκχύλιση 13,3% της συγκέντρωσής του στο άθροισμα των 5 κλασμάτων, ενώ με το 1 M HCl 16,5%. Για τον μόλυβδο με την TCLP εκχυλίζεται 34,9% της συγκέντρωσής του στο άθροισμα των 5 κλασμάτων, ενώ με το 1 M HCl το 50,8%. Όσον αφορά τον ψευδάργυρο, η TCLP παρουσίασε καλύτερη εκχυλιστική ικανότητα επιτυγχάνοντας ποσοστό εκπλυσιμότητας 77,8%, ενώ με το 1 M HCl επιτυγχάνεται 46,7%.

3.7.3. Συσχέτιση αποτελεσμάτων ολικών μετάλλων με τα αποτελέσματα από απλή εκχύλιση με 1 M HCl

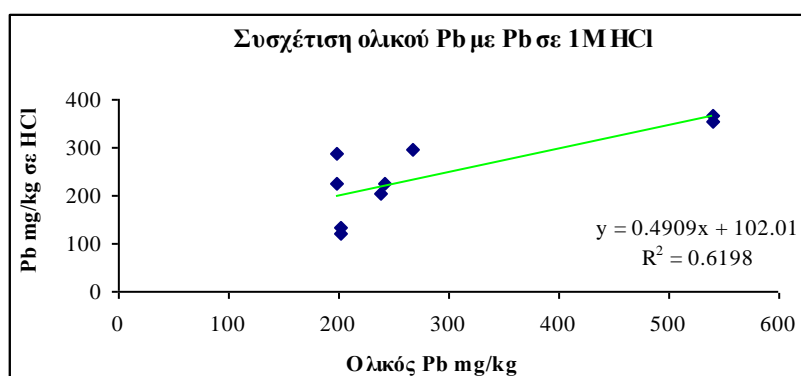
Για να εξεταστεί εάν θα μπορούσε να αντικατασταθεί ο προσδιορισμός των ολικών μετάλλων από ηπιότερες μεθόδους, συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των ολικών μετάλλων με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων μετά από εκχύλιση με 1 M HCl. Για τα φυσικά θαλάσσια ιζήματα, έχει γίνει γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων κατά την εκχύλιση με 1 M HCl και των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων, και απεικονίζεται στα διαγράμματα από 3-43 έως 3-45. Η συσχέτιση των αποτελεσμάτων έγινε υπολογίζοντας τον συντελεστή συσχέτισης Pearson (r). Στην περίπτωση του CRM 320R εκτιμήθηκε το ποσοστό εκχυλισιμότητας των μετάλλων.

Πίνακας 3-72 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για το CRM 320R, των συγκεντρώσεων των ολικών μετάλλων και των συγκεντρώσεων με απλή εκχύλιση με 1 M HCl

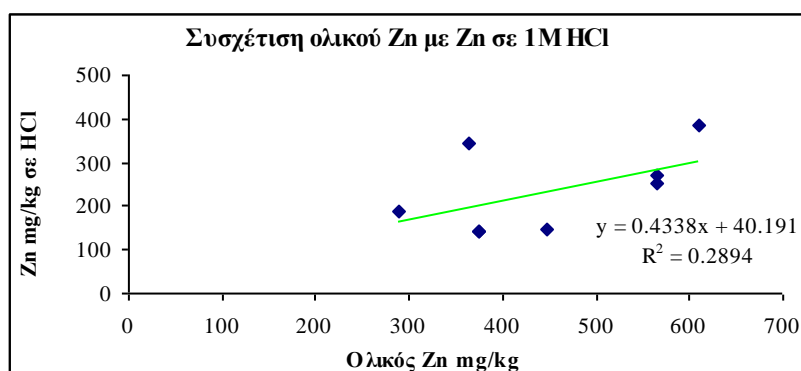
	Cu	Zn	Ni
Με 1 M HCl	28,6	220,2	16,4
Πειραματική τιμή	43,0	337	26,0
Πιστοποιημένη τιμή	46,3	319	27,1
Ποσοστό εκχυλισιμότητας (%)	67	65	63



Διάγραμμα 3-43 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του ολικού χαλκού και της συγκέντρωσής του κατά την εκχύλιση με 1 M HCl



Διάγραμμα 3-44 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του ολικού μολύβδου και της συγκέντρωσής του κατά την εκχύλιση με 1 M HCl



Διάγραμμα 3-45 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του ολικού ψευδαργύρου και της συγκέντρωσής του κατά την εκχύλιση με 1 M HCl

1. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων για το CRM 320R εκτιμήθηκε ότι με τη δοκιμή εκχύλισης με 1 M HCl εκχυλίζονται τα μέταλλα σε ικανοποιητικά ποσοστά των πιστοποιημένων τιμών τους. Για το νικέλιο, τον ψευδάργυρο και τον χαλκό, τα ποσοστά ήταν 63, 65 και 67% αντίστοιχα. Η συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων από την εκχύλιση με 1 M HCl και των ολικών μετάλλων είναι θετική και πολύ καλή για τον χαλκό με $r=0,967$, καλή για τον μόλυβδο με $r=0,787$ και χαμηλή για τον ψευδάργυρο όπου είχε τον χαμηλότερο συντελεστή συσχέτισης, $r=0,538$. Συνεπώς η χώνευση με διάλυμα 1 M HCl θα μπορούσε να αντικαταστήσει τον προσδιορισμό των ολικών μετάλλων στην περίπτωση του χαλκού και του μόλυβδου.

2. Συγκρίνοντας τους συντελεστές συσχέτισης μεταξύ της συγκέντρωσης των ολικών μετάλλων και της εκχυλίσιμης συγκέντρωσης με 1 M HCl, με τους αντίστοιχους συντελεστές μεταξύ των συγκεντρώσεων στα κλάσματα και της εκχύλισης με 1 M HCl, παρατηρούνται τα εξής:

Στην περίπτωση του χαλκού, ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των συγκεντρώσεων στο διάλυμα 1 M HCl με το άθροισμα των συγκεντρώσεών του στα 5 κλάσματα προσδιορίστηκε $r=0,963$ και για τον μόλυβδο ήταν $r=0,784$, παρόμοιους με τους συντελεστές των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων όπου για τον χαλκό προσδιορίστηκε $r=0,967$ και για τον μόλυβδο $r=0,787$. Για τον ψευδάργυρο, μεταξύ εκχύλισης με 1 M HCl και κλασματοποίησης επιτυγχάνεται συντελεστής συσχέτισης $r=0,788$, έναντι του συντελεστή $r=0,538$ στα ολικά. Αυτή η διαφοροποίηση προκύπτει διότι σε αρκετά ιζήματα ο ψευδάργυρος βρίσκεται κυρίως στο υπολειπόμενο κλάσμα. Αυτό το κλάσμα είναι αδρανές και δεν διαλυτοποιείται από το διάλυμα υδροχλωρικού οξέος.

3.8. Μετρήσεις διάβρωσης ιζημάτων

3.8.1. Στόχος δοκιμών

Στόχος των δοκιμών αυτών είναι η διερεύνηση της διεργασίας της διάβρωσης και των επιπτώσεων της στην τύχη και τη μεταφορά των μετάλλων στο περιβάλλον. Ειδικότερα στις δοκιμές εξετάστηκαν τα εξής:

- ο προσδιορισμός της κρίσιμης διατμητικής τάσης διάβρωσης και εναπόθεσης
- η επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών αναφορικά με την παρουσία ή απουσία οξυγόνου, κατά την επανααιώρηση του ιζήματος στη μεταφορά μετάλλων στην υδάτινη στήλη
- η επίδραση της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης στη μεταφορά μετάλλων στην υδάτινη στήλη
- η επίδραση της χρονικής διάρκειας της ανάδευσης στη διάβρωση του ιζήματος
- η επίδραση της διάχυσης σε ακίνητο αποδέκτη
- η επίδραση του pH της υδάτινης στήλης στην έκλυση μετάλλων.

3.8.2. Σειρά πειραμάτων για τη μελέτη των διεργασιών διάβρωσης και εναπόθεσης συνεκτικών θαλάσσιων ιζημάτων

Τα συγκεκριμένα πειράματα έχουν ως στόχο τη μελέτη της συμπεριφοράς συνεκτικών ιζημάτων αναφορικά με τη διάβρωση και την εναπόθεσή τους. Τα συνεκτικά ιζήματα, παρουσιάζουν δυσκολία στη μελέτη της συμπεριφοράς τους, καθώς αυτή επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες.

Για τη μελέτη της διάβρωσης και της εναπόθεσης χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Microcosm του Gust, ώστε να προσδιοριστούν οι κρίσιμες διατμητικές τάσεις διάβρωσης (τ_c) και εναπόθεσης (τ_d) σε συνεκτικά θαλάσσια ιζήματα. Η εναπόθεση ξεκινάει όταν η διατμητική τάση είναι μικρότερη από την κρίσιμη διατμητική τάση εναπόθεσης. Η διάβρωση και η εναπόθεση μελετήθηκαν για διάφορα χρονικά βήματα δεδομένου ότι δεν υπάρχουν συγκεκριμένα πειραματικά πρωτόκολλα. Τα πειράματα έγιναν με απιονισμένο και με θαλασσινό νερό. Τα πειράματα με το απιονισμένο νερό εφαρμόστηκαν ως σημείο αναφοράς, ώστε να συγκριθούν τα αποτελέσματα που θα προκύψουν εφαρμόζοντας θαλασσινό νερό με τα αποτελέσματα σε απιονισμένο νερό ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση των συστατικών του θαλασσινού νερού. Σε κάθε περίπτωση, προσδιορίστηκε η κρίσιμη διατμητική τάση διάβρωσης βάσει της εξίσωσης του Παρθενιάδη 1.19 και η κρίσιμη διατμητική τάση εναπόθεσης μέσω της σχέσης του Krone 1.20.

Τα ιζήματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τέσσερα. Δύο από τον Πειραιά (από τις θέσεις 17 και 24) και δύο από τον Θερμαϊκό Κόλπο (από τις θέσεις A1 και B2). Καθώς η διαθέσιμη ποσότητα των ιζημάτων του Θερμαϊκού ήταν περιορισμένη, τα περισσότερα πειράματα αφορούν τα ιζήματα 17 και 24.

Επιπλέον, σε αυτή την παράγραφο εκτός από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με τη συσκευή του Gust, αναφέρονται και τα αποτελέσματα συμπληρωματικών αναλύσεων που αφορούν την κοκκομετρία των ιζημάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Η κοκκομετρία προσδιορίστηκε πειραματικά με στήλη καθίζησης (Κλινή, 2009).

3.8.2.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά εξεταζόμενων ιζημάτων

Πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικές αναλύσεις που αφορούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

3.8.2.1.1. Αποτελέσματα αναλύσεων γενικών χαρακτηριστικών των ιζημάτων

Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ιζημάτων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη σειρά πειραμάτων.

Πίνακας 3-73 Γενικά χαρακτηριστικά ιζημάτων

	Δείγμα			
	24	17	A1	B2
Ποσοστό υγρασίας (%)	78,45	70,84	74,50	77,24
Ποσοστό στερεών (%)	21,55	29,16	25,50	22,76
Ποσοστό πτητικών στερεών (%)	8,54	10,71	6,52	5,10
Πυκνότητα (Mg/m ³)	1,132	1,157	1,112	1,117
Πορώδες	0,89	0,82	0,83	0,86

3.8.2.1.2. Συζήτηση

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται ότι το ίζημα 24 έχει το υψηλότερο ποσοστό υγρασίας καθώς και το υψηλότερο πορώδες σε σχέση με τα υπόλοιπα. Το ίζημα 17 έχει το μικρότερο ποσοστό υγρασίας καθώς και το μικρότερο πορώδες ενώ έχει το μεγαλύτερο ποσοστό πτητικών στερεών και την υψηλότερη πυκνότητα. Τα ιζήματα 24 και 17 από την περιοχή του λιμένα Πειραιά έχουν τα υψηλότερα ποσοστά σε πτητικά στερεά και τις υψηλότερες τιμές πυκνότητας. Τα ιζήματα A1 και B2 έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά. Εμφανίζονται δεύτερα σε ποσοστά υγρασίας και πορώδες μετά το 24, ενώ έχουν τα χαμηλότερα ποσοστά πτητικών στερεών και πυκνότητας.

3.8.2.2. Μέτρηση ταχύτητας καθίζησης και προσδιορισμός κοκκομετρίας με στήλη καθίζησης

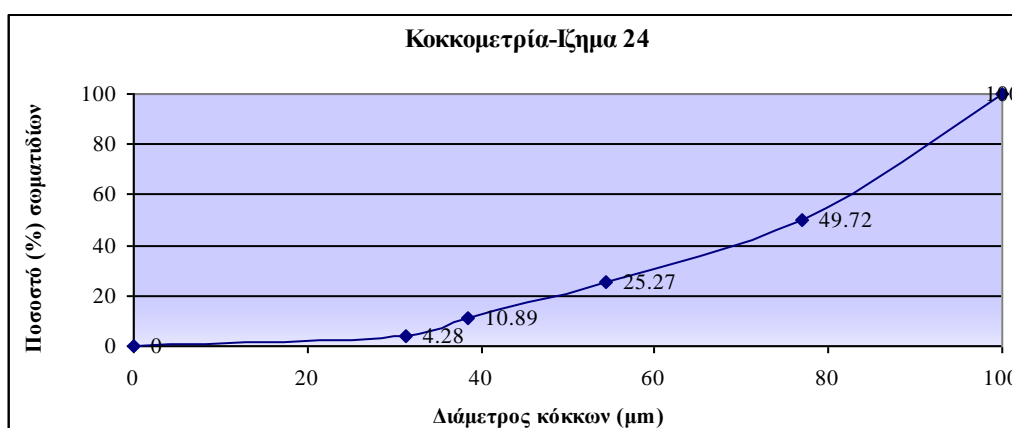
Πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικές αναλύσεις που αφορούν την κοκκομετρία των ιζημάτων που χρησιμοποιήθηκαν, προσδιορισμένη με στήλη καθίζησης.

3.8.2.2.1. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης

Στους πίνακες 3-74 έως 3-77 και στα διαγράμματα 3-46 έως 3-49 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της κοκκομετρίας για κάθε ένα ίζημα ξεχωριστά.

Πίνακας 3-74 Κατανομή ταχυτήτων καθίζησης και κοκκομετρίας- Ίζημα 24 από Πειραιά

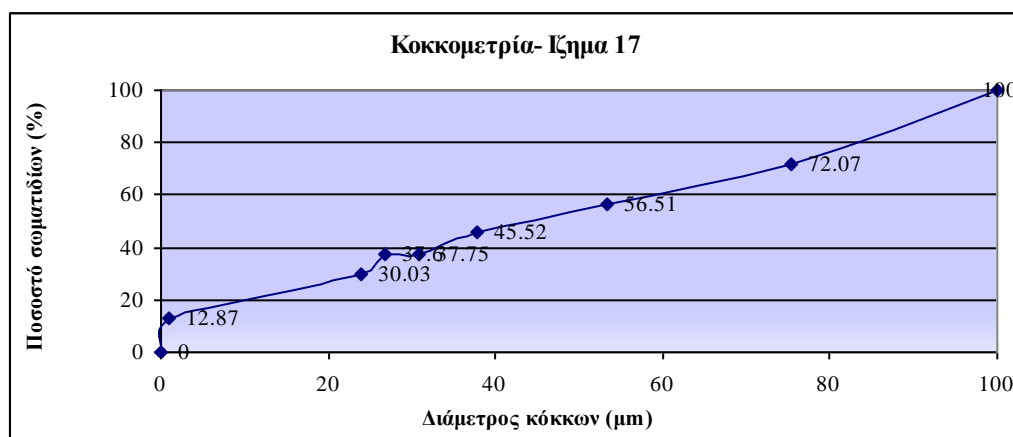
Ταχύτητα καθίζησης (cm/s)	Ποσοστό στερεών (%) με ταχύτητα <ταχύτητα καθίζησης	Ποσοστό σωματιδίων (%) με την προσδιορισμένη διάμετρο κόκκων	Διάμετρος κόκκων (μm)
0,082	49,72	50,28	>76,88
0,041	25,27	24,45	76,88 έως 54,36
0,021	10,89	14,38	54,36 έως 38,44
0,014	4,28	6,61	38,44 έως 31,39
		4,28	<31,39



Διάγραμμα 3-46 Κοκκομετρία – Ίζημα 24

Πίνακας 3-75 Κατανομή ταχυτήτων καθίζησης και κοκκομετρίας-Τζημα 17 από Πειραιά

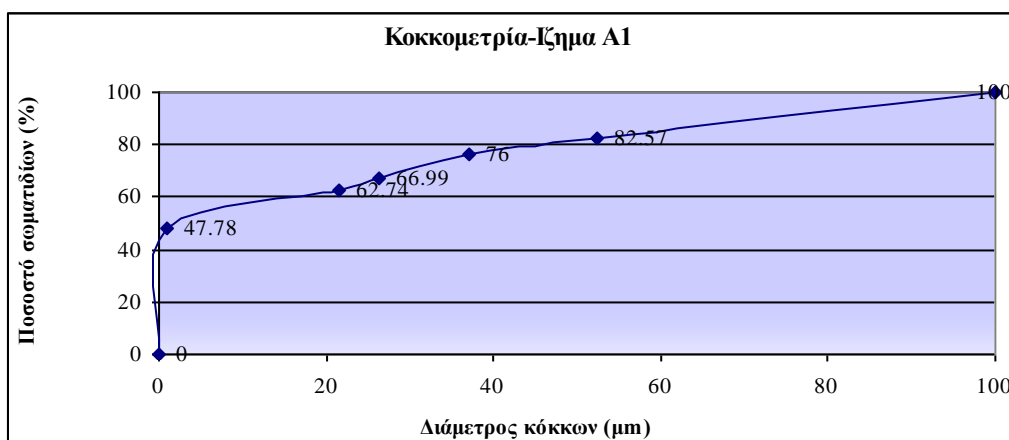
Ταχύτητα καθίζησης (cm/s)	Ποσοστό στερεών (%) με ταχύτητα <ταχύτητα καθίζησης	Ποσοστό σωματιδίων (%) με την προσδιορισμένη διάμετρο κόκκων	Διάμετρος κόκκων (μm)
0,079	72,07	27,93	>75,46
0,040	56,51	15,56	75,46 έως 53,36
0,020	45,52	10,99	53,36 έως 37,73
0,013	37,75	7,77	37,73 έως 30,81
0,010	37,60	0,15	30,81 έως 26,68
0,008	30,03	7,57	26,68 έως 23,86
0,000	12,87	17,16	23,86 έως 1,04
		12,87	<1,04



Διάγραμμα 3-47 Κοκκομετρία – Τζημα 17

Πίνακας 3-76 Κατανομή ταχυτήτων καθίζησης και κοκκομετρίας-Ίζημα Α1 από Θερμαϊκό Κόλπο

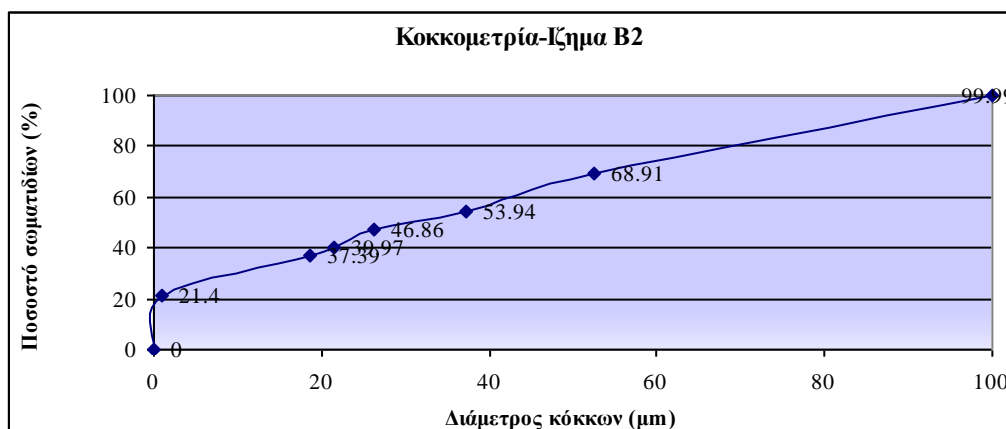
Ταχύτητα καθίζησης (cm/s)	Ποσοστό στερεών (%) με ταχύτητα <ταχύτητα καθίζησης	Ποσοστό σωματιδίων (%) με την προσδιορισμένη διάμετρο κόκκων	Διάμετρος κόκκων (μm)
0,041	82,57	17,43	>52,49
0,020	76,00	6,57	52,49 έως 37,12
0,010	67,00	9,01	37,12 έως 26,25
0,007	62,74	4,25	26,25 έως 21,43
0,000	47,78	14,96	21,43 έως 1,02
		47,78	<1,02



Διάγραμμα 3-48 Κοκκομετρία – Ίζημα Α1

Πίνακας 3-77 Κατανομή ταχυτήτων καθίζησης και κοκκομετρίας-Ίζημα Β2 από Θερμαϊκό Κόλπο

Ταχύτητα καθίζησης (cm/s)	Ποσοστό στερεών (%) με ταχύτητα <ταχύτητα καθίζησης	Ποσοστό σωματιδίων (%) με την προσδιορισμένη διάμετρο κόκκων	Διάμετρος κόκκων (μm)
0,041	68,92	31,08	>52,56
0,020	53,95	14,97	52,56 έως 37,17
0,010	46,87	7,08	37,17 έως 26,28
0,007	39,97	6,89	26,28 έως 21,46
0,005	37,39	2,58	21,46 έως 18,58
0,00015	21,40	15,99	18,58 έως 1,02
		21,40	<1,04



Διάγραμμα 3-49 Κοκκομετρία –Ίζημα Β2

3.8.2.2.2. Σύγκριση κοκκομετρίας ιζημάτων

Παρατηρώντας την κατανομή των κόκκων στα τέσσερα ιζήματα, προκύπτει ότι το ίζημα Α1 έχει το μεγαλύτερο ποσοστό λεπτόκοκκου κλάσματος με 47,78% των κόκκων να έχουν διαμέτρους μικρότερες από 1,02 μm. Ακολουθούν τα ιζήματα Β2 (21,40% <1,04 μm) και 17 (12,87% <1,04 μm), ενώ το ίζημα 24 φαίνεται να έχει το μικρότερο λεπτόκοκκο κλάσμα, καθώς μόλις το 4,28% των κόκκων του έχει διαμέτρους μικρότερες από 31,39 μm. Επομένως, το Α1 έχει το μεγαλύτερο ποσοστό λεπτόκοκκου κλάσματος ενώ το 24 έχει το μικρότερο ποσοστό.

3.8.2.3. Δοκιμές διάβρωσης και εναπόθεσης για τον υπολογισμό της κρίσιμης διατμητικής τάσης διάβρωσης και της κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης

3.8.2.3.1. Στόχος πειραμάτων

Στόχος των συγκεκριμένων πειραμάτων αποτελεί ο υπολογισμός της κρίσιμης διατμητικής τάσης διάβρωσης και της κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης.

3.8.2.3.2. Πειραματική περιγραφή

Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων, αρχικά, η διατμητική τάση αυξάνεται από 0 έως μέγιστη τιμή και στη συνέχεια μειώνεται μέχρι μηδενισμού της. Στο πρώτο στάδιο μελετάται η διάβρωση, ενώ στο δεύτερο στάδιο η εναπόθεση των ιζημάτων. Μετά το πέρας συγκεκριμένου χρόνου, αφαιρείται δείγμα ποσότητας 20 με 50 mL και προστίθεται ο όγκος του νερού που έχει αφαιρεθεί. Το δείγμα αυτό χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των αιωρούμενων στερεών. Έγιναν δοκιμές με απιονισμένο και θαλασσινό νερό. Ο χρόνος εφαρμογής για κάθε τιμή διατμητικής τάσης ποικίλλει από 15 min έως 2 h. Για τα ιζήματα του Θερμαϊκού κόλπου (θέσεις A1 και B2) πραγματοποιήθηκαν λιγότερα πειράματα από ότι για τα ιζήματα από τον Πειραιά (θέσεις 17 και 24) λόγω περιορισμένης διαθέσιμης ποσότητας των δύο ιζημάτων του Θερμαϊκού Κόλπου.

3.8.2.3.3. Προσδιορισμός της κρίσιμης διατμητικής τάσης διάβρωσης (τ_c) και της σταθεράς Παρθενιάδη (M_p)

Οι ρυθμοί διάβρωσης υπολογίζονται από την εξής σχέση:

$$dm/dt = (V * \Delta C)/(A * \Delta T)$$

Όπου,

ΔC η αρχική μείον την τελική συγκέντρωση για την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση (αυξανόμενη συγκέντρωση άρα ΔC αρνητικό) σε kg/m³,

ΔT η διάρκεια εφαρμογής της διατμητικής τάσης σε s,

A: Εμβαδό κυκλικού θαλάμου, $A = \pi R^2 = \pi * 5^2 = 78,5 \text{ cm}^2 = 78,5 * 10E-4 \text{ m}^2$

V: Ολικός όγκος νερού, $V = 0,95 \text{ L} = 0,95 * 10E-3 \text{ m}^3$

Οι υπολογισμένοι ρυθμοί διάβρωσης, για κάθε εφαρμοζόμενη διατμητική τάση, αναγράφονται στους πίνακες 3-78, 3-80 και 3-82, ξεχωριστά για κάθε ίζημα, για τα ιζήματα

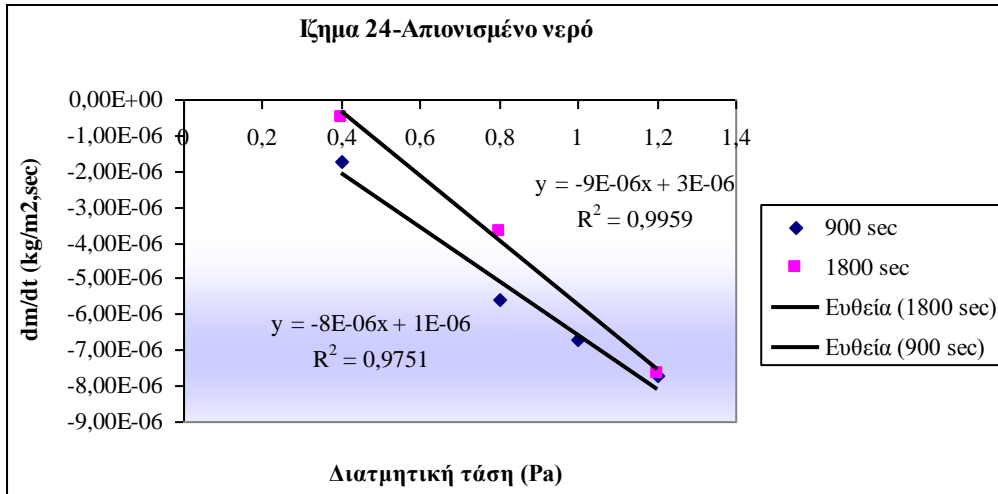
24 και 17 έχοντας εφαρμόσει απιονισμένο και θαλασσινό νερό και για τα ιζήματα A1 και B2 μόνο θαλασσινό νερό.

Για κάθε ίζημα, κατασκευάζονται διαφορετικά διαγράμματα διατμητικής τάσης – ρυθμού διάβρωσης, για απιονισμένο και θαλασσινό νερό ή εάν έγινε ανάδευση 15 ή 30 min. Από το διάγραμμα εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης – ρυθμός διάβρωσης εξάγεται η εξίσωση της ευθείας από όπου προκύπτει η τιμή της διατμητικής τάσης για την οποία ο ρυθμός διάβρωσης είναι μηδέν. Αυτή η τιμή είναι η κρίσιμη διατμητική τάση διάβρωσης (τ_c) για το συγκεκριμένο ίζημα υπό τις δεδομένες συνθήκες. Από το ίδιο διάγραμμα βρίσκουμε την τιμή της σταθεράς του Παρθενιάδη (M_p), η οποία είναι η τιμή του ρυθμού διάβρωσης που αντιστοιχεί σε $2\tau_c$.

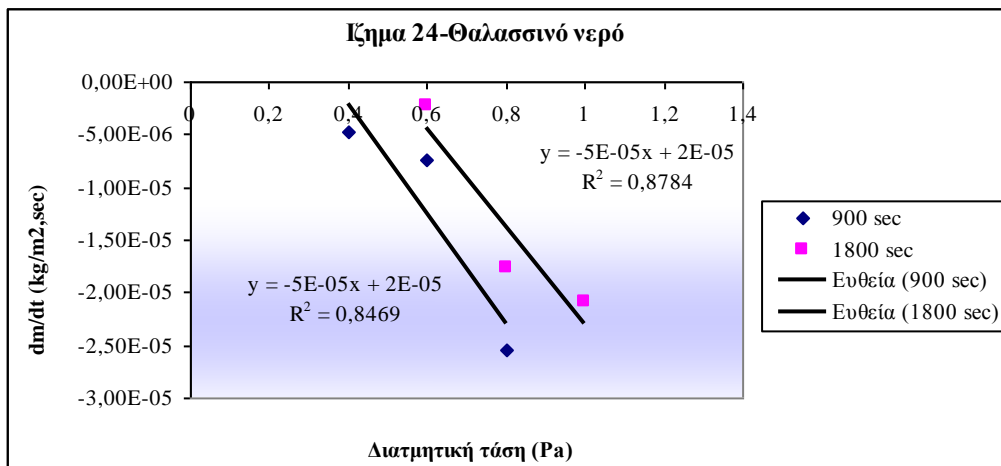
➤ Ίζημα 24

Πίνακας 3-78 Ρυθμός διάβρωσης για το ίζημα 24 σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό

Διατμητική τάση (Pa)	Χρόνος (s)	dm/dt (kg/m ² ,s)	Διατμητική τάση (Pa)	Χρόνος (s)	dm/dt (kg/m ² ,s)
Απιονισμένο νερό			Θαλασσινό νερό		
0,4	900	-1,7539E-06	0,4	900	-4,71E-06
0,8	900	-5,60274E-06	0,6	900	-7,45E-06
1	900	-6,72328E-06	0,8	900	-2,55E-05
1,2	900	-7,74196E-06			
0,4	1800	-4,79E-07	0,6	1800	-2,33E-06
0,8	1800	-3,67E-06	0,8	1800	-1,76E-05
1,2	1800	-7,66E-06	1	1800	-2,09E-05



Διάγραμμα 3-50 Διάβρωση ιζήματος 24 για απιονισμένο νερό



Διάγραμμα 3-51 Διάβρωση ιζήματος 24 για θαλασσινό νερό

**Πίνακας 3-79 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης (τ_c) και σταθεράς Παρθενιάδη (M_p)-
Ίζημα 24**

Δείγμα	Ίζημα 24	
	Απιονισμένο νερό	Θαλασσινό νερό
Διάρκεια ανάδευσης (s)	900	
τ_c (Pa)	0,125	0,4
M_p (kg/m ² ,s)	-1E-06	-2E-05
Εξίσωση	$dm/dt=-1E-06*(0,125-\tau)/0,125$	$dm/dt=-2E-05*(0,4-\tau)/0,4$
Διάρκεια ανάδευσης (s)	1800	
τ_c (Pa)	0,33	0,4
M_p (kg/m ² ,s)	-3E-06	-2E-05
Εξίσωση	$dm/dt=-3E-06*(0,33-\tau)/0,33$	$dm/dt=-2E-05*(0,4-\tau)/0,4$

Συζήτηση για το ίζημα 24

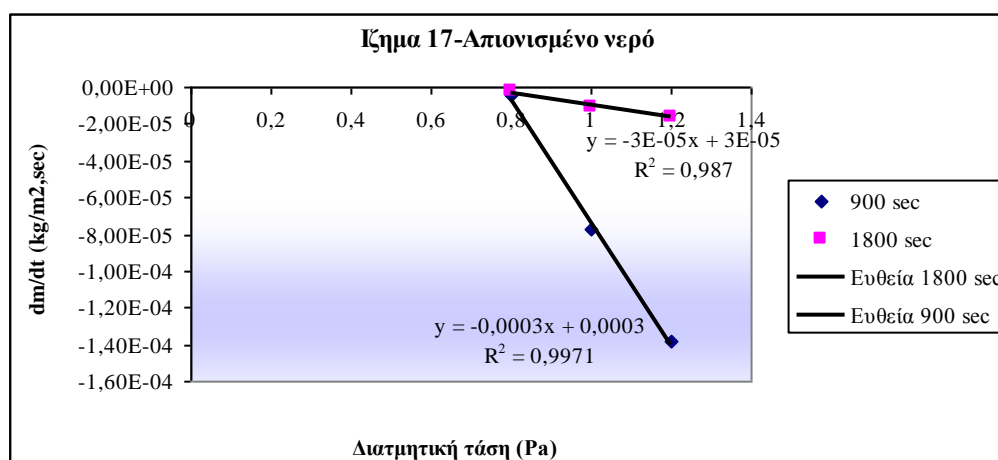
Όταν χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό, παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται με τη χρονική διάρκεια ανάδευσης. Συνεπώς, για κάθε χρονικό διάστημα εφαρμογής, πρέπει να δημιουργούνται διαφορετικά μοντέλα. Για το συγκεκριμένο ίζημα παρατηρείται ότι στα 1800 s η τιμή τόσο της κρίσιμης διατμητικής τάσης, όσο και της σταθεράς Παρθενιάδη είναι μεγαλύτερη από ότι στα 900 s. Συνεπώς, δεν είναι εφικτή η σύγκριση διαφορετικών χρονικών βημάτων, οπότε πειράματα με διαφορετικά χρονικά βήματα πρέπει να αντιμετωπίζονται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Μεγαλύτερη τιμή σταθεράς οδηγεί σε μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης, αλλά μεγαλύτερη τιμή τ_c σημαίνει ότι απαιτείται υψηλότερη διατμητική τάση για την έναρξη του φαινομένου διάβρωσης του ιζήματος 24.

Κατά την εφαρμογή θαλασσινού νερού, παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα για το ίζημα 24 σταθεροποιούνται για τα δύο χρονικά βήματα. Σε σύγκριση με το απιονισμένο νερό, η τ_c και η M_p έχουν υψηλότερες τιμές. Δηλαδή, υπό την παρουσία του θαλασσινού νερού απαιτείται υψηλότερη διατμητική τάση για την έναρξη του φαινομένου διάβρωσης του ιζήματος 24. Και όταν γίνει έναρξη του φαινομένου διάβρωσης, ο ρυθμός με τον οποίο διαβρώνεται το ίζημα είναι μεγαλύτερος από ότι με το απιονισμένο νερό.

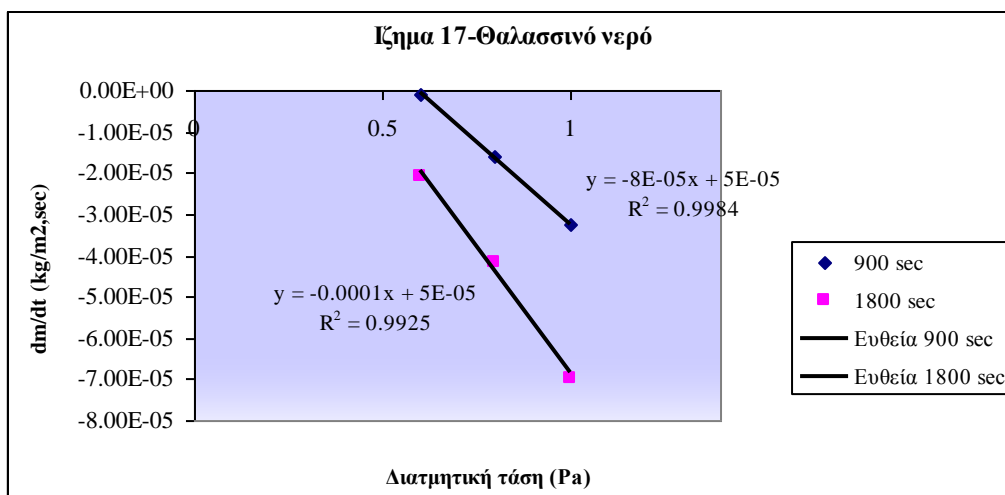
➤ Ίζημα 17

Πίνακας 3-80 Ρυθμός διάβρωσης για το ίζημα 17 σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό

Διατμητική τάση (Pa)	Χρόνος (s)	dm/dt (kg/m ² ,s)	Διατμητική τάση (Pa)	Χρόνος (s)	dm/dt (kg/m ² ,s)
Απιονισμένο νερό			Θαλασσινό νερό		
0,8	900	-4,44E-06	0,6	900	-1,08E-06
1	900	-7,76E-05	0,8	900	-1,58E-05
1,2	900	-0,000138302	1	900	-3,27E-05
0,8	1800	-2,32E-06	0,6	1800	-2,08E-05
1	1800	-1,07E-05	0,8	1800	-4,16E-05
1,2	1800	-1,63E-05	1	1800	-6,98E-05



Διάγραμμα 3-52 Διάβρωση ιζήματος 17 για απιονισμένο νερό



Διάγραμμα 3-53 Διάβρωση ιζήματος 17 για θαλασσινό νερό

Πίνακας 3-81 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης (τ_c) και σταθεράς Παρθενιάδη (M_p)-
ιζημα 17

Δείγμα	Ίζημα 17	
	Απιονισμένο νερό	Θαλασσινό νερό
Διάρκεια ανάδευσης (s)	900	
τ_c (Pa)	1	0,625
M_p (kg/m ² ,s)	-3E-04	-5E-05
Εξίσωση	$dm/dt = -3E-04 \cdot (1-\tau)/1$	$dm/dt = -5E-05 \cdot (0,625-\tau)/0,625$
Διάρκεια ανάδευσης (s)	1800	
τ_c (Pa)	1	0,5
M_p (kg/m ² ,s)	-3E-05	-5E-05
Εξίσωση	$dm/dt = -3E-05 \cdot (1-\tau)/1$	$dm/dt = -5E-05 \cdot (0,5-\tau)/0,5$

Συζήτηση για το ίζημα 17

Όταν χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό στις δοκιμές διάβρωσης με το ίζημα 17, παρατηρείται ότι και στις δύο περιπτώσεις το ίζημα ξεκινάει να διαβρώνεται στην ίδια διατμητική τάση μόνο που στο μεγαλύτερο χρονικό βήμα το ίζημα ξεκινάει να διαβρώνεται με χαμηλότερο ρυθμό. Αρκετά διαφορετικά από ότι συμβαίνει με το ίζημα 24, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι είναι λανθασμένη η σύγκριση πειραμάτων σε διαφορετικά χρονικά βήματα.

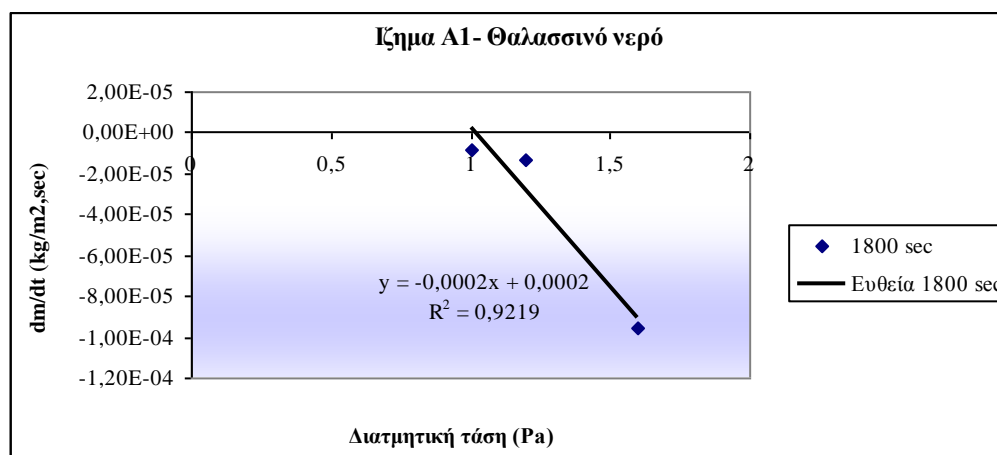
Το θαλασσινό νερό οδηγεί και το ίζημα 17 σε πιο σταθερά αποτελέσματα για τα δύο χρονικά βήματα, οδηγώντας σε σταθερή τιμή για τη σταθερά Παρθενιάδη (M_p). Παρολαυτά, για

χρονικό βήμα 30 min, δίνει μικρότερη διατμητική τάση από όταν εφαρμόστηκε βήμα 15 min, επομένως η αλλαγή του χρονικού βήματος θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη.

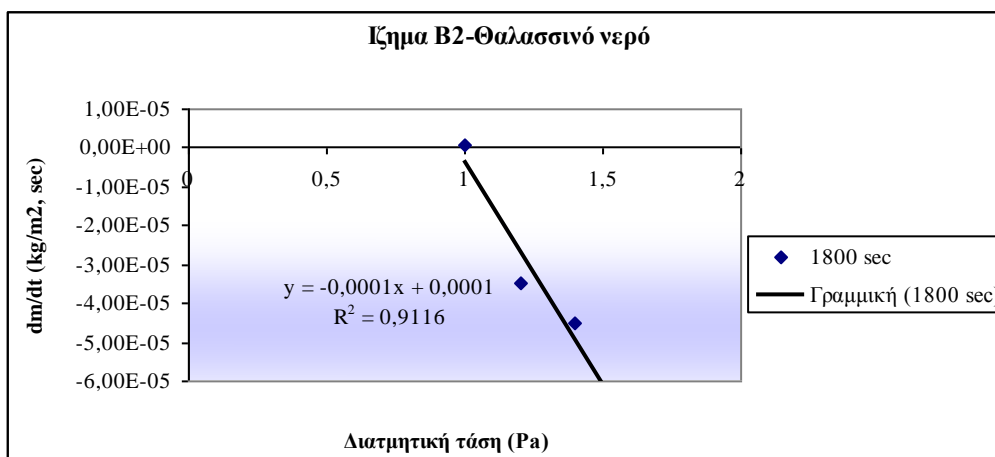
➤ Ιζήματα A1 και B2

Πίνακας 3-82 Ρυθμός διάβρωσης για το ιζήμα A1 και B2 σε θαλασσινό νερό

Διατμητική τάση (Pa)	Χρόνος (s)	dm/dt (kg/m ² ,s)	Διατμητική τάση (Pa)	Χρόνος (s)	dm/dt (kg/m ² ,s)
A1			B2		
1	1800	-7,96607E-06	1	1800	5,60274E-07
1,2	1800	-1,29023E-05	1,2	1800	-3,4686E-05
1,6	1800	-9,5381E-05	1,4	1800	-4,52294E-05
			1,6	1800	-3,94229E-05



Διάγραμμα 3-54 Διάβρωση ιζήματος A1 για θαλασσινό νερό



Διάγραμμα 3-55 Διάβρωση ίζηματος B2 για θαλασσινό νερό

Πίνακας 3-83 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης (τ_c) και σταθεράς Παρθενιάδη (M_p)-Ίζημα A1 και B2

	Ίζημα A1	Ίζημα B2
	Θαλασσινό νερό	Θαλασσινό νερό
Διάρκεια ανάδευσης (s)	1800	1800
τ_c (Pa)	1	1
M_p (kg/m ² ,s)	-2E-04	-1E-04
Εξίσωση	$dm/dt = -2E-04 \cdot (1-\tau)/1$	$dm/dt = -1E-04 \cdot (1-\tau)/1$

Το ίζημα της θέσης A1 ξεκινάει να διαβρώνεται στην ίδια τιμή διατμητικής τάσης με το ίζημα της θέσης B2 αλλά με μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης.

3.8.2.3.4. Σύγκριση και συζήτηση αποτελεσμάτων

- Η κρίσιμη διατμητική τάση εξαρτάται κυρίως από τη συμπίεση που έχει υποστεί κατά το παρελθόν το ίζημα, οπότε μπορεί να συσχετιστεί με την πυκνότητα, το ποσοστό υγρασίας και το πορώδες των ιζημάτων, και η σταθερά (M_p) από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ιζήματος.

- Όσον αφορά τη διάβρωση, παρατηρήθηκε ότι το θαλασσινό νερό οδηγούσε σε μεγαλύτερης σταθερότητας τιμών κρίσιμης διατμητικής τάσης (τ_c) και σταθεράς Παρθενιάδη (M_p) για τα διαφορετικά χρονικά βήματα.

- Αν και πρόκειται για ιζήματα από διαφορετική περιοχή προέλευσης, εντούτοις θα μπορούσαν να συγκριθούν μεταξύ τους μόνο για τις ίδιες συνθήκες ανάδευσης, δηλαδή, για θαλασσίνο νερό και για χρονικό βήμα 1800 s.

Πίνακας 3-84 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης (τ_c) και σταθεράς Παρθενιάδη (M_p) για τα τέσσερα ιζήματα σε θαλασσίνο νερό (1800 s)

Ιζήμα	τ_c (Pa)	M_p (kg/m ² .s)
24	0,4	-2E-05
17	0,5	-5E-05
A1	1	-2E-04
B2	1	-1E-04

- Τα ιζήματα A1 και B2 βρέθηκε ότι έχουν μεγαλύτερη τιμή τ_c καθώς και μεγαλύτερη τιμή M_p από τα ιζήματα 17 και 24. Αυτό σημαίνει ότι διαβρώνονται σε μεγαλύτερες τιμές διατμητικής τάσης και ενώ σηκώνονται πιο δύσκολα, διαβρώνονται με μεγαλύτερο ρυθμό. Τα ιζήματα 17 και 24, σε σχέση με τα ιζήματα από τον Θερμαϊκό κόλπο είχαν μεγαλύτερο περιεχόμενο σε περισσότερο χονδρόκοκκα υλικά κάτι που ενδεχομένως οδηγεί σε μικρότερη σταθερά M_p .

- Το ιζήμα 17 έχει λίγο μεγαλύτερη τιμή κρίσιμης διατμητικής τάσης διάβρωσης από ότι το ιζήμα 24. Αυτό σημαίνει ότι η διάβρωσή του αρχίζει λίγο πιο δύσκολα. Συσχετίζοντας την τιμή τ_c με την πυκνότητα, το ποσοστό υγρασίας και το πορώδες των ιζημάτων, πράγματι, το ιζήμα 17 έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το 24, ενώ το ποσοστό υγρασίας και το πορώδες του είναι αρκετά χαμηλότερα, οπότε φαίνεται λογικό να έχει λίγο μεγαλύτερη τιμή κρίσιμης διατμητικής τάσης διάβρωσης από ότι το ιζήμα 24.

Όσον αφορά τη σταθερά M_p αυτή καθορίζεται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ιζήματος. Όταν ασκηθεί σε ένα ιζήμα τάση μεγαλύτερη της κρίσιμης διατμητικής, αρχίζουν πρώτα να σηκώνονται τα πιο λεπτόκοκκα σωματίδια του ιζήματος. Το ιζήμα 17 έχει μεγαλύτερο ποσοστό λεπτόκοκκων σωματιδίων από ότι το 24. Επομένως, είναι λογικό όταν αρχίσει η διαταραχή να διαβρώνεται το 17 σε μεγαλύτερο βαθμό, και να έχει μεγαλύτερη σταθερά M_p από το ιζήμα 24, δεδομένου ότι οι κρίσιμες διατμητικές τους τάσεις έχουν κοντινές τιμές.

- Τα ιζήματα A1 και B2 έχουν ίδια τιμή κρίσιμης διατμητικής τάσης. Παρατηρώντας τα γενικά τους χαρακτηριστικά (ποσοστό υγρασίας, πορώδες, πυκνότητα) οι διαφορές είναι ασήμαντες. Όμως, το ιζήμα A1 έχει αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό λεπτόκοκκων σωματιδίων από ότι το B2. Αυτό είναι λογικό να οδηγεί σε υψηλότερη τιμή M_p και κατά συνέπεια σε μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης. Η τιμή M_p του ιζήματος A1 είναι μεγαλύτερη από την τιμή του ιζήματος B2 και με δεδομένο ότι έχουν ίδια τ_c θα έχει για οποιαδήποτε εφαρμοζόμενη διατμητική τάση και μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης.

- Συνεπώς, τα επιπλέον πειράματα που έγιναν για τα ιζήματα, έδειξαν ότι μεγαλύτερη πυκνότητα ιζήματος (μεγαλύτερη συμπίεση), οδηγεί σε υψηλότερη τιμή της τ_c . Επιπλέον, όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το ίζημα, τόσο μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης έχει καθώς και μεγαλύτερη τιμή της σταθεράς M_p .

3.8.2.4. Δοκιμές εναπόθεσης-Υπολογισμός κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης (τ_s)

Οι υπολογισμοί γίνονται και στην περίπτωση αυτή, όπως προαναφέρθηκε, με τη συσκευή του Gust. Η διαφορά από τα πειράματα διάβρωσης είναι ότι εδώ μετρώνται τα αιωρούμενα στερεά καθώς οι ταχύτητες ανάδευσης μειώνονται μέχρις ότου μηδενιστούν. Ο τύπος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κρίσιμης τάσης εναπόθεσης, είναι η σχέση του Krone 1.20. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αναφέρονται στην επόμενη παράγραφο.

3.8.2.4.1. Αποτελέσματα

Στους παρακάτω πίνακες αναγράφονται οι υπολογισμένες τιμές των w και τ_s της εξίσωσης του Krone, για κάθε ίζημα ξεχωριστά. Για τα ιζήματα 17 και 24 πραγματοποιήθηκαν πειράματα με απιονισμένο και θαλασσίνο νερό ενώ για τα ιζήματα A1 και B2 μόνο με θαλασσίνο νερό. Σε περίπτωση που υπολογίζονται περισσότερες από μία τιμές τ_s , επιλέγεται εκείνη η τ_s η οποία είναι μικρότερη από την κρίσιμη διατμητική τάση διάβρωσης (τ_c) που έχει προσδιοριστεί από την εξίσωση του Παρθενιάδη.

Πίνακας 3-85 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης (τ_s) και ταχύτητας καθίζησης (w) για απιονισμένο και θαλασσίνο νερό -ίζημα 24

Απιονισμένο νερό				Θαλασσίνο νερό			
Διατμητική τάση (Pa)	t (s)	W (m/s)	τ_s (Pa)	Διατμητική τάση (Pa)	t (min)	W (m/s)	τ_s (Pa)
0,8	900	1,38E-03	0,855	0,8	15	3,31E-04	1,257
0,4	900		0,407	0,6	15		0,873
0,2	900		0,216	0,4	15		0,614
0,1	900		0,098	0,2	15		0,389
			$\tau_c=0,125$ Pa				$\tau_c=0,4$ Pa
0,8	1800	3,95E-04	0,853	0,8	30	4,31E-06	0,454
0,4	1800		0,434	0,6	30		-0,195
0,2	1800		0,207	0,4	30		0,640
				0,2	30		0,342
			$\tau_c=0,33$ Pa				$\tau_c=0,4$ Pa

				0,4	120	1,95E-05	0,661
				0,2	120		0,104

Σε όλες τις περιπτώσεις η κρίσιμη διατμητική τάση εναπόθεσης είναι λίγο μικρότερη από την κρίσιμη διατμητική τάση διάβρωσης. Επομένως το ίζημα 24 ξεκινάει να εναποτίθεται σε σχετικά υψηλή διατμητική τάση.

Πίνακας 3-86 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης (τ_s) και ταχύτητας καθίζησης (w) για απιονισμένο και θαλασσινό νερό -ίζημα 17

Απιονισμένο νερό				Θαλασσινό νερό			
Διατμητική τάση (Pa)	t (s)	W (m/s)	τ_s (Pa)	Διατμητική τάση (Pa)	t (min)	W (m/s)	τ_s (Pa)
1	900	1,69E-04	1,142	1	15	1,81E-04	0,983
0,8	900		0,954	0,8	15		0,971
0,6	900		0,844	0,6	15		0,701
				0,4	15		0,599
			$\tau_c=1$ Pa				$\tau_c=0,625$ Pa
1	1800	6,29E-05	1,074	1	30	2,08E-05	-
0,8	1800		0,986	0,8	30		1,153
0,6	1800		1,108	0,6	30		0,455
0,4	1800		0,621				
			$\tau_c=1$ Pa				$\tau_c=0,5$ Pa
				0,4	120	6,81E-06	0,552
				0,2	120		11,467

Σε όλες τις περιπτώσεις η κρίσιμη διατμητική τάση εναπόθεσης είναι λίγο μικρότερη από την κρίσιμη διατμητική τάση διάβρωσης. Επομένως και το ίζημα 17 ξεκινάει να εναποτίθεται σε υψηλή διατμητική τάση.

Πίνακας 3-87 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης (τ_s) και ταχύτητας καθίζησης (w) για θαλασσινό νερό -ίζημα A1

Διατμητική τάση (Pa)	t (s)	W (m/s)	τ_s (Pa)
1,2	1800	7,64E-07	-8,176
0,4	1800		0,630
0,2	1800		-0,229
			$\tau_c=1$ Pa

Η κρίσιμη διατμητική τάση εναπόθεσης είναι αρκετά μικρότερη από την κρίσιμη διατμητική τάση διάβρωσης. Παρολαυτά, η τιμή για το ίζημα A1 είναι υψηλή και υψηλότερη από τις αντίστοιχες των ιζημάτων 24 και 17.

Πίνακας 3-88 Τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης (τ_s) και ταχύτητας καθίζησης (w) για θαλασσινό νερό -ίζημα B2

Διατμητική τάση (Pa)	t (s)	W (m/s)	τ_s (Pa)
1,4	1800	1,08E-05	-4,051
1,2	1800		1,883
0,4	1800		-0,461
0,2	1800		0,884
			$\tau_c=1$ Pa

Η κρίσιμη διατμητική τάση εναπόθεσης είναι λίγο μικρότερη από την κρίσιμη διατμητική τάση διάβρωσης. Επομένως και το ίζημα B2 ξεκινάει να εναποτίθεται σε υψηλή διατμητική τάση.

3.8.2.4.2. Συζήτηση σχετικά με τα πειράματα εναπόθεσης

- Στην περίπτωση της εναπόθεσης, και στα τέσσερα ιζήματα παρατηρήθηκε ότι η τιμή της κρίσιμης διατμητικής τάσης εναπόθεσης είναι λίγο μικρότερη από την κρίσιμη διατμητική τάση διάβρωσης.

- Από τα τέσσερα ιζήματα, τη μικρότερη τιμή τ_s δείχνει να έχει το 24. Συγχρόνως όμως, το ίζημα 24 φαίνεται να έχει τη μεγαλύτερη ταχύτητα καθίζησης, το οποίο φαίνεται λογικό, δεδομένου ότι περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό σε λιγότερο λεπτόκοκκα σωματίδια. Το ίζημα B2 έχει την υψηλότερη τ_s , επομένως ξεκινάει να εναποτίθεται σε υψηλές διατμητικές τάσεις. Το ίζημα A1 έχει πολύ μικρή ταχύτητα καθίζησης w (πολύ λεπτόκοκκο ίζημα). Παρόλα αυτά, η εναπόθεσή του ξεκινάει σε σχετικά υψηλή τιμή διατμητικής τάσης (0,63 Pa) κάτι που του δίνει χρόνο για μία ικανοποιητική καθίζηση.

- Παρατηρείται, λοιπόν, ότι τόσο η ταχύτητα καθίζησης (w), όσο και η κρίσιμη διατμητική τάση (τ_s), είναι καθοριστικές για τη συμπεριφορά καθίζησης ενός ιζήματος. Ένα ίζημα με υψηλή w , εάν έχει πολύ χαμηλή τ_s χρειάζεται συνθήκες σχεδόν ηρεμίας για να εναποτεθεί με υψηλό ρυθμό, όταν επιτευχθούν αυτές οι συνθήκες. Από την άλλη, ένα ίζημα με υψηλή τιμή τ_s και χαμηλή w , εναποτίθεται ακόμη και σε συνθήκες ήπιας αναταραχής, όμως, με αργό ρυθμό εναπόθεσης.

3.8.3. Δοκιμές διερεύνησης της επίδρασης των περιβαλλοντικών συνθηκών αναφορικά με την παρουσία ή απουσία οξυγόνου, κατά την επαναιώρηση του ιζήματος

3.8.3.1. Συνθήκες πειράματος

Οι συνθήκες του πειράματος περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 3-89 Συνθήκες 1^{ου} πειράματος οξυγόνωσης –αποξυγόνωσης

Ίζημα	Θέσης 13 Πειραιάς
Υλικό πλήρωσης	- Οξυγονωμένο απιονισμένο νερό - τουλάχιστον 1 h διοχέτευση συνθετικού αέρα σε απιονισμένο νερό -Αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό - τουλάχιστον 1 h διοχέτευση αέριου αζώτου σε απιονισμένο νερό ώστε DO<0,2 mg/L, Eh≈50 mV
Διάρκεια ανάδευσης (h)	2
Τιμές ταχύτητας περιστροφής (cm/s)	0,6-0,9-1,2-1,6
Παρατηρήσεις	- Συλλογή ολόκληρου του όγκου της υπερκείμενης υδάτινης στήλης - Μη ανανέωση ιζήματος στο τέλος της κάθε ταχύτητας ανάδευσης
Αναλύσεις	- Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων - Διαλυτά μέταλλα στο διήθημα - Μέταλλα στα αιωρούμενα σωματίδια του υπερκείμενου υγρού - Ολικά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό

3.8.3.2. Αποτελέσματα

Στους παρακάτω πίνακες αναγράφονται τα αποτελέσματα για το ίζημα από τη θέση 13. Δίνεται η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων και των διαλυτών, ολικών και αιωρούμενων μετάλλων. Στην αρχή, τα αποτελέσματα για κάθε ταχύτητα δίνονται αθροιστικά, δηλαδή, στις συγκεντρώσεις μετάλλων που αντιστοιχούν στην ταχύτητα 0,9, έχει προστεθεί και η συγκέντρωση των μετάλλων της προηγούμενης ταχύτητας που εφαρμόστηκε π.χ. 0,6, και ούτω καθεξής.

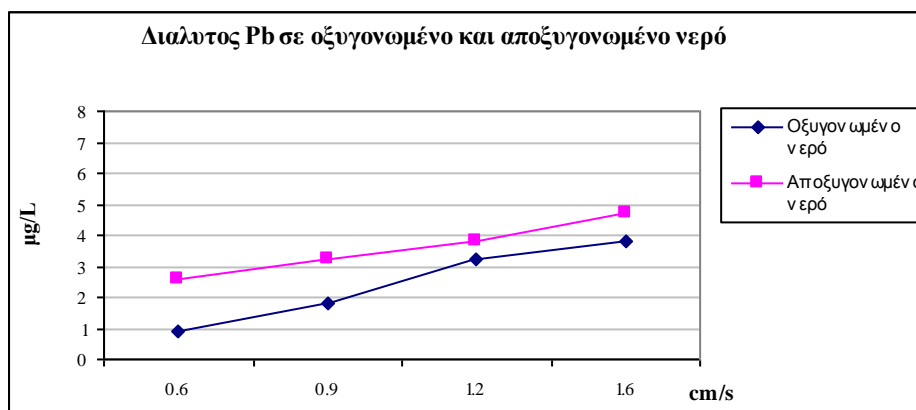
Πίνακας 3-90 Αθροιστικά αποτελέσματα διαλυτών μετάλλων από πειράματα με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 13

Ίζημα θέσης 13. Διαλυτά μέταλλα στο υπερκείμενο απιονισμένο νερό μετά από φίλτρανη-Χρησιμοποιήθηκαν οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο νερό και η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διήρκησε 2 h-Όχι ανανέωση ιζήματος μετά την ολοκλήρωση ανάδευσης σε κάθε ταχύτητα-Αθροιστικά						
Δείγμα U* (cm/s)	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Ni (μg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Fe (μg/L)	Cd (μg/L)
Διαλυτά σε οξυγονωμένο νερό						
0,6	30	<1,0	0,9	3	<2	<0,5
0,9	51	<1,0	1,6	5,2	<2	<0,5
1,2	74	<1,0	3,2	8,8	<2	<0,5
1,6	103	<1,0	3,8	9,5	<2	<0,5
Διαλυτά σε αποξυγονωμένο νερό						
0,6	32	<1,0	2,9	6,2	<2	<0,5
0,9	49	<1,0	3,4	8,7	<2	<0,5
1,2	63	<1,0	3,9	9,4	9,9	<0,5
1,6	93	<1,0	4,8	13,4	16,7	<0,5

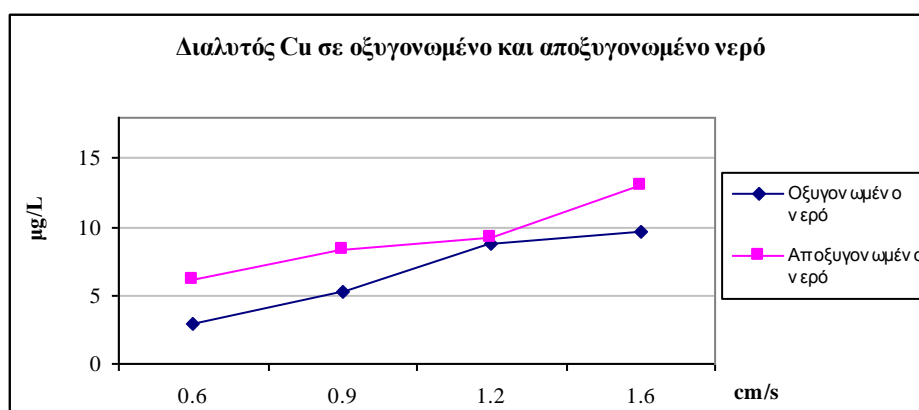
Πίνακας 3-91 Αθροιστικά αποτελέσματα ολικών και αιωρούμενων μετάλλων από πειράματα με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Τζημα θέσης 13

Τζημα θέσης 13. Ολικά και Αιωρούμενα μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό μετά από χώνευση με π. HNO ₃ και στη συνέχεια φίλτρανση -Χρησιμοποιήθηκε οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο νερό όπως και πριν, και η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διήρκησε 2 h- Αθροιστικά						
Δείγμα U* (cm/s)	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Ni (μg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Fe (μg/L)	Cd (μg/L)
Ολικά μέταλλα σε οξυγονωμένο νερό						
0,6	30	<1,0	13	10,5	477,5	<0,5
0,9	51	<1,0	23	17,2	872,5	<0,5
1,2	74	<1,0	31	26,2	1172,5	<0,5
1,6	103	2,7	48,5	47,2	1842,5	<0,5
Ολικά μέταλλα σε αποξυγονωμένο νερό						
0,6	32	<1,0	15	7,2	88,1	4,5
0,9	49	<1,0	20,6	14,8	197,1	<0,5
1,2	63	<1,0	34,1	25,1	579,6	<0,5
1,6	93	2,2	56,1	65,1	1354,6	<0,5
Αιωρούμενα μέταλλα-Αθροιστικά						
Δείγμα U* (cm/s)	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Ni (μg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Fe (μg/L)	Cd (μg/L)
Αιωρούμενα σε οξυγονωμένο νερό						
0,6	30	<1,0	12,1	7,5	477,5	<0,5
0,9	51	<1,0	21,4	12	872,5	<0,5
1,2	74	<1,0	27,8	17,4	1172,5	<0,5
1,6	103	2,7	44,7	37,7	1842,5	<0,5
Αιωρούμενα σε αποξυγονωμένο νερό						
0,6	32	<1,0	12,1	1	88,1	4,5
0,9	49	<1,0	17,2	6,1	197,1	<0,5
1,2	63	<1,0	30,2	15,7	571,7	<0,5
1,6	93	2,2	51,3	51,7	1339,9	<0,5

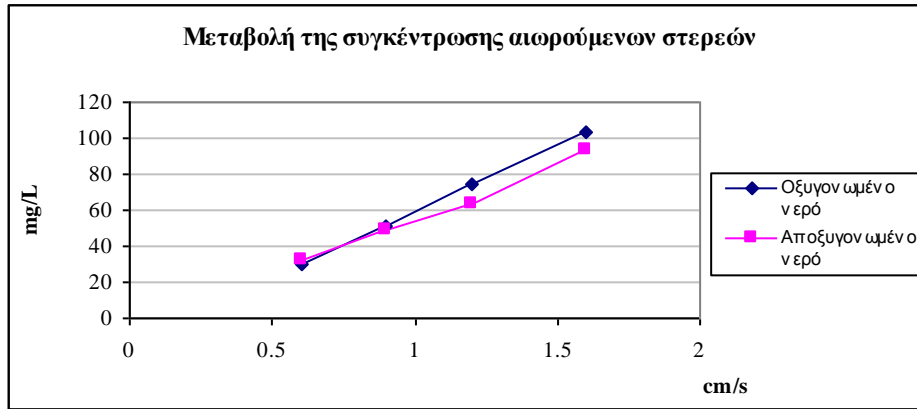
Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων των διαλυτών μετάλλων δίνεται μόνο για τον μόλυβδο και τον χαλκό διότι τα υπόλοιπα μέταλλα ήταν μη ανιχνεύσιμα.



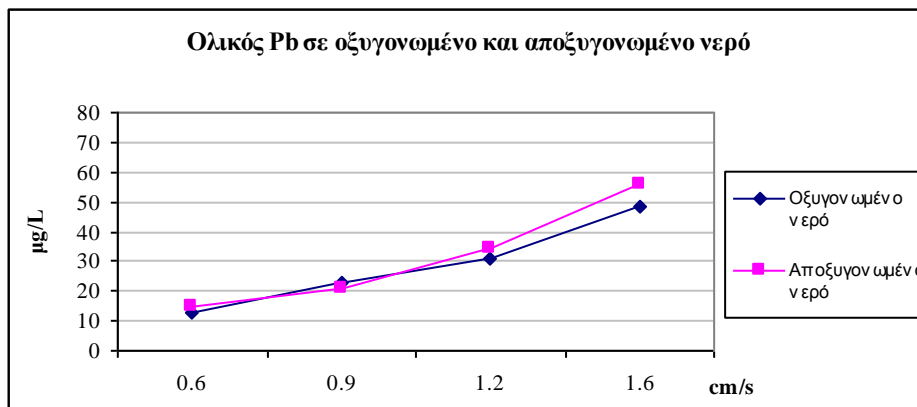
Διάγραμμα 3-56 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού μολύβδου σε οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση



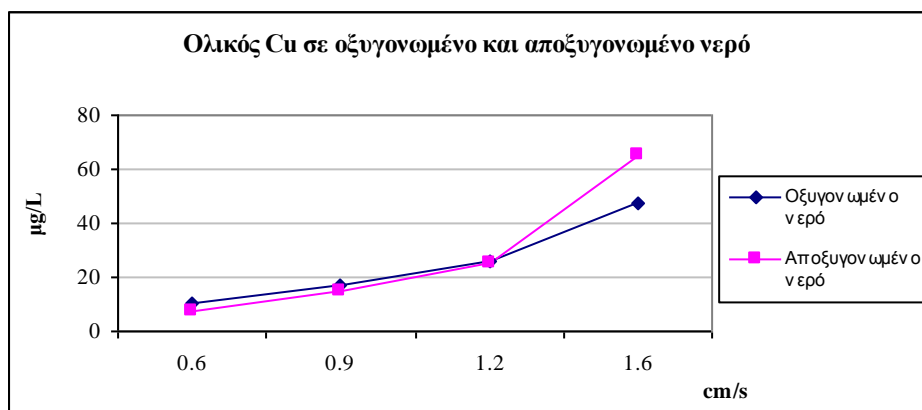
Διάγραμμα 3-57 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού χαλκού σε οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση



Διάγραμμα 3-58 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών σε οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση



Διάγραμμα 3-59 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του ολικού μολύβδου σε οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση



Διάγραμμα 3-60 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του ολικού χαλκού σε οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση

Στους πίνακες 3-92 έως 3-94 δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του προηγούμενου πειράματος χωρίς να έχει γίνει άθροιση των συγκεντρώσεων, όπως έγινε στον προηγούμενο πίνακα.

Πίνακας 3-92 Αποτελέσματα διαλυτών μετάλλων από πειράματα με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Τζημα θέσης 13

Τζημα θέσης 13. Διαλυτά μέταλλα στο υπερκείμενο απιονισμένο νερό μετά από φίλτρανηση- Χρησιμοποιήθηκαν οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο νερό και η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διήρκησε 2 h

Δείγμα	Αιωρούμενα	Ni	Pb	Cu	Fe	Cd
U* (cm/s)	στερεά (mg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)
Διαλυτά σε οξυγονωμένο νερό						
0,6	30	<1,0	0,9	3	<2	<0,5
0,9	21	<1,0	0,7	2,2	<2	<0,5
1,2	23	<1,0	1,6	3,6	<2	<0,5
1,6	29	<1,0	0,6	0,7	<2	<0,5
Διαλυτά σε αποξυγονωμένο νερό						
0,6	32	<1,0	2,9	6,2	<2	<0,5
0,9	17	<1,0	0,5	2,5	<2	<0,5
1,2	14	<1,0	0,5	0,7	7,9	<0,5
1,6	30	<1,0	0,9	4	6,8	<0,5

Πίνακας 3-93 Αποτελέσματα ολικών μετάλλων από πειράματα με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Τζημα θέσης 13

Τζημα θέσης 13. Ολικά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό μετά από χώνευση με π.HNO ₃ και στη συνέχεια φίλτρανση -Χρησιμοποιήθηκε οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο νερό όπως και πριν και η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διήρκησε 2 h						
Δείγμα	Αιωρούμενα στερεά	Ni	Pb	Cu	Fe	Cd
U* (cm/s)	(mg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)
Ολικά μέταλλα σε οξυγονωμένο νερό						
0,6	30	<1,0	13	10,5	477,5	<0,5
0,9	21	<1,0	10	6,7	395	<0,5
1,2	23	<1,0	8	9	300	<0,5
1,6	29	2,7	17,5	21	670	<0,5
Ολικά μέταλλα σε αποξυγονωμένο νερό						
0,6	32	<1,0	15	7,2	88,1	4,5
0,9	17	<1,0	5,6	7,6	109	<0,5
1,2	14	<1,0	13,5	10,3	382,5	<0,5
1,6	30	2,2	22	40	775	<0,5

Πίνακας 3-94 Αποτελέσματα αιωρούμενων μετάλλων από πειράματα με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Τζημα θέσης 13

Τζημα θέσης 13. Αιωρούμενα μέταλλα						
Δείγμα	Αιωρούμενα στερεά	Ni	Pb	Cu	Fe	Cd
U* (cm/s)	(mg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)
Αιωρούμενα σε οξυγονωμένο νερό						
0,6	30	<1,0	12,1	7,5	477,5	<0,5
0,9	21	<1,0	9,3	4,5	395	<0,5
1,2	23	<1,0	6,4	5,4	300	<0,5
1,6	29	2,7	16,9	20,3	670	<0,5
Αιωρούμενα σε αποξυγονωμένο νερό						
0,6	32	<1,0	12,1	1	88,1	4,5
0,9	17	<1,0	5,1	5,1	109	<0,5
1,2	14	<1,0	13	9,6	374,6	<0,5
1,6	30	2,2	21,1	36	768,2	<0,5

3.8.3.3. Συζήτηση

- Από τις μετρήσεις των ανιχνεύσιμων μετάλλων (μολύβδου και χαλκού), αυτό που φαίνεται είναι ότι η αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης και της επαναιώρησης δεν προκαλεί ανάλογη αύξηση των διαλυτών μετάλλων, κάτι που έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές σε αντίστοιχα πειράματα (Brassard et al., 1997).

- Για το ίζημα από τη θέση 13, και υπό οξειδωτικές συνθήκες αλλά και υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου (αναερόβιες συνθήκες), οι συγκεντρώσεις των διαλυτών μετάλλων (Pb, Cu) είναι χαμηλές, ενώ οι τιμές που μετρώνται για το νικέλιο και το κάδμιο είναι μη ανιχνεύσιμες.

- Και σε επόμενες σειρές πειραμάτων διαπιστώνεται ότι κατά την αύξηση της ταχύτητας περιστροφής του δίσκου και άρα της διατμητικής τάσης που εφαρμόζεται στην επιφάνεια του ιζήματος, παρατηρείται μικρή αύξηση των διαλυτών μετάλλων αλλά δεν προκύπτει ανάλογη αύξηση στη συγκέντρωση των διαλυτών μετάλλων στην υπερκείμενη υδάτινη στήλη με την αύξηση της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης.

- Το κάδμιο, παρόλο που αναφέρεται βιβλιογραφικά ως ένα από τα πιο κινητικά ή ευκίνητα μέταλλα (Tack et al., 1996, Stephens et al., 2001, Lions et al., 2007, USPHS, 2008), εντούτοις η συγκέντρωσή του στα συγκεκριμένα ιζήματα είναι από αρκετά έως πολύ χαμηλή, οπότε δεν αναμένεται να ανιχνευθεί στην υδάτινη στήλη.

Επιπλέον, το κάδμιο που βρίσκεται στο νερό είναι στην οξειδωτική κατάσταση +2, και δεν επηρεάζεται ισχυρά από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του νερού, δηλαδή, από το εάν υπάρχουν οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες. Το κάδμιο που είναι δεσμευμένο έχει δημιουργήσει δεσμούς με τα ανθρακικά, κατακρημνίζεται έχοντας σχηματίσει σταθερές ενώσεις ή συγκαταβυθίζεται με οξείδια σιδήρου και είναι λιγότερο πιθανό να κινητοποιηθεί κατά την επαναιώρηση του ιζήματος. Επιπλέον, τα χουμικά οξέα είναι το κύριο συστατικό του ιζήματος το οποίο είναι υπεύθυνο για την προσρόφηση του στο ίζημα (USPHS, 2008). Συνεπώς, το κάδμιο που είναι δεσμευμένο, θα παραμείνει στο ίζημα.

- Η συγκέντρωση του διαλυτού χαλκού σε όλες τις περιπτώσεις ήταν πολύ χαμηλή. Γενικά, ο χαλκός χαρακτηρίζεται ως λιγότερο κινητικός σε σχέση με το κάδμιο, τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο (Prusty et al., 1994), διότι έχει μεγάλη τάση να προσκολλάται στο οργανικό υλικό, οπότε, βρίσκεται δεσμευμένος ισχυρά στο οργανικό υλικό και δεν ανιχνεύεται στο κλάσμα των διαλυτών μετάλλων. Όμως, υπό οξειδωτικές συνθήκες θα αναμενόταν να αυξηθεί η συγκέντρωσή του (Gambrell et al., 1991), στην υδάτινη στήλη, λόγω οξείδωσή του οργανικού υλικού το οποίο όμως δεν παρατηρήθηκε. Πιθανόν, από την ποσότητα του χαλκού που εκλύεται στην υδάτινη στήλη, ένα σημαντικό ποσοστό του χαλκού να προσροφάται μέσα σε μία ώρα από την εισαγωγή του, σε άλλες επιφάνειες του οργανικού υλικού, αλλά και στα ανθρακικά, στα (υδρο)οξείδια σιδήρου και μαγγανίου και στην άργιλο (USPHS, 2004). Επομένως, μπορεί υπό οξειδωτικές συνθήκες και λόγω επαναιώρησης του ιζήματος να εκλυθεί χαλκός στην υδάτινη στήλη, όμως σύντομα αυτή η ποσότητα θα επαναπροσροφηθεί στα στερεά του ιζήματος καθιστώντας την μη διαθέσιμη.

- Και από άλλα πειράματα έχει διαπιστωθεί ότι ο διαλυτός μόλυβδος δεν επηρεάζεται πολύ από τις μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Υπό αναγωγικές συνθήκες, δεσμεύεται ισχυρά από τα θειούχα και συνδέεται με το αδιάλυτο οργανικό υλικό ενώ υπό καλά οξειδωτικές συνθήκες, ακινητοποιείται κατακρημνιζόμενος από οξείδια σιδήρου (Gambrell et al., 1991).

- Αναφορικά με τον διαλυτό σίδηρο, στην αναερόβια υδάτινη στήλη στις ταχύτητες 1,2 και 1.6, γίνεται έκλυση σιδήρου στην υδάτινη στήλη, πιθανόν λόγω αναγωγής του τρισθενούς σιδήρου που βρίσκεται υπό μορφή οξειδίων στο ίζημα, προς τον διαλυτό δισθενές σίδηρο.

- Τα αιωρούμενα στερεά που μετρήθηκαν στα πειράματα με το ίζημα από τη θέση 13, παρουσίαζαν μία ιδιαιτερότητα καθώς το δείγμα περιείχε μεγάλη ποσότητα ινών (πιθανόν λόγω αποδόμησης φυκιών), οι οποίες βρίσκονταν σε αιώρηση ακόμα και σε πολύ μικρές τιμές διατμητικής τάσης. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να παρεμβάλουν στη σταθμική ανάλυση των στερεών και να μην είναι εφικτή η κλασμάτωση των αιωρούμενων σωματιδίων βάσει του μεγέθους τους, εξαιτίας της συνεχούς αιώρησής τους. Αυτό που θα ήταν αναμενόμενο κατά την κλασμάτωση των σωματιδίων βάσει της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης στον πυθμένα, είναι σε χαμηλές τιμές διατμητικής τάσης να αιωρούνται τα μικρότερα σωματίδια ενώ όσο αυξάνουν οι τιμές της διατμητικής τάσης, να αυξάνεται και το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων. Κάτι τέτοιο, λόγω των αιωρούμενων ινών, δεν ήταν εφικτό να γίνει με το συγκεκριμένο ίζημα.

- Η συγκέντρωση των ολικών μετάλλων του μολύβδου και του χαλκού παρατηρείται ότι αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η εφαρμοζόμενη διατμητική τάση, χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία ή την απουσία οξυγόνου στην υπερκείμενη υδάτινη στήλη.

- Καταλήγοντας, σε δημοσίευση των Cantwell et al., αναφέρεται ότι σε σχέση με την ενέργεια επαναίωσης που εφαρμόζεται, η φυσικοχημική σύσταση του ιζήματος αποτελεί σημαντικότερος παράγοντας στην έκλυση της ποσότητας του μετάλλου στην υδάτινη στήλη. Στα πειράματά τους, στο υπερκείμενο υγρό και στα 2 ιζήματα που χρησιμοποιήθηκαν έλαβε χώρα έκλυση χαλκού για υψηλότερες τιμές ($5 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^2$) εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης, ενώ δεν πραγματοποιήθηκε έκλυση καδμίου και μολύβδου, όπως και στα δικά μας πειράματα, αφού υπό αναερόβιες αλλά και υπό οξυγονωμένες συνθήκες δεν υπήρξε έκλυση καδμίου, αλλά και οι εκλυόμενες ποσότητες του μολύβδου ήταν χαμηλές (Cantwell et al., 2002).

3.8.4. Δοκιμές διερεύνησης της επίδρασης της χρονικής διάρκειας της ανάδευσης στη διάβρωση του ιζήματος – Ίζημα 24

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για να διερευνηθεί η επίδραση της χρονικής διάρκειας της ανάδευσης στη διάβρωση του ιζήματος. Επιπλέον εξετάζεται εάν ισχύει η αθροιστική παραδοχή που εφαρμόστηκε στην προηγούμενη παράγραφο κατά την επεξεργασία των μετρήσεων στο ίζημα 13.

3.8.4.1. Συνθήκες πειράματος

Οι συνθήκες του πειράματος περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3-95 Συνθήκες 2^{ου} πειράματος με συσκευή Microcosm

Ίζημα	Θέση 24 Πειραιάς
Υλικό πλήρωσης	- Οξυγονωμένο απιονισμένο νερό - τουλάχιστον 1 h διοχέτευση συνθετικού αέρα σε απιονισμένο νερό
Διάρκεια ανάδευσης (h)	2 και 20
Τιμές ταχύτητας ανάδευσης (cm/s)	0,6-1,0-1,6
Παρατηρήσεις	- Συλλογή ολόκληρου του όγκου της υπερ.υδα.στήλης (≈800mL) - Ανανέωση ιζήματος μετά το τέλος της κάθε ταχύτητας ανάδευσης
Αναλύσεις	-Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων - Διαλυτά μέταλλα στο διήθημα - Μέταλλα στα αιωρούμενα σωματίδια του υπερκείμενου υγρού -Ολικά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό

3.8.4.2. Αποτελέσματα

Στους παρακάτω πίνακες δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των διαλυτών, ολικών και αιωρούμενων μετάλλων από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό για το ίζημα από τη θέση 24. Η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα - 0,6, 1, 1,6- διήρκεσε 2 και 20 h. Στα διαγράμματα 3-61 έως 3-65 γίνεται γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων. Επιπλέον, στα διαγράμματα 3-66 και 3-67 απεικονίζεται η αναλογική γραμμική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης ολικών μετάλλων και των αιωρούμενων στερεών, στο διάγραμμα 3-66 για ανάδευση 2 h, και στο 3-67 για ανάδευση 20 h.

Πίνακας 3-96 Αποτελέσματα διαλυτών μετάλλων από δοκιμές με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 24

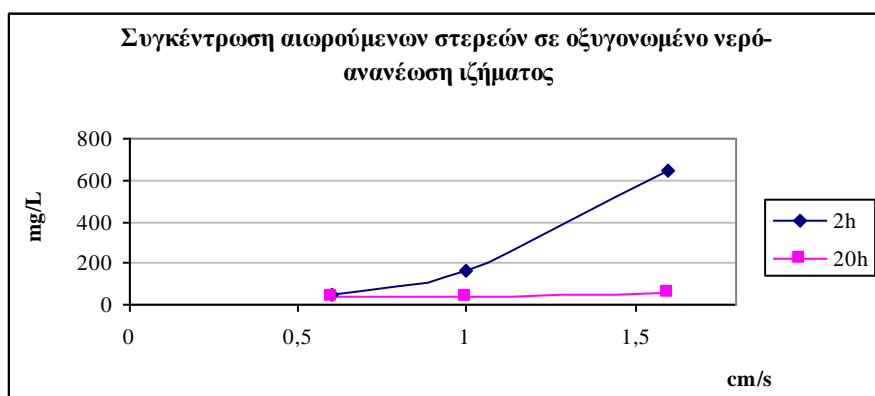
Ίζημα θέσης 24. Διαλυτά μέταλλα στο υπερκείμενο απιονισμένο νερό μετά από φίλτρανση- Χρησιμοποιήθηκε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό και η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διήρκησε 2 h και 20 h-Ανανέωση ιζήματος μετά το τέλος κάθε ταχύτητας				
u* (cm/s)	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (mg/L)
για t=2 h				
0,6	53	1,3	1,8	<0,05
1,0	166	1,2	2,6	0,06
1,6	642	1,1	1,9	0,07
για t=20 h				
0,6	41	1,9	1,4	<0,05
1,0	42	1,1	2,0	<0,05
1,6	56	1,2	1,9	<0,05

Πίνακας 3-97 Αποτελέσματα ολικών μετάλλων από δοκιμές με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 24

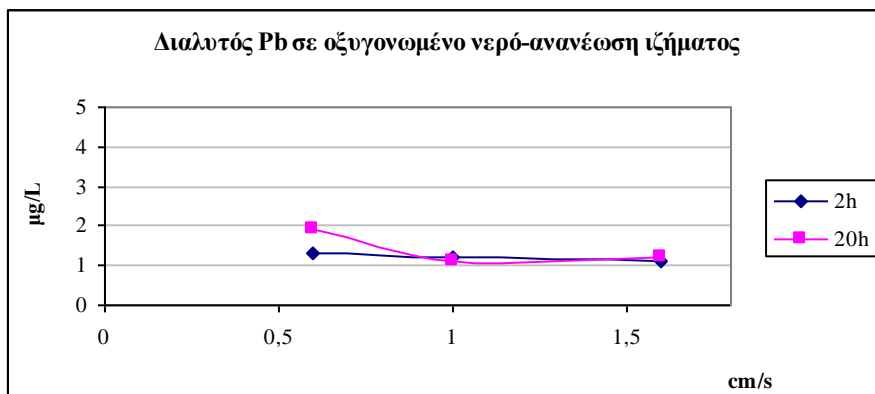
Ίζημα θέσης 24. Ολικά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό μετά από χώνευση με π.HNO ₃ και στη συνέχεια φίλτρανση- Χρησιμοποιήθηκε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό και η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διήρκησε 2 h και 20 h				
u* (cm/s)	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (mg/L)
t=2 h				
0,6	53	10,1	55,5	<0,05
1,0	166	47,1	167	0,10
1,6	642	229	860	0,55
t=20 h				
0,6	41	3,0	14,5	<0,05
1,0	42	6,6	24	<0,05
1,6	56	11,5	343,7	0,07

Πίνακας 3-98 Αποτελέσματα αιωρούμενων μετάλλων από δοκιμές με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 24

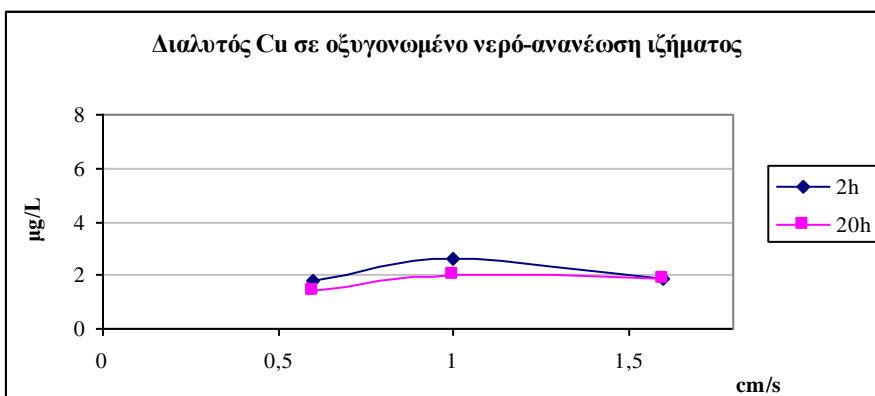
Ίζημα θέσης 24. Αιωρούμενα μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό- Χρησιμοποιήθηκε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό και η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διήρκησε 2 h και 20 h				
u* (cm/s)	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (mg/L)
t=2 h				
0,6	53	8,8	53,7	<0,05
1,0	166	45,9	164,4	<0,05
1,6	642	227,9	858,1	0,48
t=20 h				
0,6	41	1,1	13,1	<0,05
1,0	42	5,5	22	<0,05
1,6	56	10,3	341,8	0,07



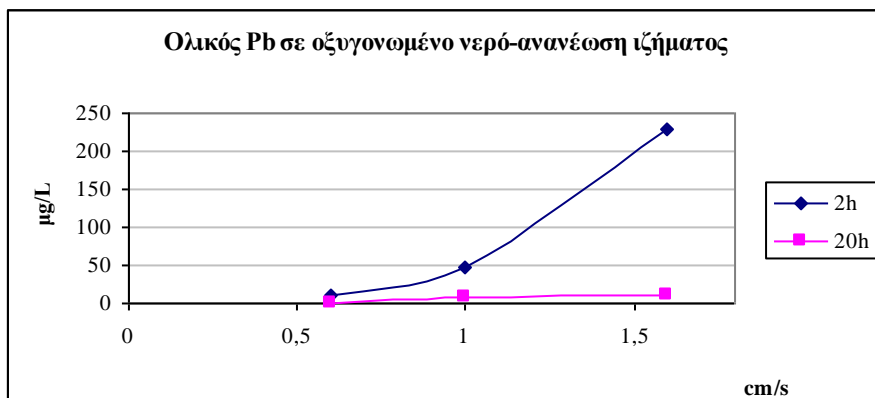
Διάγραμμα 3-61 Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση-χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h και 20 h



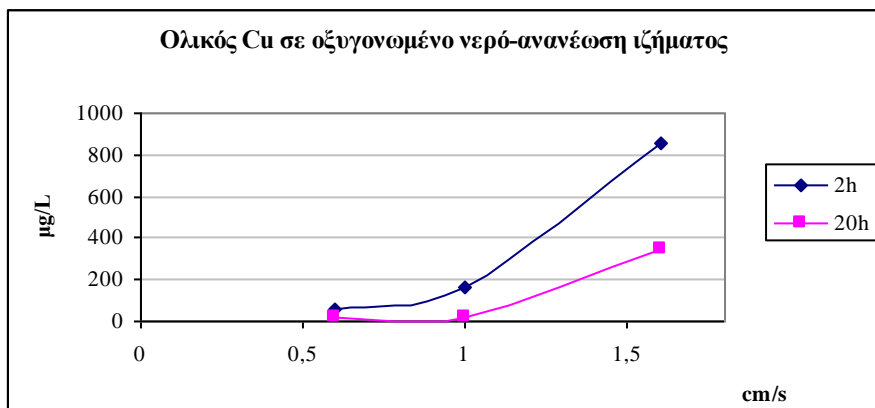
Διάγραμμα 3-62 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού μολύβδου σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση-χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h και 20 h



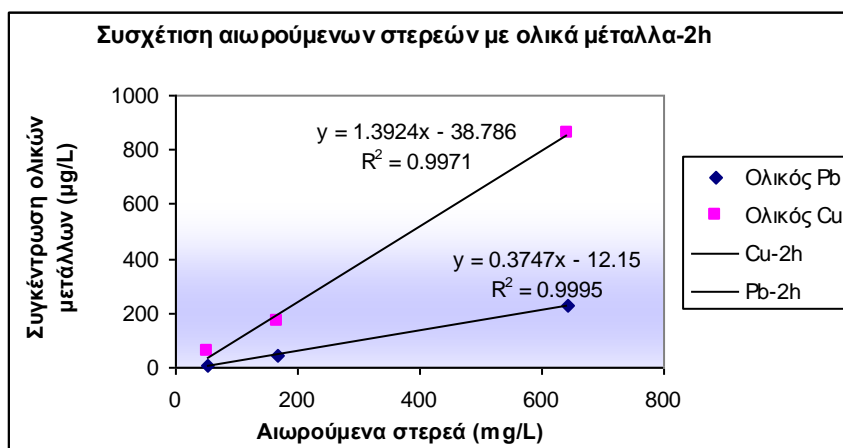
Διάγραμμα 3-63 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού χαλκού σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση-χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h και 20 h



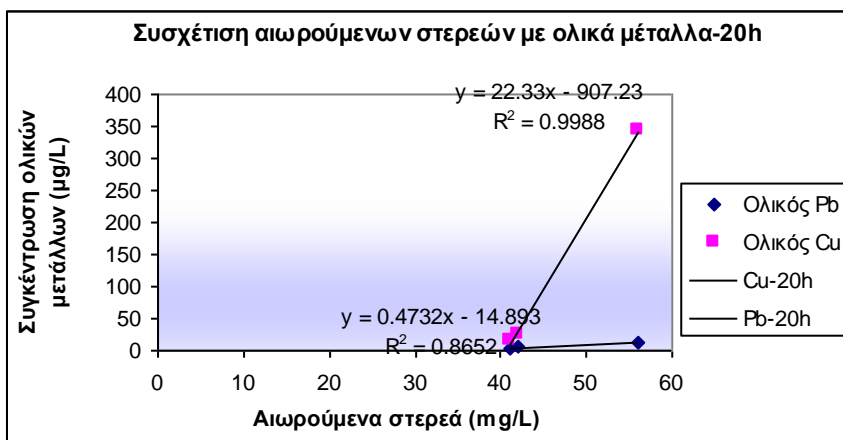
Διάγραμμα 3-64 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του ολικού μολύβδου σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση-χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h και 20 h



Διάγραμμα 3-65 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του ολικού χαλκού σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση- χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h και 20 h



Διάγραμμα 3-66 Γραμμική σχέση ολικών μετάλλων-μολύβδου και χαλκού- και αιωρούμενων στερεών. Ανάδευση 2 h



Διάγραμμα 3-67 Γραμμική σχέση ολικών μετάλλων-μολύβδου και χαλκού- και αιωρούμενων στερεών. Ανάδευση 20 h

3.8.4.3. Συζήτηση

Στην προκειμένη περίπτωση πραγματοποιείται ανάδευση με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό για 2 και 20 ώρες και προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

- Στην περίπτωση του διαλυτού μολύβδου, η συγκέντρωση του δεν φαίνεται να επηρεάζεται ούτε από τις οξειδωτικές συνθήκες ούτε από τη χρονική διάρκεια αλλά ούτε και από την ταχύτητα της ανάδευσης, ενισχύοντας περισσότερο το συμπέρασμα ότι σε σχέση με την ενέργεια επαναιώρησης που εφαρμόζεται, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ιζήματος αποτελούν πολύ πιο σημαντικοί παράγοντες στην έκλυση μετάλλων στην υδάτινη στήλη. Επίσης, στην αρχή φαίνεται να γίνεται έκλυση διαλυτού μολύβδου, πιθανόν λόγω διάχυσης, ο οποίος όμως πιθανόν να επαναπροσροφάται σε νεοσχηματιζόμενες επιφάνειες.

- Στην περίπτωση του διαλυτού χαλκού, η συγκέντρωσή του αυξάνεται μέχρι την ταχύτητα ανάδευσης 1 και μετά μειώνεται. Επιπλέον η συγκέντρωσή του για μεγαλύτερης διάρκειας ανάδευση (20 h) είναι μικρότερη από όταν η χρονική διάρκεια της ανάδευσης σε κάθε βήμα ήταν 2 h.

- Όσον αφορά τη συγκέντρωση των ολικών μετάλλων αυτή αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων, κυρίως στην περίπτωση του μολύβδου. Αυτή η αναλογική γραμμική σχέση μεταξύ συγκέντρωσης ολικών μετάλλων και αιωρούμενων στερεών απεικονίζεται στο διάγραμμα 3-66 για ανάδευση 2 h, και 3-67 για ανάδευση 20 h.

- Επιπλέον, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων με την αύξηση του χρόνου ανάδευσης από 2 σε 20 h. Η μείωση των αιωρούμενων στερεών για μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας ανάδευση, θα μπορούσε να αποδοθεί σε διεργασίες κροκίδωσης και συσσωμάτωσης, δεδομένου ότι πρόκειται για συνεκτικά ιζήματα, αποτελούμενα σε μεγάλο βαθμό από άργιλο και ιλύ (μέγεθος κόκκων έως 63 μm). Συνεπώς τα σωματίδια των ιζημάτων έχουν την τάση να συνενώνονται δημιουργώντας έτσι μεγαλύτερες κροκίδες, οι οποίες έχουν πολύ μεγαλύτερη ταχύτητα καθίζησης από ότι τα μεμονωμένα σωματίδια. Οι συγκρούσεις μεταξύ των αιωρούμενων σωματιδίων, αλλά και οι αντιδράσεις με το οργανικό υλικό (Forstner, 2004), οδηγούν στον σχηματισμό συσσωματωμάτων και τελικά στην καθίζησή τους και στην απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων από την υδάτινη στήλη. Συνεπώς, λόγω σχηματισμού συσσωματωμάτων τα οποία καθιζάνουν και απομακρύνονται από την υδάτινη στήλη, μετρώνται ανάλογα χαμηλότερες συγκεντρώσεις ολικών μετάλλων.

- Όσον αφορά τον ψευδάργυρο, αν και αναφέρεται ότι μαζί με το κάδμιο παρουσιάζουν την μεγαλύτερη κινητικότητα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μέταλλα (Stephens et al., 2001, Tack et al., 1996), εντούτοις η συγκέντρωσή του στο διαλυτό κλάσμα αλλά και στα αιωρούμενα, παραμένει χαμηλή έως μη ανιχνεύσιμη χωρίς να επηρεάζεται από την αύξηση της διατμητικής τάσης αλλά και από την αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων. Ο ψευδάργυρος δεν επηρεάζεται άμεσα από τις μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής, ωστόσο επηρεάζεται και μεταβάλλεται το σθένος και η δραστητικότητα των

ενώσεων και των υποκαταστατών του ψευδαργύρου (USPHS, 2005a), κάτι που θα μπορούσε να προκαλέσει την έκλυσή του.

3.8.5. Δοκιμές διερεύνησης της επίδρασης της χρονικής διάρκειας της ανάδευσης στη διάβρωση του ιζήματος –Τζημα 17

Αποτελεί συνέχεια του προηγούμενου πειράματος.

3.8.5.1. Συνθήκες πειράματος

Οι συνθήκες του πειράματος περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3-99 Συνθήκες 3^ο πειράματος με συσκευή Microcosm

Τζημα	Θέσης 17 Πειραιάς
Υλικό πλήρωσης	- Οξυγονωμένο απιονισμένο νερό - τουλάχιστον 1 ώρα διοχέτευση συνθετικού αέρα σε απιονισμένο νερό
Διάρκεια ανάδευσης (h)	2
Χρόνος παραμονής	Διαφοροποιείται χρόνος παραμονής ιζήματος μέχρι να διαυγαστεί η υπερκείμενη στήλη, πριν την έναρξη ανάδευσης για την ταχύτητα ανάδευσης: 0,1 , σε 4 h και 1 μέρα
Τιμές ταχύτητας ανάδευσης (cm/s)	0,1-0,6-1,0-1,6
Παρατηρήσεις	- Συλλογή ολόκληρου του όγκου της υπερ.υδατ.στήλης (~800mL) - Ανανέωση ιζήματος στο τέλος της κάθε ταχύτητας ανάδευσης
Αναλύσεις	- Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων - Διαλυτά μέταλλα στο διήθημα - Μέταλλα στα αιωρούμενα σωματίδια του υπερκείμενου υγρού -Ολικά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό

3.8.5.2. Αποτελέσματα

Στους παρακάτω πίνακες δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των διαλυτών, ολικών και αιωρούμενων μετάλλων από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό για το ιζήμα από τη θέση 17. Η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα - 0,1, 0,6, 1, 1,6- διήρησε 2 h. Στα διαγράμματα 3-68 και 3-69 γίνεται γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 3-100 Αποτελέσματα διαλυτών μετάλλων από δοκιμές με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό-Τζημα θέσης 17

Τζημα θέσης 17. Διαλυτά μέταλλα στο υπερκείμενο απιονισμένο νερό μετά από φίλτρανση-Χρησιμοποιήθηκαν οξυγονωμένο απιονισμένο νερό και η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διήρκεσε 2 h-Ανανέωση ιζήματος μετά από κάθε ταχύτητα				
u* (cm/s)	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (mg/L)
0,1 (χρόνος παραμονής: 1μέρα)	19	<0,4	0,9	<0,05
0,1 (χρόνος παραμονής: 4 h)	13	<0,4	<0,5	<0,05
0,6	19	<0,4	<0,5	<0,05
1,0	25	<0,4	<0,5	<0,05
1,6	37	<0,4	<0,5	<0,05

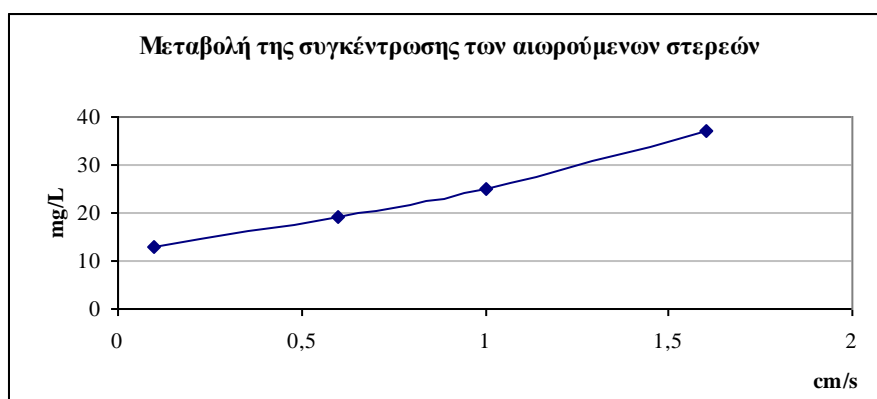
Πίνακας 3-101 Αποτελέσματα ολικών μετάλλων από δοκιμές με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό-Τζημα θέσης 17

Τζημα θέσης 17. Ολικά μέταλλα στο υπερκείμενο απιονισμένο νερό μετά από φίλτρανση-Χρησιμοποιήθηκαν οξυγονωμένο απιονισμένο νερό και η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διήρκεσε 2 h				
u* (cm/s)	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (mg/L)
0,1 (χρόνος παραμονής: 1μέρα)	19	5,8	16,6	<0,05
0,1 (χρόνος παραμονής: 4 h)	13	3,8	15,9	<0,05
0,6	19	8,9	30,9	0,10
1,0	25	6,7	22,2	0,06
1,6	37	26	35,9	0,08

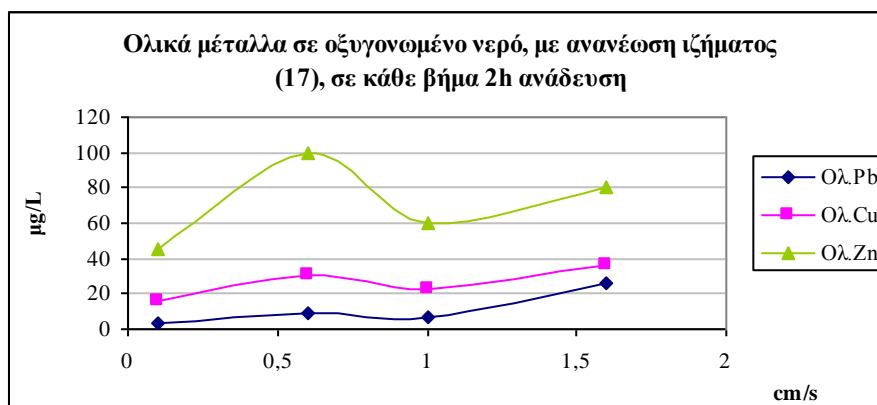
Πίνακας 3-102 Αποτελέσματα αιωρούμενων μετάλλων από δοκιμές με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 17

Ίζημα θέσης 17. Αιωρούμενα μέταλλα στο υπερκείμενο απιονισμένο νερό μετά από φίλτρανση- Χρησιμοποιήθηκαν οξυγονωμένο απιονισμένο νερό και η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διήρκησε 2 h				
u* (cm/s)	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (mg/L)
0,1 (χρόνος παραμονής: 1 μέρα)	19	5,8	15,7	<0,05
0,1 (χρόνος παραμονής :4 h)	13	3,8	15,9	<0,05
0,6	19	8,9	30,9	0,10
1,0	25	6,7	22,2	0,06
1,6	37	26	35,9	0,08

Για τα διαλυτά μέταλλα δεν είναι εφικτή η κατασκευή διαγραμμάτων διότι οι συγκεντρώσεις τους ήταν μη ανιχνεύσιμες, οπότε κατασκευάζονται μόνο για τα ολικά μέταλλα.



Διάγραμμα 3-68 Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση- Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h



Διάγραμμα 3-69 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του ολικού μολύβδου, χαλκού και ψευδαργύρου σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση-Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h

3.8.5.3. Συζήτηση

- Η συγκέντρωση των διαλυτών μετάλλων είναι μη ανιχνεύσιμη οπότε και σε αυτή την περίπτωση, δεν φαίνεται να επηρεάζεται ούτε από τις οξειδωτικές συνθήκες αλλά ούτε και από την αυξανόμενη διατμητική τάση που εφαρμόζεται.

- Η συγκέντρωση των ολικών μετάλλων, περισσότερο για τον χαλκό και λιγότερο για τον μόλυβδο, αυξάνεται, όταν αυξάνεται η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων, όμως όχι γραμμικά, ενώ η συγκέντρωση του ψευδάργυρου παρουσιάζει αυξομειώσεις.

- Επιπλέον, όσον αφορά τον ψευδάργυρο, και για το ίζημα 17, η συγκέντρωσή του στο διαλυτό κλάσμα αλλά και στα αιωρούμενα, παραμένει χαμηλή έως μη ανιχνεύσιμη χωρίς να επηρεάζεται από την αύξηση της διατμητικής τάσης αλλά και από την αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων. Βέβαια, τα αποτελέσματα για τον ψευδάργυρο δίνονται σε mg/L και όχι σε µg/L όπως για τα άλλα δύο μέταλλα, διότι έχει μετρηθεί με την τεχνική της φλόγας.

3.8.6. Πειράματα για τη διερεύνηση της επίδρασης του φαινομένου της διάχυσης στη μεταφορά μετάλλων στην υπερκείμενη υδάτινη στήλη

Στην προκειμένη περίπτωση διερευνάται το φαινόμενο της διάχυσης των διαλυτών μετάλλων κατά την εφαρμογή αυξανόμενων ταχυτήτων ανάδευσης και προσδιορίζεται η εκλυόμενη συγκέντρωση των μετάλλων για στις εφαρμοζόμενες ταχύτητες ανάδευσης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δύο φάσεις. Στην πρώτη φάση (α) χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό και αυξάνεται η ταχύτητα από 0 μέχρι 1 cm/s. Η δεύτερη φάση ακολουθεί την πρώτη και λαμβάνει χώρα μετά την πρώτη χωρίς αλλαγή της υπερκείμενης στήλης και του ιζήματος, πάλι για τις ίδιες τιμές ταχύτητας. Επειδή ο όγκος του δείγματος που συλλέγεται είναι σχετικά μικρός, επιλέχθηκε να αναλυθούν τα διαλυτά μέταλλα διότι αυτά είναι κυρίως διαθέσιμα και αφομοιώσιμα από τους οργανισμούς. Κάθε μέτρηση των μετάλλων

επαναλήφθηκε τρεις φορές από τις οποίες προέκυψε ο μέσος όρος, η τυπική απόκλιση και η σχετική τυπική απόκλιση η οποία επιδιώκεται να είναι <5% ώστε να έχουν καλή επαναληψιμότητα οι μετρήσεις.

3.8.6.1. Συνθήκες πειράματος

Οι συνθήκες του πειράματος περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 3-103 Συνθήκες 4^ο πειράματος με συσκευή Microcosm

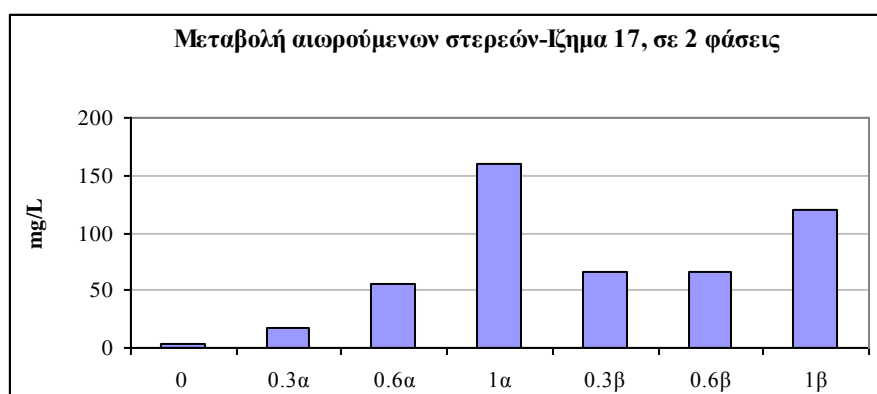
Ίζημα	Ίζημα θέσης 17 από λιμένα Πειραιά Ίζημα εμπλουτισμένο με μέταλλα
Υλικό πλήρωσης	- Οξυγονωμένο απιονισμένο νερό - τουλάχιστον 1 h διοχέτευση συνθετικού αέρα σε απιονισμένο νερό
Φάσεις	(α) ολοκληρώνεται η πρώτη σειρά ταχυτήτων χωρίς ανανέωση ιζήματος (β) μετά το τέλος της πρώτης φάσης και μετά από μία μέρα ξεκινά η δεύτερη φάση με αυξανόμενες ταχύτητες ανάδευσης
Διάρκεια ανάδευσης (h)	2
Τιμές ταχύτητας ανάδευσης (cm/s)	0,3-0,6-1,0
Παρατηρήσεις	-Μετά από κάθε ταχύτητα, παραλαβή μικρής ποσότητας υγρού (20-25 mL) (συμπλήρωση στον θάλαμο με την ποσότητα του νερού που απομακρύνθηκε) -Μη ανανέωση ιζήματος στο τέλος της κάθε ταχύτητας ανάδευσης
Αναλύσεις	- Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων - Διαλυτά μέταλλα στο διήθημα

3.8.6.2. Αποτελέσματα

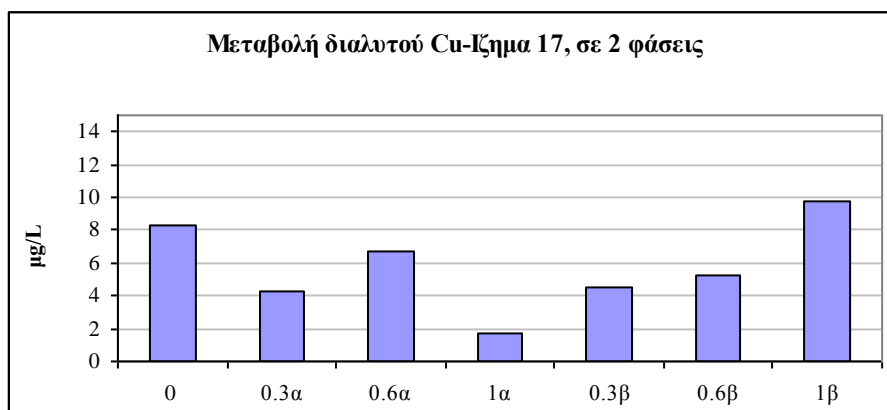
Στους παρακάτω πίνακες δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των διαλυτών μετάλλων από τα πειράματα που έγιναν σε δύο φάσεις με οξυγονωμένο νερό στο ίζημα από τη θέση 17 και στο εμπλουτισμένο με μέταλλα ίζημα. Η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα -0,3, 0,6, 1- διήρκεσε 2 h. Στα διαγράμματα 3-70 έως 3-72 γίνεται γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων για το ίζημα 17 ενώ στα διαγράμματα 3-73 έως 3-76 γίνεται γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων για το ίζημα που είναι εμπλουτισμένο με μέταλλα.

Πίνακας 3-104 Αποτελέσματα διαλυτών μετάλλων από πείραμα σε δύο φάσεις με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 17

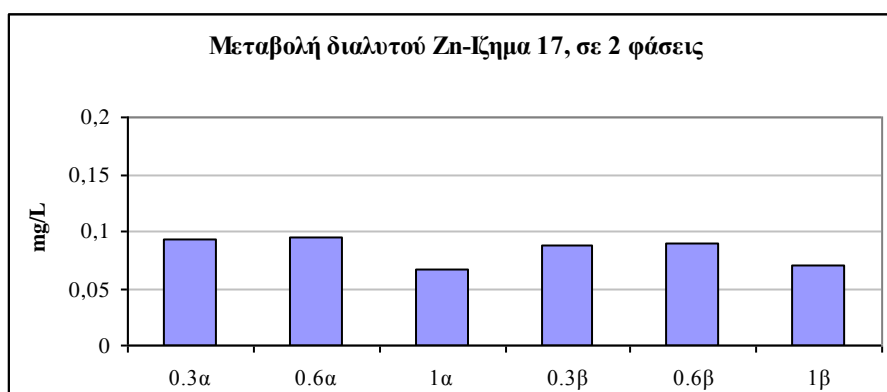
Ίζημα θέσης 17. Διαλυτά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό - Χρησιμοποιήθηκε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό και η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διήρκεσε 2 h –πείραμα σε 2 φάσεις				
u* (cm/s)	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (mg/L)
0	3,8	<0,4	8,3±0,3	<0,050
0,3a	17,2	<0,4	4,3±0,5	0,093±0,002
0,6a	55,6	<0,4	6,7±1,3	0,095±0,004
1a	159,3	<0,4	1,7±0,1	0,067±0,003
0,3b	65,4	<0,4	4,5±0,1	0,088±0,003
0,6b	66,7	<0,4	5,2±0,1	0,089±0,001
1b	120,0	<0,4	9,8±0,1	0,071±0,002



Διάγραμμα 3-70 Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό, για το ίζημα 17, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h- πείραμα σε 2 φάσεις



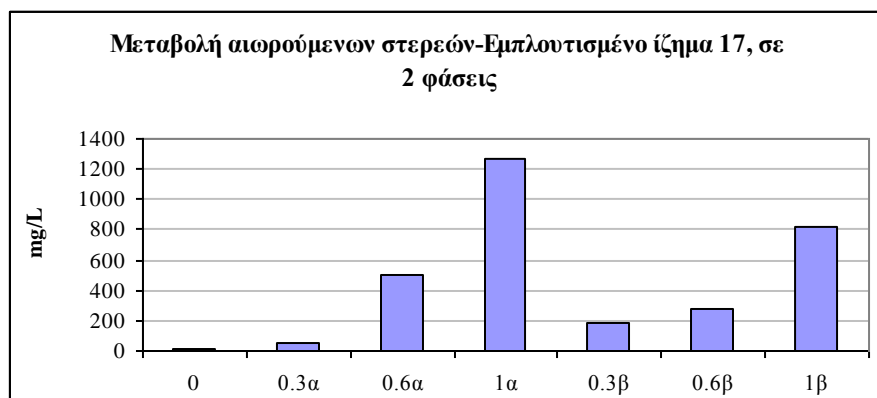
Διάγραμμα 3-71 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού χαλκού σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό, για το ίζημα 17, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h-πείραμα σε 2 φάσεις



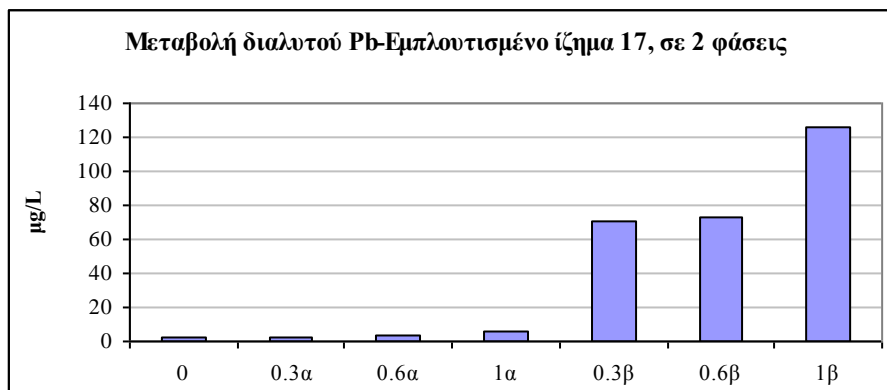
Διάγραμμα 3-72 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού ψευδάργυρου σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό, για το ίζημα 17, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h-πείραμα σε 2 φάσεις

Πίνακας 3-105 Αποτελέσματα διαλυτών μετάλλων από πείραμα σε δύο φάσεις με οξυγονωμένο απιονισμένο νερό- Ίζημα θέσης 17 εμπλουτισμένο με μέταλλα

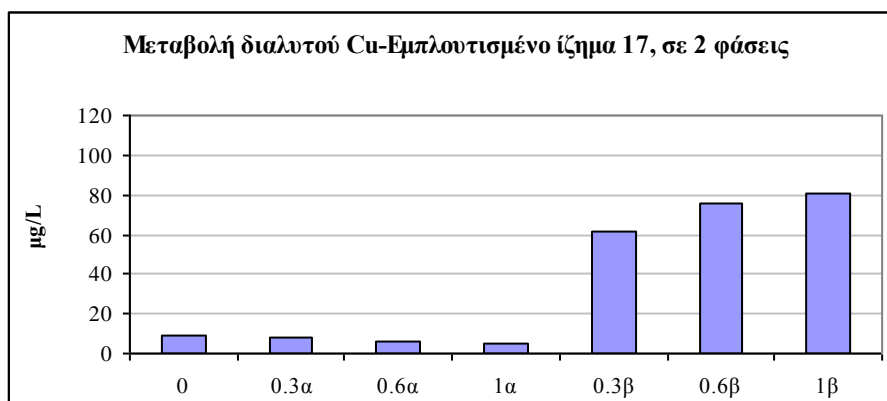
Ίζημα θέσης 17 εμπλουτισμένο με μέταλλα. Διαλυτά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό- Χρησιμοποιήθηκε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό και η ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διήρκησε 2 h – πείραμα σε 2 φάσεις				
u* (cm/s)	Αιωρούμενα στερεά mg/L	Pb μg/L	Cu μg/L	Zn mg/L
0	7,7	2,0±0,2	8,9±0,0	0,062±0,003
0,3a	51,9	2,6±0,1	7,6±0,0	0,068±0,002
0,6a	496,3	3,1±0,2	5,8±0,1	<0,050
1a	1263,9	5,8±0,3	4,6±0,0	<0,050
0,3b	185,7	71,0±0,4	61,3±3,4	0,247±0,002
0,6b	273,5	73,4±2,8	75,6±4,6	0,226±0,008
1b	813,6	125,6±3,5	81,1±5,5	0,264±0,001



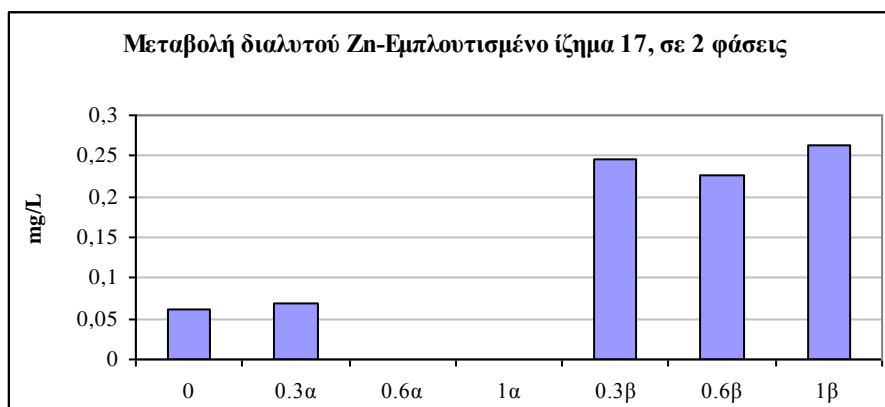
Διάγραμμα 3-73 Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό, για το εμπλουτισμένο ίζημα 17, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h- πείραμα σε 2 φάσεις



Διάγραμμα 3-74 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού μολύβδου σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό, για το ίζημα 17, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h-πείραμα σε 2 φάσεις



Διάγραμμα 3-75 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού χαλκού σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό, για το ίζημα 17, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h-πείραμα σε 2 φάσεις



Διάγραμμα 3-76 Γραφική απεικόνιση της εκλυόμενης συγκέντρωσης του διαλυτού ψευδάργυρου σε οξυγονωμένο απιονισμένο νερό, για το ίζημα 17, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Χρονική διάρκεια ανάδευσης σε κάθε βήμα 2 h-πείραμα σε 2 φάσεις

3.8.6.3. Συζήτηση

- Όπως και στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων που χρησιμοποιήθηκε το ίζημα από τη θέση 17, και σε αυτή την περίπτωση, δεν γίνεται έκλυση διαλυτού μολύβδου ούτε κατά την πρώτη ούτε κατά τη δεύτερη φάση, με μη ανιχνεύσιμες τιμές και στις δύο φάσεις. Η συγκέντρωση του χαλκού είναι χαμηλή. Στην πρώτη φάση δεν αυξάνεται με αύξηση της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης, όμως στη δεύτερη φάση η συγκέντρωσή του αυξάνεται αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση. Μάλιστα, υψηλή τιμή της συγκέντρωσης του χαλκού σημειώνεται κατά την παραμονή του ιζήματος στο θάλαμο, πριν την έναρξη του πειράματος, όπου αποδίδεται σε φαινόμενα διάχυσης που επιφέρουν τη μεταφορά διαλυτών μετάλλων στην υδάτινη στήλη. Όμως, επειδή οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι χαμηλές και παραπλήσιες μεταξύ τους, είναι δύσκολο να προκύψουν συμπεράσματα για το κατά πόσο η αύξηση της διατμητικής τάσης οδηγεί σε αύξηση των διαλυτών μετάλλων.

- Επειδή το ίζημα από τη θέση 17 δεν έχει υψηλό περιεχόμενο σε μέταλλα, γι αυτό, χρησιμοποιήθηκε το ίζημα 17 εμπλουτισμένο με μέταλλα. Τα μέταλλα που μας ενδιαφέρουν είναι κυρίως τα διαλυτά, καθώς αυτά είναι διαθέσιμα στους οργανισμούς. Στην περίπτωση του εμπλουτισμένου ιζήματος με μέταλλα, παρατηρείται ότι είναι πολύ υψηλότερες οι τιμές των διαλυτών μετάλλων στη δεύτερη φάση σε σχέση με της πρώτης. Αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης, κυρίως στην πρώτη φάση, οδηγεί σε μικρή αύξηση των συγκεντρώσεων των διαλυτών μετάλλων. Επομένως αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης, αλλά και οι οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν στην υπερκείμενη υδάτινη στήλη, όπως και για τα φυσικά ιζήματα, δεν οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση των διαλυτών μετάλλων, παρόλο που τα μέταλλα σε αυτή την περίπτωση θεωρούνται περισσότερο ευκίνητα. Σημαντική αύξηση των τιμών μετρήθηκε στην αρχή της δεύτερης φάσης. Από την αρχή της πρώτης φάσης έως την αρχή της δεύτερης μεσολάβησε χρονικό διάστημα 24 ωρών. Αυτό αποτελεί ικανό χρονικό διάστημα ώστε να γίνει σημαντική έκλυση μετάλλων λόγω διάχυσης.

3.8.7. Πειράματα διερεύνησης της ικανότητας εξουδετέρωσης οξέων του ιζήματος στην έκλυση μετάλλων στην υδάτινη στήλη

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων για την ίδια χαμηλή τιμή pH, εφαρμόζονται διαφορετικές τιμές διατημητικής τάσης, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση του pH της υδάτινης στήλης στην έκλυση μετάλλων σε διαφορετικές εφαρμοζόμενες διατημητικές τάσεις καθώς και η ικανότητα εξουδετέρωσης οξέων από το ίζημα που επαναιωρείται (Τζιούρα, 2010).

3.8.7.1. Συνθήκες πειράματος

Οι συνθήκες του πειράματος περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3-106 Συνθήκες 5^ο πειράματος με συσκευή Microcosm

Ίζημα	Θέσεις 17 και 24 από λιμένα Πειραιά
Υλικό πλήρωσης	- Απιονισμένο νερό σε τιμή pH: 2,50
Διάρκεια ανάδευσης	2 h 24 h για ταχύτητα ανάδευσης 1,0
Τιμές ταχύτητας ανάδευσης (cm/s)	0,6-1,0-1,4
Παρατηρήσεις	- Συλλογή ολόκληρου του όγκου της υπερ.υδατ.στήλης (~800mL) - Ανανέωση ιζήματος στο τέλος της κάθε ταχύτητας ανάδευσης
Αναλύσεις	- Συγκεντρώσεις ιόντων στο υπερκείμενο υγρό - Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων - Διαλυτά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό - Μέταλλα στα αιωρούμενα σωματίδια του υπερκείμενου υγρού - Ολικά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό

3.8.7.2. Αποτελέσματα

Στους παρακάτω πίνακες δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των ιόντων και των διαλυτών μετάλλων κατά τα πειράματα με απιονισμένο νερό αρχικής τιμής pH: 2,5, στα ιζήματα από τις θέσεις 17 και 24.

Πίνακας 3-107 Συγκεντρώσεις ιόντων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό με τιμή pH:2,5, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση- Τζημα θέσης 17

Τζημα θέσης 17. Συγκεντρώσεις ιόντων στο υπερκείμενο υγρό - Χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό σε τιμή pH: 2,5 και ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διάρκειας 2 h (& 24 h για 1 cm/s)									
u* (cm/s)	pH _{τελ}	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Αλκαλικότητα (mg/L CaCO ₃)	NO ₃ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	F (mg/L)	PO ₄ ⁻³ (μg/L)
0,6	6,33	2,46	21	594	44	6,6	90	0,3	0,9
1	6,03	2,43	41	654	20	4,8	94	0,2	0,2
1,4	6,48	2,16	115	569	48	5,3	70	0,3	0,9
1 (24 h ανάδευσης)	7,62	2,93	20	821	76	4,0	122	0,5	0,1

Πίνακας 3-108 Συγκεντρώσεις διαλυτών μετάλλων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό με τιμή pH:2,5, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση- Τζημα θέσης 17

Τζημα θέσης 17. Διαλυτά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό - Χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό σε τιμή pH: 2,5 και ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διάρκειας 2 h (& 24 h για 1 cm/s)							
u* (cm/s)	pH _{τελ}	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (mg/L)	Cd (μg/L)	Ni (μg/L)
0,6	6,33	21	<0,4	6,7	<0,015	0,1	12,4
1	6,03	41	0,7	0,9	<0,015	0,2	27,2
1,4	6,48	115	<0,4	1,5	<0,015	0,1	11,0
1 (24 h ανάδευσης)	7,62	20	<0,4	4,0	0,112	0,1	8,4

Πίνακας 3-109 Συγκεντρώσεις ιόντων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό με τιμή pH:2,5, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση- Ίζημα θέσης 24

Ίζημα θέσης 24. Συγκεντρώσεις ιόντων στο υπερκείμενο υγρό - Χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό σε τιμή pH: 2,5 και ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διάρκειας 2 h (& 24 h για 1 cm/s)									
u* (cm/s)	pH _{τελ}	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Cl- (mg/L)	Άλκαλι-κότητα (mg/L CaCO ₃)	NO ₃ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	F (mg/L)	PO ₄ ⁻³ (μg/L)
0,6	6,51	1,85	23	493	40	4,8	53	0,2	0,0
1	6,58	2,6	30	811	36	5,3	78	0,5	0,3
1,4	6,95	2,05	73	458	60	4,4	82	0,3	0,2
1 (24 h ανάδευσης)	7,71	2,59	18	680	80	5,3	120	0,4	0,0

Πίνακας 3-110 Συγκεντρώσεις διαλυτών μετάλλων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό με τιμή pH:2,5, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση- Ίζημα θέσης 24

Ίζημα θέσης 24. Διαλυτά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό - Χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό σε τιμή pH: 2,5 και ανάδευση σε κάθε ταχύτητα διάρκειας 2 h (& 24 h για 1 cm/s)							
u* (cm/s)	pH _{τελ}	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (mg/L)	Cd (μg/L)	Ni (μg/L)
0,6	6,51	23	<0,4	3,15	0,026	<0,06	12,1
1	6,58	30	<0,4	0,52	0,035	<0,06	18,9
1,4	6,95	73	<0,4	0,94	<0,015	<0,06	11,0
1 (24 h ανάδευσης)	7,71	18	<0,4	3,76	<0,015	<0,06	13,4

3.8.7.3. Συζήτηση

- Λαμβάνοντας υπόψη την αρκετά χαμηλή αρχική τιμή pH της υπερκείμενης υδάτινης στήλης (pH:2,5), διαπιστώνεται ότι είναι σημαντική η εξουδετέρωση που επέρχεται από τα συστατικά του ιζήματος κατά την επαναιώρησή του, στην οξυγισμένη υπερκείμενη στήλη.

Πιο αναλυτικά, η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών αυξάνεται καθώς αυξάνεται η εφαρμοζόμενη διατμητική τάση στον πυθμένα. Όταν όμως αυξηθεί ο χρόνος ανάδευσης από

2 h σε 24 h, τότε η συγκέντρωσή τους μειώνεται σημαντικά, πιθανόν λόγω σχηματισμού συσσωματωμάτων τα οποία καθιζάνουν και απομακρύνονται από την υδάτινη στήλη, όπως έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενα πειράματα.

- Στην περίπτωση των διαλυτών μετάλλων, ακόμα και το κάδμιο που είναι πολύ πιο ασταθές σε σχέση με τον ψευδάργυρο ή τον μόλυβδο και η διαλυτότητά του επηρεάζεται ισχυρά από το pH (Pickering, 1986), και για τα δύο ιζήματα, οι τιμές του καδμίου, του ψευδαργύρου και του μολύβδου παραμένουν χαμηλές έως μη ανιχνεύσιμες. Παρότι εξετάζεται η επίδραση της διάβρωσης σε αυξανόμενες τιμές διατημητικής τάσης για την ίδια αρχική τιμή pH (2.5), εντούτοις δεν επέρχεται ανάλογη αύξηση στη συγκέντρωση των διαλυτών μετάλλων της υπερκείμενης υδάτινης στήλης. Κυρίως για το ίζημα 17, οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης διαλυτών μετάλλων απαντώνται όταν γίνεται ανάδευση με ταχύτητα 1 cm/s. Όμως σε αυτή την ταχύτητα, για το ίζημα 17, παρατηρείται και η μικρότερη εξουδετέρωση του pH. Κυρίως για το ίζημα 17, σε αυτή την ταχύτητα μετράται η χαμηλότερη συγκέντρωση αλκαλικότητας, μία παράμετρος που συμβάλει σημαντικά στην εξουδετέρωση μεταβολών του pH. Επομένως πιθανόν λόγω χαμηλής συγκέντρωσης αλκαλικότητας, που επιφέρει μειωμένη ικανότητα εξουδετέρωσης στο ίζημα της χαμηλής τιμής του pH, να προκαλείται μεγαλύτερη έκλυση των μετάλλων στην υδάτινη στήλη για τη συγκεκριμένη εφαρμοζόμενη διατημητική τάση.

- Όσον αφορά τον διαλυτό μόλυβδο, ήταν μη ανιχνεύσιμος στην υδάτινη στήλη. Η διαλυτότητα των ενώσεων του μολύβδου στο νερό, εξαρτάται από το pH και από άλλους παράγοντες. Όμως η παρουσία ιόντων π.χ. θεικών ιόντων ή και ανθρακικών, μειώνει τη συγκέντρωση του μολύβδου λόγω σχηματισμού θεικού μολύβδου (ακόμα και για τιμές pH < 5,4) (USPHS, 2007).

- Επιπλέον, όπως έχει αναφερθεί στο θεωρητικό μέρος, και τα χλωριόντα στην υδάτινη στήλη συμβάλλουν στην κινητικότητα και μεταφορά μετάλλων από το ίζημα προς την υδάτινη στήλη. Οι υψηλότερες τιμές χλωριόντων μετρήθηκαν για ανάδευση με ταχύτητα 1 cm/s, για 2 και 24 ώρες ανάδευση. Παρόλα αυτά, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων μετρήθηκαν όταν η ανάδευση διήρκεσε 2 ώρες - $pH_{\text{τελ.}}:6,03$ (ίζημα 17), $pH_{\text{τελ.}}:6,58$ (ίζημα 24)-, και όχι όταν διήρκεσε 24 ώρες - $pH_{\text{τελ.}}:7,62$ (ίζημα 17), $pH_{\text{τελ.}}:7,71$ (ίζημα 24).

Συνεπώς, φαίνεται ότι η τελική τιμή του pH ($pH_{\text{τελ.}}$) στην υδάτινη στήλη καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την έκλυση των διαλυτών μετάλλων στην υδάτινη στήλη.

3.8.8. Σειρά πειραμάτων διερεύνησης επίδρασης του pH στην έκλυση μετάλλων στην υδάτινη στήλη

3.8.8.1. Συνθήκες πειράματος

Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος.

Πίνακας 3-111 Συνθήκες 6^{ου} πειράματος με συσκευή Microcosm

Ίζημα	Θέσεις 17 και 24 από λιμένα Πειραιά
Υλικό πλήρωσης	- Απιονισμένο νερό σε τιμή pH: 2,5, 3,0, 3,5 ή 4,0, 5,0, περίπου 5,5, 8,5
Διάρκεια ανάδευσης (h)	2
Ταχύτητας ανάδευσης (cm/s)	1,0
Παρατηρήσεις	- Συλλογή ολόκληρου του όγκου της υπερ.υδατ.στήλης (~800mL) - Ανανέωση ιζήματος στο τέλος της κάθε ταχύτητας ανάδευσης
Αναλύσεις	- Συγκεντρώσεις ιόντων στο υπερκείμενο υγρό - Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων - Διαλυτά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό - Μέταλλα στα αιωρούμενα σωματίδια του υπερκείμενου υγρού - Ολικά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό

3.8.8.2. Αποτελέσματα

Στους παρακάτω πίνακες δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των ιόντων, των διαλυτών και ολικών μετάλλων στην υδάτινη στήλη κατά τα πειράματα με απιονισμένο νερό με διαφορετικές αρχικές τιμές pH της υπερκείμενης υδάτινης στήλης, στα ιζήματα από τις θέσεις 17 και 24. Στα διαγράμματα 3-77 έως 3-79 γίνεται γραφική απεικόνιση, για το ίζημα από το σημείο 17, των μεταβολών της αρχικής τιμής του pH και των διαλυτών συγκεντρώσεων των μετάλλων με την τελική τιμή pH που αποκτά η υπερκείμενη στήλη, και στα διαγράμματα 3-80 έως 3-82, για το ίζημα από τη θέση 24.

Πίνακας 3-112 Συγκεντρώσεις ιόντων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό σε διάφορες τιμές pH, με εφαρμοζόμενη διατμητική τάση 1 cm/s- Ίζημα θέσης 17

Ίζημα θέσης 17. Συγκεντρώσεις ιόντων στο υπερκείμενο υγρό - Εφαρμόστηκε απιονισμένο νερό σε διαφορετικές τιμές pH και ανάδευση σε ταχύτητα 1 cm/s, διάρκειας 2 h

pH _{αρχ}	pH _{τελ}	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Αλκαλι- κότητα (mg/L CaCO ₃)	NO ₃ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	F (mg/L)	PO ₄ ⁻³ (μg/L)
2,50	6,03	2,43	41	654	20	4,8	94	0,2	0,2
3,00	7,4	2,45	53	584	56	4,4	88	0,3	0,4
3,50	8,15	1,82	40	418	36	5,7	80	0,2	0,1
5,71	8,73	1,59	36	408	32	4,8	72	0,2	0,2
8,50	8,47	1,99	33	529	44	3,5	80	0,3	0,1

Πίνακας 3-113 Συγκεντρώσεις ιόντων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό σε διάφορες τιμές pH, με εφαρμοζόμενη διατμητική τάση 1 cm/s - Ίζημα θέσης 24

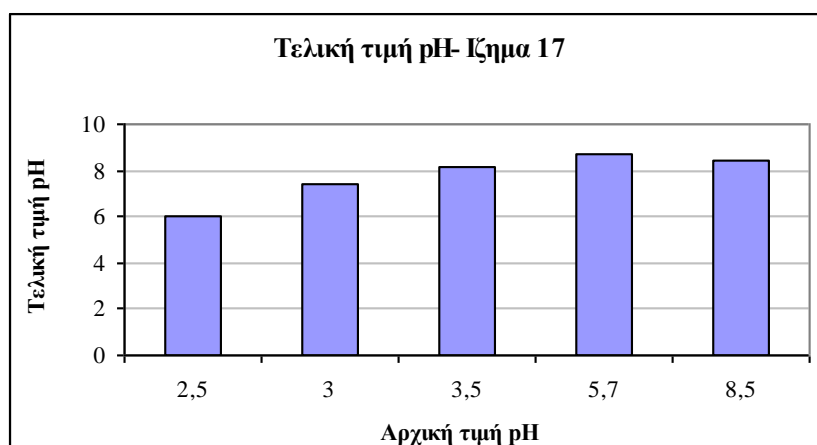
Ίζημα θέσης 24. Συγκεντρώσεις ιόντων στο υπερκείμενο υγρό - Εφαρμόστηκε απιονισμένο νερό σε διαφορετικές τιμές pH και ανάδευση σε ταχύτητα 1 cm/s, διάρκειας 2 h

pH _{αρχ}	pH _{τελ}	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Αλκαλι- κότητα (mg/L CaCO ₃)	NO ₃ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	F (mg/L)	PO ₄ ⁻³ (μg/L)
2,5	6,58	2,60	30	811	36	5,3	78	0,5	0,31
3,04	7,86	1,96	22	569	44	4,4	70	0,3	<0,02
4,04	8,29	3,91	31	1238	40	4,4	108	0,6	<0,02
4,06	8,68	1,84	20	544	24	6,2	58	0,2	0,22
5,06	8,78	2,10	27	690	28	4,8	59	0,4	0,13
5,71	8,52	2,83	36	846	36	4,8	44	0,3	0,12
8,50	8,62	1,92	22	519	32	5,3	57	0,2	0,04

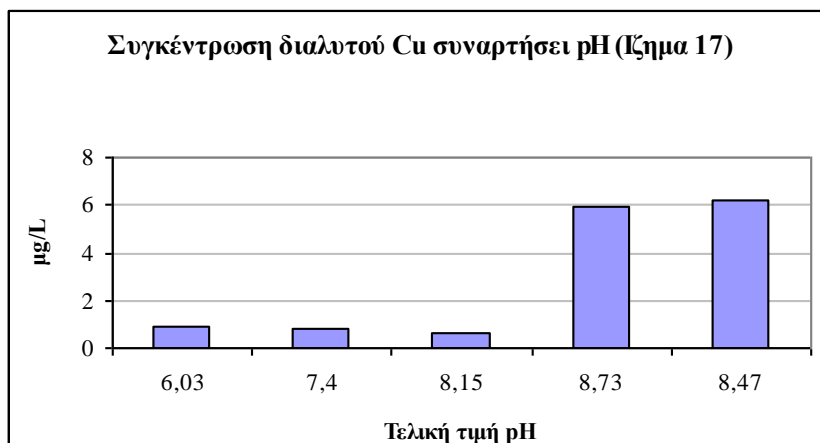
Πίνακας 3-114 Συγκεντρώσεις διαλυτών μετάλλων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό σε διάφορες τιμές pH, με εφαρμοζόμενη διατηρητική τάση 1 cm/s - Ίζημα θέσης 17

Ίζημα θέσης 17. Διαλυτά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό - Εφαρμόστηκε απιονισμένο νερό σε διαφορετικές τιμές pH και ανάδευση σε ταχύτητα 1 cm/s, διάρκειας 2 h

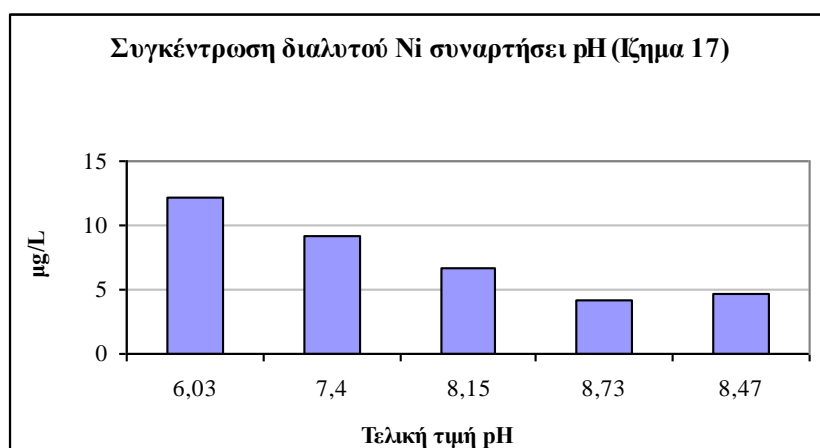
pH _{αρχ}	pH _{τελ}	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (mg/L)	Cd (μg/L)	Ni (μg/L)
2,5	6,03	41	0,7	0,9	<0,015	0,18	12,1
3,00	7,4	53	<0,4	0,8	<0,015	0,11	9,1
3,5	8,15	40	<0,4	0,6	<0,015	<0,06	6,7
5,71	8,73	36	<0,4	5,9	<0,015	<0,06	4,1
8,50	8,47	33	<0,4	6,2	<0,015	<0,06	4,6



Διάγραμμα 3-77 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της τιμής του pH συναρτήσει της αρχικής τιμής του - Ίζημα θέσης 17



Διάγραμμα 3-78 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυτού χαλκού συναρτήσει της τελικής τιμής του pH- ΐζημα θέσης 17

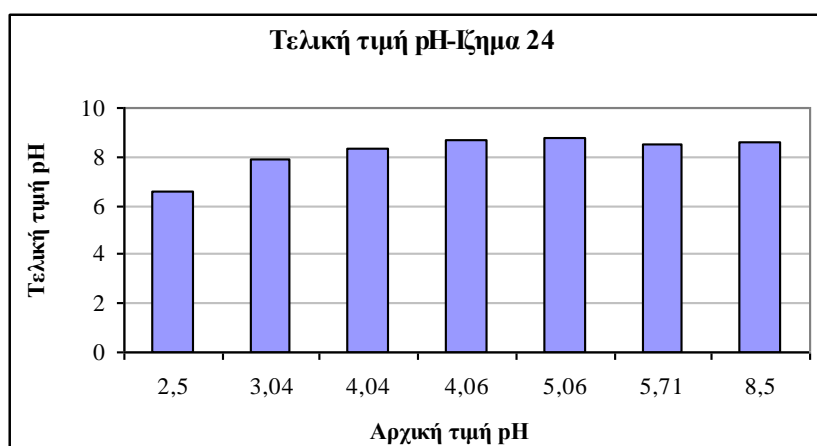


Διάγραμμα 3-79 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυτού νικελίου συναρτήσει της τελικής τιμής του pH - ΐζημα θέσης 17

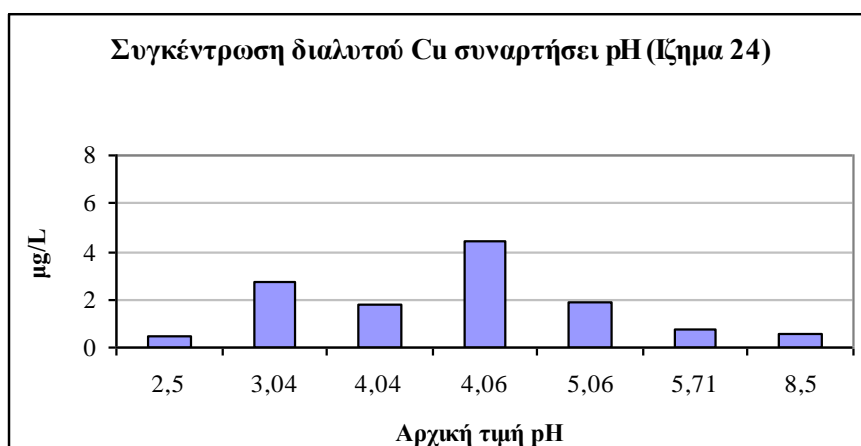
Πίνακας 3-115 Συγκεντρώσεις διαλυτών μετάλλων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό σε διάφορες τιμές pH, με εφαρμοζόμενη διατμητική τάση 1 cm/s - Ίζημα θέσης 24

Ίζημα θέσης 24. Διαλυτά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό - Εφαρμόστηκε απιονισμένο νερό σε διαφορετικές τιμές pH και ανάδευση σε ταχύτητα 1 cm/s, διάρκειας 2 h

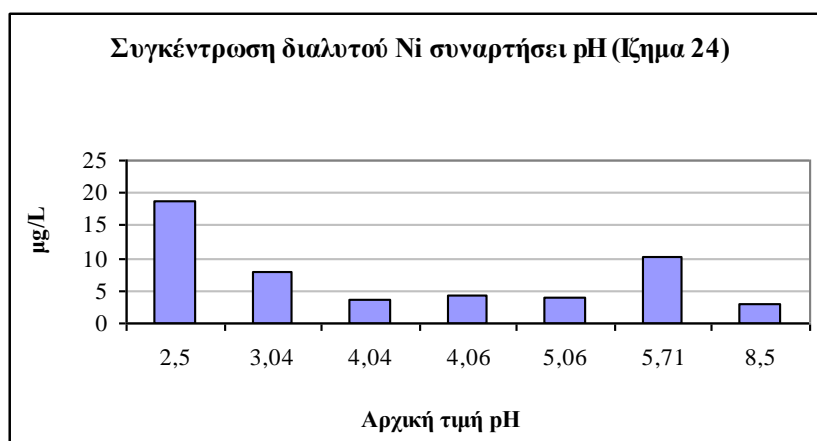
$pH_{αρχ}$	$pH_{τελ}$	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (mg/L)	Cd (μg/L)	Ni (μg/L)
2,5	6,58	30	<0,4	0,5	0,035	<0,06	18,9
3,04	7,86	22	<0,4	2,7	<0,015	<0,06	7,9
4,04	8,29	31	<0,4	1,8	<0,015	<0,06	3,6
4,06	8,68	20	<0,4	4,4	<0,015	<0,06	4,4
5,06	8,78	27	<0,4	1,9	<0,015	<0,06	4,1
5,71	8,52	36	<0,4	0,8	<0,015	<0,06	10,3
8,50	8,62	22	<0,4	0,6	<0,015	<0,06	3,0



Διάγραμμα 3-80 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της τιμής του pH συναρτήσει της αρχικής τιμής του - Ίζημα θέσης 24



Διάγραμμα 3-81 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυτού χαλκού συναρτήσει της αρχικής τιμής του pH - Ίζημα θέσης 24



Διάγραμμα 3-82 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλυτού νικελίου συναρτήσει της αρχικής τιμής του pH - Ίζημα θέσης 24

Πίνακας 3-116 Συγκεντρώσεις ολικών μετάλλων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό σε διάφορες τιμές pH, με εφαρμοζόμενη διατμητική τάση 1 cm/s - Ίζημα θέσης 17

Ίζημα θέσης 17. Ολικά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό - Εφαρμόστηκε απιονισμένο νερό σε διαφορετικές τιμές pH και ανάδευση σε ταχύτητα 1 cm/s, διάρκειας 2 h

pH _{αρχ}	pH _{τελ}	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (mg/L)	Cd (μg/L)	Ni (μg/L)
2,5	6,03	41	19,6	22,9	0,091	0,42	54,6
3,00	7,4	53	46,5	3,8	<0,015	4,54	30,0
3,5	8,15	40	37,5	2,1	<0,015	1,28	20,7
5,71	8,73	36	35,4	141,2	<0,015	0,65	16,6
8,50	8,47	33	14,9	114,3	<0,015	1,00	16,8

Πίνακας 3-117 Συγκεντρώσεις ολικών μετάλλων κατά τη δοκιμή με απιονισμένο νερό σε διάφορες τιμές pH, με εφαρμοζόμενη διατμητική τάση 1 cm/s-Ίζημα θέσης 24

Ίζημα θέσης 24. Ολικά μέταλλα στο υπερκείμενο υγρό - Εφαρμόστηκε απιονισμένο νερό σε διαφορετικές τιμές pH και ανάδευση σε ταχύτητα 1 cm/s, διάρκειας 2 h

pH _{αρχ}	pH _{τελ}	Αιωρούμενα στερεά (mg/L)	Pb (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (mg/L)	Cd (μg/L)	Ni (μg/L)
2,5	6,58	30	11,5	4,4	0,055	1,18	26,4
3,04	7,86	22	3,0	39,3	<0,015	2,00	13,9
4,04	8,29	31	9,0	489,0	0,023	0,53	19,3
4,06	8,68	20	7,9	357,4	<0,015	0,26	14,5
5,06	8,78	27	5,9	784,5	<0,015	0,24	16,2
5,71	8,52	36	17,2	3,7	0,024	0,23	30,9
8,50	8,62	22	11,7	4,4	0,058	0,40	19,1

3.8.8.3. Συζήτηση

- Και σε αυτή τη σειρά δοκιμών, φαίνεται ότι η τελική τιμή του pH στην υδάτινη στήλη καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την έκλυση των διαλυτών μετάλλων. Εκτός από την περίπτωση που η αρχική τιμή του pH ήταν 2,5 με αντίστοιχη τελική τιμή 6,03, σε όλες τις άλλες περιπτώσεις η τελική τιμή του pH είναι μεγαλύτερη από 7,4. Όσο αυξάνεται η τελική τιμή pH στην υδάτινη στήλη, τόσο μειώνεται και η εκλυόμενη ποσότητα των μετάλλων στην υδάτινη στήλη, κυρίως για το νικέλιο, εκτός από τον χαλκό. Η συγκέντρωση των διαλυτών μετάλλων του μολύβδου, του ψευδαργύρου και του καδμίου είναι μη ανιχνεύσιμες. Επομένως, με εξαίρεση τον χαλκό, για τα υπόλοιπα μέταλλα η υψηλότερη συγκέντρωση διαλυτών μετάλλων παρατηρήθηκε για αρχική τιμή pH 2,5. Αν και σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση του διαλυτού χαλκού είναι χαμηλή, εντούτοις όταν το τελικό pH είναι σημαντικά μεγαλύτερο από 8, παρουσιάζει αύξηση στην εκλυόμενη συγκέντρωσή του, κάτι όμως που παρατηρήθηκε μόνο για το ίζημα 17, και όχι για το ίζημα 24.

- Όσον αφορά τον διαλυτό μόλυβδο, η συγκέντρωσή του μειώνεται από την παρουσία ιόντων π.χ. θεικών και ανθρακικών λόγω σχηματισμού ενώσεων που καθιζάνουν και απομακρύνουν τον μόλυβδο από την υδάτινη στήλη. Επιπλέον όσο αυξάνεται το pH, αυξάνεται και η προσρόφηση του μολύβδου στο οργανικό υλικό, στην άργιλο, η ρόφησή του σε υδρο-οξειδία του σιδήρου και σε οξειδία του μαγγανίου, οπότε προκαλείται η συγκαταβύθισή του και η μείωση της συγκέντρωσής του ως διαλυτός (USPHS, 2007).

- Σε χαμηλές τιμές pH, οι αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες του οργανικού υλικού, των αργιλικών σωματιδίων και των οξειδίων του σιδήρου μειώνονται (van den Berg and Loch, 2000), ενώ, όταν αυξάνεται το pH και γίνεται αλκαλικό, αυξάνονται οι αρνητικά φορτισμένες θέσεις στην επιφάνεια του χώματος οπότε ενεργοποιούνται θέσεις για την προσρόφηση των μετάλλων με αποτέλεσμα να μειώνεται η ποσότητά τους στο διάλυμα (USPHS, 2005).

- Η συγκέντρωση των ολικών μετάλλων στην υπερκείμενη υδάτινη στήλη δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την αρχική και τελική τιμή του pH, εκτός από την περίπτωση του χαλκού, αλλά με τέτοιο τρόπο που δεν μπορεί να διεξαχθεί κάποιο συμπέρασμα. Ίσως θα μπορούσε να διαφανεί ότι οι αλκαλικές συνθήκες στην υπερκείμενη φάση προκαλούν την αύξηση της ολικής του συγκέντρωσης, όμως τα αποτελέσματα των μετρήσεων δεν επαναλαμβάνονται με ευκρίνεια προς αυτή την κατεύθυνση.

Συνεπώς, από τα ευρήματα των προηγούμενων δοκιμών, φαίνεται ότι η συγκέντρωση των ολικών μετάλλων επηρεάζεται περισσότερο από τη συγκέντρωση και το είδος των αιωρούμενων σωματιδίων και λιγότερο από το pH. Έτσι, όσο αυξάνει η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην υδάτινη στήλη, αυξάνει και η συγκέντρωση των ολικών μετάλλων.

3.8.9. Γενικά συμπεράσματα από πειράματα με συσκευή Microcosm

- Κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων εφαρμόζοντας οξυγονωμένη και αποξυγονωμένη υπερκείμενη υδάτινη στήλη παρατηρούνται μικρές διαφορές στις συγκεντρώσεις των διαλυτών μετάλλων μεταξύ των δύο περιπτώσεων, κάτι που δείχνει ότι η μεταφορά μετάλλων στην υδάτινη στήλη για τα συγκεκριμένα ιζήματα, δεν οφείλεται τόσο πολύ σε μεταβολές, μικρής διάρκειας, του δυναμικού οξειδοαναγωγής της υπερκείμενης υδάτινης στήλης ούτε σε διεργασίες οξείδωσης του ιζήματος, αλλά πιθανόν σε άλλους μηχανισμούς (π.χ. στη διάχυση).
- Επιπλέον, από τις υπόλοιπες σειρές πειραμάτων, ακόμα και όταν χρησιμοποιήθηκε ίζημα εμπλουτισμένο με μέταλλα, δεν παρατηρήθηκε αύξηση στη συγκέντρωση των διαλυτών μετάλλων στην υπερκείμενη στήλη καθώς αυξανόταν η διατμητική τάση που εφαρμόζεται στον πυθμένα στην πρώτη φάση των πειραμάτων. Στη 2^η φάση παρατηρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις για τον διαλυτό μόλυβδο, χαλκό και ψευδάργυρο, αλλά κυρίως στην περίπτωση του εμπλουτισμένου ιζήματος.
- Στη σειρά πειραμάτων όπου εξετάζεται η επίδραση του pH, φαίνεται ότι η ρυθμιστική ικανότητα των ιζημάτων και η τελική τιμή του pH στην υδάτινη στήλη, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την έκλυση των διαλυτών μετάλλων από το ίζημα ή από τα αιωρούμενα στερεά προς την υδάτινη στήλη.
- Συνεπώς, σε σχέση με την ενέργεια επαναιώρησης που εφαρμόζεται, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ιζήματος αποτελούν εξίσου ή πολύ πιο σημαντικό παράγοντα από την ταχύτητα επαναιώρησης, στην έκλυση μετάλλου στην υδάτινη στήλη.
- Όσον αφορά τις δοκιμές διάβρωσης, η κρίσιμη διατμητική τάση εξαρτάται κυρίως από τη συμπίεση που έχει υποστεί το ίζημα, οπότε συσχετίζεται με την πυκνότητα, το ποσοστό υγρασίας και το πορώδες των ιζημάτων, και η σταθερά (M_p) εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ιζήματος. Παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα ενός ιζήματος, τόσο υψηλότερη είναι η τιμή του τ_c . Επιπλέον, όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το ίζημα, τόσο μεγαλύτερος ο ρυθμός διάβρωσης με υψηλότερη τιμή σταθερά M_p . Όταν ασκηθεί σε ένα ίζημα τάση μεγαλύτερη της κρίσιμης διατμητικής, αρχίζουν πρώτα να σπώνονται τα περισσότερα λεπτόκοκκα σωματίδια του ιζήματος.
- Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το θαλασινό νερό οδηγούσε σε περισσότερο σταθερές τιμές κρίσιμης διατμητικής τάσης διάβρωσης (τ_c) και σταθεράς Παρθενιάδη (M_p) για τα διαφορετικά χρονικά βήματα.
- Αναφορικά με τις δοκιμές εναπόθεσης, παρατηρήθηκε ότι τόσο η ταχύτητα καθίζησης (w), όσο και η κρίσιμη διατμητική τάση (τ_c), είναι καθοριστικές για τη συμπεριφορά καθίζησης ενός ιζήματος. Ένα ίζημα με υψηλή w , εάν έχει πολύ χαμηλή τ_c χρειάζεται συνθήκες σχεδόν ηρεμίας για να εναποτεθεί με υψηλό ρυθμό. Από την άλλη, ένα ίζημα με υψηλή τιμή τ_c και χαμηλή w , εναποτίθεται ακόμη και σε συνθήκες ήπιας αναταραχής, με αργό ρυθμό εναπόθεσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗ ΛΗΨΗ ΑΠΟΦΑΣΗΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΒΥΘΟΚΟΡΗΜΑΤΩΝ

Η συντήρηση και η εκβάθυνση των λιμένων καθιστά αναγκαία την εκσκαφή των ιζημάτων και την κατάλληλη διαχείριση των βυθοκορημάτων. Στην Ελλάδα απουσιάζει η νομοθεσία που αφορά τον χαρακτηρισμό και τη διάθεση των υλικών εκσκαφής. Υπάρχουν αρκετές εναλλακτικές για τη διαχείριση και τη διάθεση των βυθοκορημάτων και η επιλογή τους εξαρτάται από το επίπεδο ρύπανσης και την τοξικότητα των ιζημάτων. Έχουν δημοσιευθεί από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) αρκετά εγχειρίδια που αναφέρονται σε τεχνικές οδηγίες για την περιβαλλοντική βυθοκόρηση ρυπασμένων ιζημάτων (USEPA, 2008), σε τεχνικές οδηγίες για να προσδιοριστεί η καταλληλότητα του βυθοκορήματος για διάθεσή του στον ωκεανό μέσα από χημικές, φυσικές και βιολογικές εκτιμήσεις (USEPA, 1991), καθώς και ένα έγγραφο που παρέχει καθοδήγηση για την αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών (USEPA, 2005a). Σε αυτή την ενότητα αναπτύσσεται μια μεθοδολογία για την κατάστρωση διαγράμματος λήψης απόφασης ώστε να προσδιοριστεί ο κατάλληλος τρόπος διαχείρισης βυθοκορημάτων, βάσει δοκιμών χαρακτηρισμού των ιζημάτων. Η μεθοδολογία στηρίζεται σε προηγούμενες εργασίες (Pantazidou et al., 2009, Katsiri et al., 2009) και επικεντρώνεται κυρίως σε αναλύσεις μετάλλων που αποτέλεσαν το αντικείμενο μελέτης στην παρούσα διατριβή. Με τις δοκιμές χαρακτηρισμού 1 έως 5, επιδιώκεται ο προσδιορισμός:

Δοκιμή 1. Της συγκέντρωσης ολικών μετάλλων στο ίζημα.

Δοκιμή 2α. Της συγκέντρωσης των μετάλλων στο νερό των πόρων.

Δοκιμή 2β. Της τοξικότητας στο νερό των πόρων.

Δοκιμή 3α. Της συγκέντρωσης μετάλλων σε έκπλυμα απιονισμένου νερού (EN 12457/1).

Δοκιμή 3β. Της τοξικότητας στο έκπλυμα απιονισμένου νερού.

Δοκιμή 4. Των θειούχων και των μετάλλων που είναι δεσμευμένα σε αυτά, κατά τη δοκιμή εκτίμησης τοξικότητας AVS-SEM.

Δοκιμή 5. Των συγκεντρώσεων των μετάλλων που είναι δεσμευμένα σε διάφορες γεωχημικές φάσεις εφαρμόζοντας τη διαδικασία κλασματοποίησης με διαδοχικές εκχυλίσεις (SEP). Τα πέντε προσδιοριζόμενα κλάσματα των μετάλλων είναι: τα ανταλλάξιμα μέταλλα, τα μέταλλα δεσμευμένα σε ανθρακικά, τα μέταλλα δεσμευμένα σε οξείδια μαγγανίου και σιδήρου καθώς και τα μέταλλα δεσμευμένα σε οργανικό υλικό. Το άθροισμα των συγκεντρώσεων του μετάλλου στα

πέντε προσδιοριζόμενα κλάσματα με τη μέθοδο διαδοχικών εκχυλίσεων θεωρείται ότι είναι η δυνητικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων στο ιζήμα και αναφέρεται στο σχήμα 4-1 ως εκχυλίσιμο.

Οι εναλλακτικές τεχνικές διαχείρισης που περιλαμβάνονται στο διάγραμμα λήψης απόφασης είναι:

- α) η απευθείας απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον,
- β) η επαναχρησιμοποίηση των βυθοκορημάτων,
- γ) η εναπόθεση σε δεξαμενές κατακράτησης ιζημάτων,
- δ) η απόρριψη σε χώρο ταφής αδρανών αποβλήτων,
- ε) η απόρριψη σε χώρο ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων,
- στ) η απόρριψη σε χώρο ταφής επικίνδυνων αποβλήτων.

Η επαναχρησιμοποίηση των βυθοκορημάτων π.χ. για την κατασκευή οδοστρώματος, για την παραγωγή δομικών υλικών, για τη δημιουργία νησίδων και κυματοθραυστών, για την αποκατάσταση διαβρωμένων ακτών κ.α., θα μπορούσε να αποτελέσει εναλλακτική για καθαρά ιζήματα, όταν τα ιζήματα δεν μπορούν να απορριφθούν στο θαλάσσιο περιβάλλον, αλλά και σε εκείνες τις περιπτώσεις που δεν είναι ξεκάθαρος ο χαρακτηρισμός τους, όπως για παράδειγμα όταν προκύπτουν τιμές ανάμεσα στα επιθυμητά όρια και στα όρια παρέμβασης. Σε αυτές τις περιπτώσεις, θα μπορούσε να γίνει κλασματοποίηση των μετάλλων ώστε να εκτιμηθεί κατά πόσο τα μέταλλα είναι δεσμευμένα στις γεωχημικές φάσεις του ιζήματος, και εν δυνάμει διαθέσιμα. Η εναλλακτική της επαναχρησιμοποίησης θα μπορούσε να ήταν βιώσιμη εφόσον θα υπάρχει το ανάλογο ενδιαφέρον ή όταν δεν είναι επιθυμητή η διάθεση στη θάλασσα.

4.1. Εννοιακό μοντέλο λήψης απόφασης

Το εννοιακό μοντέλο λήψης απόφασης και διαχείρισης των βυθοκορημάτων αποτελείται από 2 βαθμίδες και απεικονίζεται στο σχήμα 4-1. Η κατάσταση ενός εννοιακού μοντέλου βοηθά στην οργάνωση και στη συγκέντρωση των δεδομένων που θα πρέπει να εκτιμηθούν (Κατσίρη, 2005).

Στην 1^η βαθμίδα, εξετάζεται η υιοθέτηση της απόρριψης στο θαλάσσιο περιβάλλον, με εναλλακτική την επαναχρησιμοποίηση του βυθοκορήματος, εφόσον κρίνεται εφικτό, ενώ στη 2^η βαθμίδα, εξετάζεται η επιλογή της εναπόθεσης των βυθοκορημάτων στη ξηρά, σε χώρους ταφής ως απόβλητα ή σε χώρους ελεγχόμενης διάθεσης όπως σε λεκάνες κατακράτησης.

Η απόρριψη του βυθοκορήματος στη θάλασσα, που εξετάζεται στην 1^η βαθμίδα, εξαρτάται σημαντικά από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του βυθοκορήματος ώστε να προκληθούν οι μικρότερες δυνατόν μεταβολές στο οικοσύστημα του θαλάσσιου αποδέκτη. Στην προκειμένη

περίπτωση, η τελική απόφαση στηρίζεται στις συγκεντρώσεις των ολικών μετάλλων στο βυθοκόρημα. Οι συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα όρια στόχος που τίθενται στον Ολλανδικό Κανονισμό (VROM, 2000) και αναφέρονται στον πίνακα 4-6.

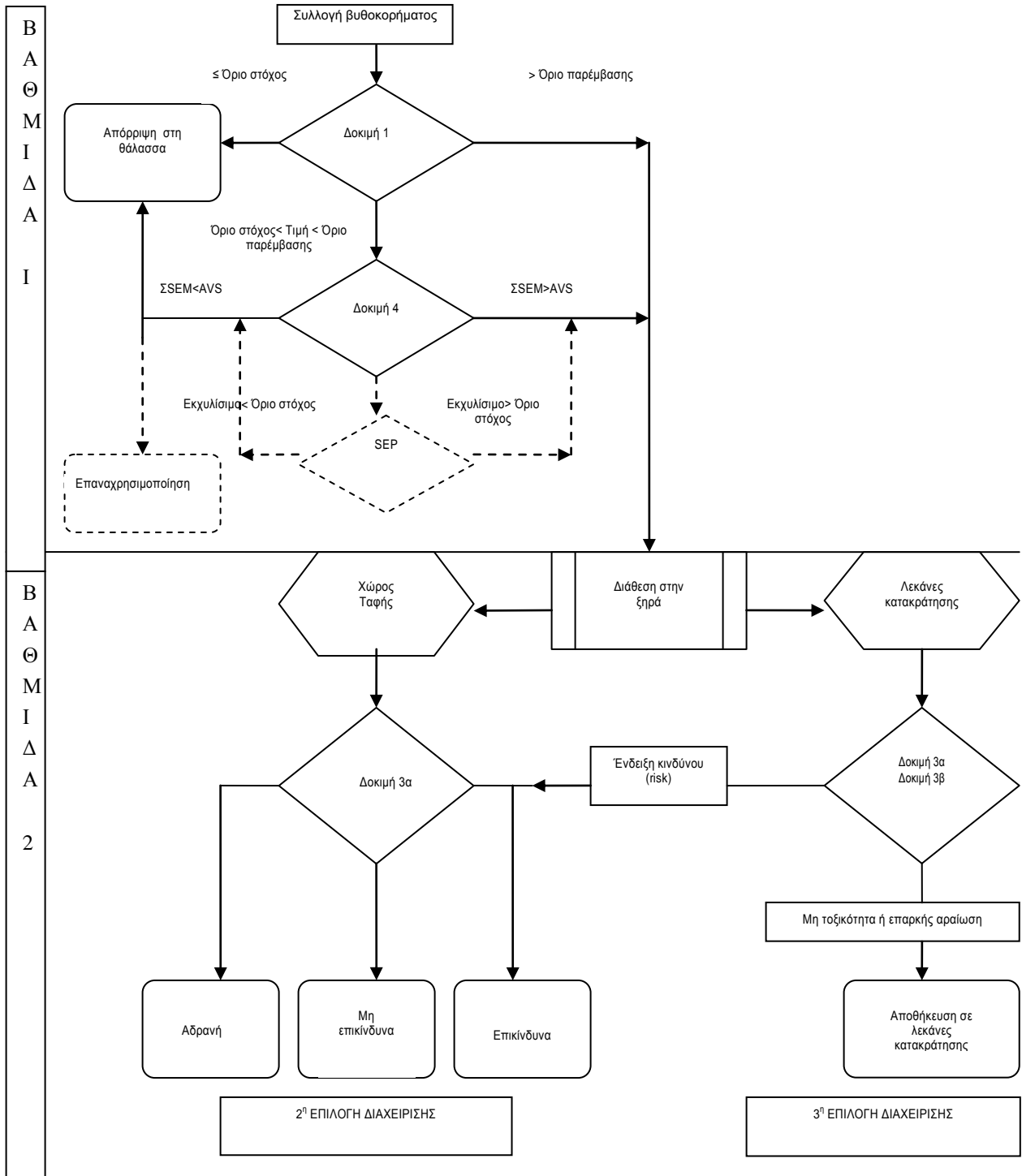
Στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις είναι μικρότερες από τα όρια στόχος, τότε μπορεί να εφαρμοστεί η απόρριψη στο θαλάσσιο περιβάλλον. Όταν όμως οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι υψηλότερες από τα όρια παρέμβασης, τότε θα πρέπει να εξεταστεί ως επιλογή διαχείρισης η εναπόθεση στην ξηρά ή η επαναχρησιμοποίηση του βυθοκορήματος σε κάποια άλλη εφαρμογή, εφόσον το διαθέσιμο ή το εν δυνάμει διαθέσιμο κλάσμα των μετάλλων το επιτρέπει, δηλαδή είναι σημαντικά χαμηλότερο σε σχέση με τη συγκέντρωση των ολικών μετάλλων. Η υπέρβαση των ορίων παρέμβασης του Ολλανδικού Κανονισμού δεν χαρακτηρίζει αυτόματα τα ιζήματα ως τοξικά. Καθιστά, όμως προβληματική την απόρριψη των βυθοκορημάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Αρκετοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι ο χαρακτηρισμός ιζημάτων βάσει της συγκέντρωσης των ολικών μετάλλων είναι αρκετά συντηρητικός και αυστηρός, δεδομένου ότι σε πολλές περιπτώσεις η μεγαλύτερη ποσότητα του μετάλλου βρίσκεται δεσμευμένη στο ιζήμα και στα πυριτικά στα οποία είναι ισχυρά δεσμευμένη, με αποτέλεσμα να μην είναι διαθέσιμη στους οργανισμούς όλη η ποσότητα των μετάλλων που βρίσκεται στα ιζήματα. Παρολαυτά, είναι πολύ χρήσιμη η πληροφορία που λαμβάνεται από τον προσδιορισμό της παραμέτρου, για μια πρώτη εκτίμηση του ρυπαντικού φορτίου του βυθοκορήματος.

Στις περιπτώσεις που δεν είναι ξεκάθαρος ο χαρακτηρισμός, δηλαδή, όταν οι συγκεντρώσεις βρίσκονται μεταξύ των τιμών στόχος και των ορίων παρέμβασης, ή στις περιπτώσεις που η υπέρβαση των ορίων είναι σχετικά μικρή, τότε εφαρμόζονται οι δοκιμές 2 και 4, όταν πρόκειται για ανοξικά ιζήματα. Εναλλακτικά μπορεί να εφαρμοστεί η δοκιμή 5- η μέθοδος κλαματοποίησης των μετάλλων στις διάφορες γεωχημικές φάσεις- ώστε να διαπιστωθεί η εν δυνάμει κινητικότητα και διαθεσιμότητα των ρύπων. Η συγκέντρωση του δυνητικά διαθέσιμου κλάσματος μπορεί να συγκριθεί με τα όρια στόχος του Ολλανδικού Κανονισμού. Για συγκεντρώσεις μικρότερες από τα όρια στόχος θα μπορούσε να εξεταστεί η εναλλακτική της επαναχρησιμοποίησης των βυθοκορημάτων. Για τιμές που υπερβαίνουν τα όρια στόχος είναι πιθανόν να παρουσιαστούν δυσμενείς βιολογικές επιπτώσεις οπότε σε αυτή την περίπτωση βυθοκορημάτων θα πρέπει να εξεταστεί η διάθεσή τους στην ξηρά.

Εάν από την εφαρμογή της δοκιμής 4, της δοκιμής τοξικότητας AVS-SEM, προκύψει ότι το άθροισμα των moles των SEM είναι μικρότερο από τα AVS ($\Sigma SEM < AVS$), τότε τα μέταλλα θεωρούνται ότι είναι δεσμευμένα με τα θειούχα ανιόντα και έχουν περιορισμένη διαθεσιμότητα, οπότε τα ιζήματα μπορούν να χαρακτηριστούν ως μη τοξικά και συνεπώς μπορούν να αποτεθούν στη θάλασσα. Στην περίπτωση όμως που $\Sigma SEM > AVS$, τότε τα μέταλλα μπορεί να είναι τοξικά αλλά μπορεί και να μην είναι, διότι η διαθεσιμότητα των μετάλλων δεν εξαρτάται μόνο από την παρουσία των θειούχων αλλά και από άλλους παράγοντες. Συνεπώς, σε αυτή την περίπτωση θα μπορούσε να μελετηθεί η δέσμευση των μετάλλων σε άλλες φάσεις και από τα αποτελέσματα να

εκτιμηθεί η δυνητική κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων ανάλογα με τη φάση δέσμευσης και τις περιβαλλοντικές αλλαγές που μπορεί να λάβουν χώρα.



Σχήμα 4-1 Εννοιικό μοντέλο λήψης απόφασης και διαχείρισης των βυθοκορημάτων στη βαθμίδα I και II

Έτσι, με τη μέθοδο κλασματοποίησης των μετάλλων εκτιμώνται τα κλάσματα των μετάλλων που είναι εν δυνάμει διαθέσιμα και δεσμευμένα σε γεωχημικές φάσεις του ιζήματος, οι οποίες επηρεάζονται με διαφορετικό τρόπο από τις μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών.

Οι δοκιμές (2α) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων στο νερό των πόρων και (2β), για τον προσδιορισμό της τοξικότητας του νερού των πόρων, είναι πολύ σημαντικές διότι λαμβάνεται πληροφορία για την άμεσα διαθέσιμη ποσότητα των μετάλλων που είναι διαλυμένη στο νερό των πόρων οπότε είναι άμεσα διαθέσιμη και μεταφερόμενη στην υπερκείμενη υδάτινη στήλη, και για τις επιπτώσεις της μέσω της εφαρμογής δοκιμών τοξικότητας του 'φρέσκου' βυθοκορήματος σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές που επικρατούν στον πυθμένα.

Όμως, με αυτές τις αναλύσεις εξετάζεται η υφιστάμενη κατάσταση χωρίς να δίνεται καμία πληροφόρηση ή ένδειξη για την εν δυνάμει τοξικότητα του βυθοκορήματος, όταν θα βρεθεί σε διαφορετικές συνθήκες, κυρίως όσον αφορά την περίπτωση των μετάλλων που η διαθεσιμότητά τους επηρεάζεται από αρκετές παραμέτρους. Δηλαδή, με αυτές τις αναλύσεις εξετάζεται η τοξικότητα του υδάτινου κλάσματος του 'φρέσκου' βυθοκορήματος, και όχι του βυθοκορήματος στις συνθήκες εναπόθεσής του μετά από την παρεμβολή, πιθανόν, σημαντικού χρονικού διαστήματος έκθεσής του στην ατμόσφαιρα που θα οδηγήσει σε μεταβολή της οξειδοαναγωγικής του κατάστασης αλλά και άλλων χαρακτηριστικών του που μεταβάλλονται κυρίως λόγω οξείδωσης.

Επιπλέον, η επιλογή των δοκιμών μεταξύ AVS-SEM και της μεθόδου κλασματοποίησης έχει άμεση σχέση και με τις υπό εξέταση εναλλακτικές τεχνικές διαχείρισης των ιζημάτων. Στην περίπτωση όπου εξετάζεται ως εναλλακτική διαχείρισης η απόρριψη στη θάλασσα, τότε είναι σημαντικό να συμπεριληφθεί η δοκιμή AVS-SEM. Μεταξύ της εκσκαφής και της απόρριψης του βυθοκορήματος στο θαλάσσιο περιβάλλον, μεσολαβεί ένα σημαντικό αλλά μικρό χρονικό διάστημα έκθεσής του στην ατμόσφαιρα, που πιθανόν να οδηγήσει σε μεταβολή της οξειδοαναγωγικής του κατάστασης. Αν και τα θειούχα (που περιλαμβάνονται στα AVS), που θεωρούνται ως οι σημαντικότεροι υποκαταστάτες υπό ανοξικές συνθήκες, είναι ευαίσθητα στην οξείδωση και στην παρουσία οξυγόνου, εν τούτοις η συγκέντρωσή τους δεν μεταβάλλεται σημαντικά για μικρής χρονικής διάρκειας μεταβολής των περιβαλλοντικών συνθηκών (κυρίως μεταβολή από ανοξικές σε οξειδωτικές) συνθήκες. Επομένως στην περίπτωση βυθοκόρησης και απόρριψης στο θαλάσσιο περιβάλλον, όπου το βυθοκόρημα βρίσκεται υπό οξειδωτικές συνθήκες για ένα μικρό χρονικό διάστημα, είναι σημαντικό να εφαρμοστεί η δοκιμή AVS-SEM. Όμως, σε εκείνες τις περιπτώσεις όπου το ίζημα έχει βρεθεί υπό οξυγονωμένες συνθήκες για μεγάλο χρονικό διάστημα, τότε η δοκιμή των AVS-SEM θα δώσει παραπλανητικά αποτελέσματα. Επομένως, δεν θα πρέπει να εξεταστεί το κλάσμα των μετάλλων που είναι δεσμευμένο με τα θειούχα, αλλά ούτε η τοξικότητα του νερού των πόρων του βυθοκορήματος διότι οι συνθήκες στον πυθμένα από όπου προέρχεται το βυθοκόρημα είναι σημαντικά διαφορετικές από τις συνθήκες αποθήκευσης. Σε αυτή την περίπτωση, τα αποτελέσματα των αναλύσεων θα οδηγήσουν σε λανθασμένα συμπεράσματα, διότι κάτι που μπορεί να χαρακτηριστεί ως μη τοξικό

στις συνθήκες που επικρατούν στον πυθμένα, μπορεί να γίνει τοξικό στις συνθήκες (προσωρινές ή μη) των χώρων αποθήκευσης.

Επιπλέον η δοκιμή AVS-SEM είναι απαραίτητο να εφαρμοστεί στην περίπτωση που εξετάζεται ο βαθμός ρύπανσης σε μία περιοχή όπου έχουν αναπτυχθεί ανοξικές συνθήκες, και δεν ενδιαφέρει μόνο η ολική συγκέντρωση των μετάλλων αλλά και το κατά πόσο είναι δεσμευμένα ή διαθέσιμα και κινητικά τα μέταλλα.

Στις περιπτώσεις όπου εξετάζεται ως τεχνική διαχείρισης, κυρίως, η επαναχρησιμοποίηση του βυθοκορήματος σε κάποιο τεχνικό έργο, όπου οι συνθήκες που θα επικρατούν είναι πολύ διαφορετικές από τις ανοξικές συνθήκες του πυθμένα, τότε είναι χρήσιμο να προσδιοριστεί το εν δυνάμει διαθέσιμο κλάσμα των μετάλλων. Εφαρμόζοντας την τεχνική των διαδοχικών εκχυλίσεων, προσδιορίζονται τα κλάσματα των μετάλλων που είναι δεσμευμένα σε γεωχημικές φάσεις που επηρεάζονται από τις μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών. Έτσι, οι δοκιμές κλαματοποίησης των μετάλλων σε γεωχημικές φάσεις που επηρεάζονται από τη μείωση του pH ή την παρουσία του οξυγόνου, αποτελούν ένδειξη της εν δυνάμει διαθεσιμότητας των μετάλλων.

Όταν εξετάζεται η επιλογή της επαναχρησιμοποίησης, είναι απαραίτητη η ύπαρξη κατάλληλου νομοθετικού πλαισίου όπου ανάλογα με τη χρήση, να θέτονται και τα αντίστοιχα όρια για τις υπό εξέταση χημικές παραμέτρους.

Η εναλλακτική της επαναχρησιμοποίησης βυθοκορήματος για την αποκατάσταση ακτών από τη διάβρωση (nourishment beach), εξετάστηκε και προτάθηκε από τους Petrucci et al., εστιάζοντας κυρίως στη συμμόρφωση των χαρακτηριστικών των βυθοκορημάτων με τα περιβαλλοντικά πρότυπα ποιότητας, για έναν περιορισμένο αριθμό παραμέτρων, του προεδρικού διατάγματος της Ιταλίας The National Decree-Law No.367/2003, και στην ανάγκη ομοιομορφίας μεταξύ του βυθοκορήματος και του υλικού της παραλίας (Petrucci et al., 2011).

Οι Malferrari et al., εξέτασαν την εναλλακτική της ανακύκλωσης βυθοκορημάτων και την καταλληλότητα χρησιμοποίησης ιζημάτων προερχόμενα από κανάλι για την παραγωγή τούβλων και πλακακιών (Malferrari et al., 2009). Η κινητοποίηση των μετάλλων από τα βυθοκορήματα εξετάστηκε εφαρμόζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων. Επιπλέον, εξετάστηκε η έκλυση ρύπων στο ίζημα που είχε υποστεί θερμική επεξεργασία με αρκετές δοκιμές έκλυσης.

Για τις περιπτώσεις των βυθοκορημάτων που είναι ρυπασμένα και δεν ικανοποιούν τις απαιτήσεις και τα όρια στο πρώτο στάδιο ώστε να διατεθούν και να απορριφθούν στο θαλάσσιο περιβάλλον, εξετάζεται η διάθεσή τους σε κατάλληλους χώρους. Σε αυτές τις περιπτώσεις η αποθήκευση σε κατάλληλα διαμορφωμένους χώρους στην ξηρά αποτελεί μια βιώσιμη εναλλακτική.

Συνεπώς, στη 2^η βαθμίδα, εξετάζεται η επιλογή της εναπόθεσης των βυθοκορημάτων στη ξηρά σε κατάλληλους χώρους ταφής ως απόβλητα. Σε αυτή την περίπτωση, λαμβάνονται υπόψη οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έκπλυμα και συγκρίνονται με τα όρια που αναφέρονται στην

Κοινοτική Απόφαση 2003/33/ΕΚ, όπου καθορίζονται όρια για την αποδοχή αποβλήτων σε χώρους ταφής. Βάσει των ορίων, τα απόβλητα χαρακτηρίζονται σε αδρανή, μη επικίνδυνα και επικίνδυνα, και μπορούν να εναποτεθούν στους αντίστοιχους χώρους ταφής. Η δοκιμή έκπλυσης δεν απεικονίζει μια 'παροδική κατάσταση'. Όπως εφαρμόστηκε η δοκιμή στην παρούσα διατριβή, εφαρμόζεται σε προκατεργασμένο σταθερό ίζημα το οποίο έχει οξειδωθεί σημαντικά, επιτρέποντας στα μέταλλα να γίνουν περισσότερο ευκίνητα και διαθέσιμα.

Επικουρικά και υποστηρικτικά των δοκιμών έκπλυσης, μιας και δεν υπάρχει σαφές νομοθετικό πλαίσιο, θα μπορούσαν να εφαρμοστούν δοκιμές τοξικότητας στο έκπλυμα των ιζημάτων.

Όταν εξετάζεται η 3^η επιλογή διαχείρισης της εναπόθεσης των βυθοκορημάτων σε δεξαμενές κατακράτησης ιζημάτων σε παράκτιες περιοχές, εφαρμόζεται η δοκιμή έκπλυσης των ιζημάτων με τη λογική ότι τα εκπλύματα προσομοιάζουν, σε κάποιο βαθμό, τις υπερχειλίσεις του υγρού κλάσματος. Στις λεκάνες κατακράτησης το στερεό καθιζάνει στον πυθμένα προκαλώντας τον διαχωρισμό των στερεών από το υγρό κλάσμα, ενώ η πλεονάζουσα υπερκείμενη υγρή φάση υπερχειλίζει και καταλήγει στη θάλασσα. Τα όρια που χρησιμοποιήθηκαν μόνο για σύγκριση, ως κατευθυντήριες τιμές, είναι τα όρια οξείας τοξικότητας για την ποιότητα θαλασσινού νερού που προτείνονται από την EPA (USEPA, 2009) και αποτελούν εκτίμηση της υψηλότερης συγκέντρωσης των μετάλλων σε θαλασσινό νερό στην οποία μικροοργανισμοί μπορούν να εκτεθούν για μικρό χρονικό διάστημα δίχως να προκληθούν μη-αποδεκτές επιπτώσεις. Παράλληλα, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η αραίωση που θα πρέπει να υποστούν τα εκχυλίσματα ώστε να ικανοποιούν τα όρια ποιότητας της EPA για το θαλασσινό νερό για να προκληθεί η μικρότερη δυνατή επιβάρυνση και ρύπανση στο περιβάλλον. Εάν η απαιτούμενη υπολογιζόμενη αραίωση είναι μη εφικτή, τότε δεν προτείνεται η εναπόθεση των ιζημάτων σε λεκάνες κατακράτησης, με αποτέλεσμα ο διαθέσιμος εναλλακτικός τρόπος διαχείρισης, να είναι η τοποθέτηση των βυθοκορημάτων σε χώρους ταφής. Επικουρικά των δοκιμών έκπλυσης, μπορούν να εφαρμοστούν οι δοκιμές τοξικότητας στο έκπλυμα των ιζημάτων.

4.2. Εφαρμογή μεθοδολογίας

Η μεθοδολογία λήψης απόφασης εφαρμόστηκε, αρχικά για τα δείγματα της 2^{ης} δειγματοληψίας από τις θέσεις 5, 24, 22, 17, 7 και στη συνέχεια για τα δείγματα της 3^{ης} δειγματοληψίας από τις θέσεις 10, 31, 13, 24, 17.

Πίνακας 4-1 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα ιζήματα από τις θέσεις 5, 24, 22, 17, 7 σε mg/kg DS

Δείγμα	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Cd	Hg	AVS	SEM
5	161,1	362,2	730,2	64,5	71,4	0,56	0,75	7,7	4,9
24	359,8	264,3	504,3	84,0	92,4	1,63	0,50	8,3	14,8
22	199,6	147,2	387,7	52,0	67,4	0,74	0,48	6,6	7,9
17	196,4	206,5	273,8	46,1	57,4	0,45	0,50	7,0	5,7
7	257,5	628,8	768,8	46,1	59,0	1,74	10,17	5,8	9,4
Όριο Στόχος†	36	85	140	35	100	0,8	0,3		
Όριο Παρέμβασης†	190	530	720	210	380	12	10		

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν ήταν τα εξής:

1. Συγκρίνοντας τις ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων με τα όρια στόχος και τα όρια παρέμβασης του Ολλανδικού Κανονισμού προκύπτουν τα εξής.

Το ίζημα από τη θέση 5 υπερβαίνει το όριο παρέμβασης για τον ψευδάργυρο. Για τα μέταλλα χαλκός, μόλυβδος, νικέλιο και υδράργυρος υπάρχει παρέμβαση των ορίων στόχος, ενώ για το χρώμιο και το κάδμιο οι συγκεντρώσεις τους είναι μικρότερες από τα όρια στόχος.

Το ίζημα από τη θέση 24 υπερβαίνει το όριο παρέμβασης για τον χαλκό. Για τα μέταλλα μόλυβδος, ψευδάργυρος, νικέλιο, κάδμιο και υδράργυρος υπάρχει υπέρβαση του ορίου στόχος, ενώ η συγκέντρωση του χρωμίου είναι μικρότερη από την τιμή στόχος.

Το ίζημα από τη θέση 22 υπερβαίνει το όριο παρέμβασης για τον χαλκό. Για τα μέταλλα μόλυβδος, ψευδάργυρος, νικέλιο, υδράργυρος υπάρχει υπέρβαση του ορίου στόχος, και για το χρώμιο και το κάδμιο οι συγκεντρώσεις είναι μικρότερες από τα όρια στόχος.

Το ίζημα από τη θέση 17 υπερβαίνει το όριο παρέμβασης για τον χαλκό. Για τα μέταλλα μόλυβδος, ψευδάργυρος, νικέλιο, υδράργυρος υπάρχει υπέρβαση του ορίου στόχος, ενώ για το χρώμιο και το κάδμιο οι συγκεντρώσεις είναι μικρότερες από τα όρια στόχος.

Το ίζημα από τη θέση 7 υπερβαίνει το όριο παρέμβασης για τον χαλκό, τον μόλυβδο, τον ψευδάργυρο, και τον υδράργυρο. Οι συγκεντρώσεις του νικελίου και του καδμίου βρίσκονται μεταξύ των ορίων στόχος και παρέμβασης.

Το ίζημα από τη θέση 7 χαρακτηρίζεται ως το περισσότερο ρυπασμένο. Τα ιζήματα από τις θέσεις 24, 22 και 17 υπερβαίνουν το όριο παρέμβασης για τον χαλκό, και το 5 το όριο παρέμβασης για τον ψευδάργυρο.

Η διαπίστωση αυτή από μόνη της δεν χαρακτηρίζει αυτομάτως τα δείγματα ως τοξικά αλλά καθιστά προβληματική την απευθείας απόρριψη των βυθοκορημάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον.

2. Εφαρμόζοντας τη δοκιμή τοξικότητας AVS/SEM, όπου τα αποτελέσματα αναγράφονται στον πίνακα. 4-1, προκύπτει ότι στα ιζήματα από τις θέσεις 24, 22 και 7, η συγκέντρωση των SEM είναι υψηλότερη από τη γραμμομοριακή συγκέντρωση των AVS, κάτι που αποτελεί δείκτη πιθανής τοξικότητας. Για το δείγμα από τη θέση 5 ισχύει ότι η γραμμομοριακή συγκέντρωση των AVS είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των SEM οπότε το βυθοκόρημα από αυτή τη θέση θα μπορούσε να διατεθεί στη θάλασσα.

3. Για τα βυθοκορήματα από τις υπόλοιπες θέσεις εξετάζεται η διάθεσή τους στην ξηρά είτε σε χώρους ταφής είτε σε λεκάνες κατακράτησης.

Γι' αυτό το λόγο εφαρμόζεται η δοκιμή έκπλυσης με απιονισμένο νερό όπου οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έκπλυμα συγκρίνονται με τα όρια που αναφέρονται στην Κοινοτική Απόφαση 2003/33/EK, όπου καθορίζονται όρια για την αποδοχή αποβλήτων σε χώρους ταφής, για τον χαρακτηρισμό των ιζημάτων ως αδρανή, μη επικίνδυνα ή επικίνδυνα, ώστε να εξεταστεί εάν μπορούν να εναποτεθούν στους αντίστοιχους χώρους ταφής.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών έκπλυσης αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα. Στις δύο τελευταίες στήλες του πίνακα αναγράφονται οι οριακές τιμές έκπλυσης για αδρανή και μη επικίνδυνα απόβλητα των παραγράφων 2.1 και 2.2 της Απόφασης 2003/33/EK αντίστοιχα.

Βάσει των αποτελεσμάτων της δοκιμής έκπλυσης, τα ιζήματα από όλες τις θέσεις μπορούν να χαρακτηριστούν ως μη επικίνδυνα, σύμφωνα με την Απόφαση 2003/33/EK, γεγονός που επιτρέπει τη διάθεσή τους σε χώρο μη επικίνδυνων αποβλήτων. Η διαπίστωση αυτή επιβεβαιώθηκε και από τις δοκιμές τοξικότητας που βρέθηκε χαμηλή ως αμελητέα τοξικότητα.

Πίνακας 4-2 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (mg/kg DS) - L/S = 2 L/kg (Σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/1) στα ιζήματα από τις θέσεις 24, 22, 17 και 7 από λιμάνι Πειραιά

Συστατικό	Συγκεντρώσεις στο έκπλυμα (mg/kg DS)				Οριακές τιμές	
					Αδρανή	Μη επικίνδυνα
	24	22	17	7		
pH	8,0	8,07	7,95	7,96		
As	0,20	0,30	0,27	0,27	0,1	0,4
Ba	1,1	0,2	0,5	0,5	7	30
Cd	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,03	0,6
Cr σύνολο	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	4
Cu	0,09	0,13	0,13	0,13	0,9	25
Hg	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,003	0,05
Mo	0,66	0,36	0,20	0,41	0,3	5
Ni	0,46	0,38	0,31	0,39	0,2	5
Pb	1,0	<0,4	<0,4	0,5	0,2	5
Sb	0,02	0,052	0,006	0,026	0,02	0,2
Se	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,06	0,3
Zn	0,3	0,1	0,1	0,2	2	25
Ιόντα χλωρίου	22832	20007	16400	19494	550	10000
Ιόντα φθορίου	9,6	9,0	9,0	11,1	4	60
Θειικά Ιόντα	3398	1598	2898	1996	560	10000

Στην περίπτωση που εξετάζεται η 3^η επιλογή διαχείρισης της εναπόθεσης των βυθοκορημάτων σε δεξαμενές κατακράτησης ιζημάτων σε παράκτιες περιοχές, εφαρμόζεται η δοκιμή της έκπλυσης των ιζημάτων με τη λογική ότι τα εκπλύματα προσομοιάζουν, σε κάποιο βαθμό, τις υπερχειλίσεις του υγρού κλάσματος – του υγρού που υπερχειλίζει και καταλήγει στη θάλασσα.

Επικουρικά των δοκιμών έκπλυσης, μπορούν να εφαρμοστούν οι δοκιμές τοξικότητας στο έκπλυμα των ιζημάτων. Τα όρια που χρησιμοποιήθηκαν μόνο για σύγκριση, ως κατευθυντήριες τιμές, είναι τα όρια οξείας τοξικότητας για την ποιότητα θαλασσινού νερού που προτείνονται από την ΕΡΑ. Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στο έκπλυμα και τα όρια τοξικότητας αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα. Το D_{max} είναι η μέγιστη αραιώση που θα πρέπει να επιτευχθεί για το περισσότερο ρυπασμένο ίζημα ώστε να ικανοποιεί τα όρια τοξικότητας της ΕΡΑ. Μέσα στην παρένθεση αναγράφεται το ίζημα για το οποίο θα πρέπει να επιτευχθεί η μέγιστη αραιώση.

Πίνακας 4-3 Συγκεντρώσεις στοιχείων στο έκπλυμα (μg/L) - L/S = 2 L/kg (Σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457/1) στα ιζήματα από τις θέσεις 24, 22,17, 5 και 7 από λιμάνι Πειραιά

Συστατικό	Συγκεντρώσεις στο έκπλυμα (μg/L)				Οριακές τιμές	
					Οξεία τοξικότητα (μg/L)	D _{max} [‡]
	24	22	17	7		
As	99	153	133	136	69	3 (22)
Cd	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	40	1
Cr	<50	<50	<50	<50	1100†	1
Cu	45	65	63	66	4,8	14 (7)
Hg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,8	1
Ni	229	188	155	193	74	3 (24)
Pb	501	<200	<200	263	210	3 (24)
Sb	10	26	3	13	1500	1
Se	<5	<5	<5	<5	290	1
Zn	141	51	52	88	90	2 (24)

† Χρώμιο VI, ‡ D_{max}: είναι η μέγιστη αραίωση που θα πρέπει να επιτευχθεί για το περισσότερο ρυπασμένο ιζήμα ώστε να ικανοποιεί τα όρια τοξικότητας της EPA (για τιμή 1 δεν απαιτείται αραίωση)

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Cu, Ni, Pb, Zn στα εκπλύματα είναι υψηλότερες των ορίων οξείας τοξικότητας. Για το δείγμα από τη θέση 7 απαιτείται αραίωση (14:1) για να ικανοποιηθούν τα όρια συγκέντρωσης του χαλκού. Η απαιτούμενη αραίωση μπορεί να θεωρηθεί επιτεύξιμη, οπότε στη περίπτωση του βυθοκορήματος από τη θέση 7, η εναλλακτική της τοποθέτησης των βυθοκορημάτων σε λεκάνες κατακράτησης ιζημάτων αποτελεί τεχνική διάθεσης του βυθοκορήματος.

4. Συμπληρωματικά των δοκιμών έκπλυσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις τοξικότητας στο έκπλυμα, όπου τα αποτελέσματα της δοκιμής συνοψίζονται στον πίνακα 4-4. Με τις τιμές GL γίνεται εκτίμηση της τοξικότητας ενός δείγματος. Οι τιμές GL ταξινομούνται σε 3 κατηγορίες:

- GL < 10: πολύ χαμηλή ή καθόλου τοξικότητα,
- GL 10 - 100: μέτρια τοξικότητα,
- GL > 100: υψηλή τοξικότητα.

Πίνακας 4-4 Μετρήσεις τοξικότητας

Δείγμα	Μέγιστη αναχαίτιση %	GL
Έκπλυμα 24	34,2	4
Έκπλυμα 22	14,4	2
Έκπλυμα 17	5,0	2
Έκπλυμα 7	15,1	2

Κανένα από τα δείγματα και σε καμία αραίωση δεν προκάλεσε αναχαίτιση μεγαλύτερη από 50%, οπότε βάσει των αποτελεσμάτων, όλα τα εκπλύματα χαρακτηρίζονται ως μη τοξικά.

5. Καταλήγοντας, βάσει των συγκεντρώσεων των ολικών μετάλλων και των μετάλλων στο έκπλυμα, τα ιζήματα από τις θέσεις 24, 22, 17, 7, χαρακτηρίζονται ως μη επικίνδυνα γεγονός που επιτρέπει τη διάθεσή τους σε χώρο ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Τέλος, για τις θέσεις 10, 31, 13, 24, 17 εφαρμόστηκαν οι δοκιμές 1, 4 και 5 για να εξεταστεί η περίπτωση επαναχρησιμοποίησης των βυθοκορημάτων και τα αποτελέσματα των δοκιμών αναγράφονται στον πίνακα 4-5.

Πίνακας 4-5 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα ιζήματα από τις θέσεις 10, 31, 13, 24, 17 της τρίτης δειγματοληψίας (25/4/2007) σε mg/kg DS

Δείγμα	Cu	Pb	Zn	Ni	AVS	SEM	SEP [†] Cu	SEP [†] Pb	SEP [†] Zn
10	390,3	606,6	446,8	125,8	1,0	9,3	278,4	399,6	227,4
31	157,4	242,0	363,0	83,0	11,6	10,0	94,4	289,1	352,8
13	200,3	230,8	343,4	76,5	1,1	5,0	87,2	209,4	160,3
24	375,0	478,0	811,5	178,8	49,3	6,55	247,8	247,0	302,3
17	144,0	139,0	233,3	113,4	39,4	5,6	158,4	249,6	295,7
Όριο Στόχος [†]	36	85	140	35	-	-	-	-	-
Όριο Παρέμβασης [†]	190	530	720	210	-	-	-	-	-

† SEP: Άθροισμα των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα κλάσματα: ανταλλάξιμα, δεσμευμένα σε ανθρακικά, δεσμευμένα σε οξείδια μαγγανίου, σιδήρου και στο οργανικό υλικό.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν ήταν τα εξής:

Το ίζημα από τη θέση 10 υπερβαίνει το όριο παρέμβασης για τον χαλκό και τον μόλυβδο. Για τον ψευδάργυρο και το νικέλιο υπάρχει παρέμβαση των ορίων στόχος. Τα AVS είναι μικρότερα από τα SEM, ενώ η συγκέντρωση του εκχυλίσμου κλάσματος για τον ψευδάργυρο είναι υψηλότερη από το όριο στόχος. Επομένως, για το βυθοκόρημα από αυτή τη θέση θα πρέπει να εξεταστεί η διάθεσή του στην ξηρά είτε σε χώρους ταφής είτε σε λεκάνες κατακράτησης.

Το ίζημα από τη θέση 31 υπερβαίνει το όριο στόχος για τον χαλκό, τον μόλυβδο, τον ψευδάργυρο και το νικέλιο χωρίς να υπάρχει υπέρβαση των ορίων παρέμβασης. Τα AVS είναι περισσότερα από τα SEM, οπότε θα μπορούσε να διατεθεί στη θάλασσα. Εξετάζοντας την εναλλακτική της επαναχρησιμοποίησης προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις του εκχυλίσμου κλάσματος για τον χαλκό, τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο είναι υψηλότερες από τα όρια στόχος οπότε το βυθοκόρημα δεν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

Το ίζημα από τη θέση 13 υπερβαίνει το όριο παρέμβασης για τον χαλκό και το όριο στόχος για τον μόλυβδο, τον ψευδάργυρο και το νικέλιο. Τα AVS είναι λιγότερα από τα SEM. Εξετάζοντας την εναλλακτική της επαναχρησιμοποίησης προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις του εκχυλίσμου κλάσματος για τον χαλκό, τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο είναι υψηλότερες από τα όρια στόχος οπότε το βυθοκόρημα δεν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

Το ίζημα από τη θέση 24 υπερβαίνει το όριο παρέμβασης για τον χαλκό και τον ψευδάργυρο, και το όριο στόχος για τον μόλυβδο και το νικέλιο. Τα AVS είναι υψηλότερα από τα SEM, οπότε θα μπορούσε να διατεθεί στη θάλασσα. Εξετάζοντας την εναλλακτική της επαναχρησιμοποίησης προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις του εκχυλίσμου κλάσματος για τον χαλκό, τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο είναι υψηλότερες από τα όρια στόχος οπότε το βυθοκόρημα δεν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

Το ίζημα από τη θέση 17 υπερβαίνει το όριο στόχος για τον χαλκό, τον μόλυβδο, τον ψευδάργυρο και το νικέλιο. Τα AVS είναι υψηλότερα από τα SEM, οπότε θα μπορούσε να διατεθεί το βυθοκόρημα στη θάλασσα. Εξετάζοντας την εναλλακτική της επαναχρησιμοποίησης προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις του εκχυλίσμου κλάσματος για τον χαλκό, τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο είναι υψηλότερες από τα όρια στόχος οπότε το βυθοκόρημα δεν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

4.3. Όρια Οδηγιών διαφόρων φορέων για ιζήματα

Τα κατευθυντήρια όρια ποιότητας για τα ιζήματα αποτελούν σημαντικά εργαλεία για την εκτίμηση της ρύπανσης σε θαλάσσια ιζήματα (Hubner et al., 2009). Διεθνώς, τα όρια ποιότητας για τα μέταλλα στα ιζήματα διαφέρουν σημαντικά. Η μεγάλη διακύμανση των ορίων ποιότητας των μετάλλων δείχνει ότι επιδρούν πολύ παράγοντες στις πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, στους κινδύνους και στην αβεβαιότητα όσον αφορά τα 'καλύτερα' πιθανά όρια ποιότητας ιζημάτων. Όλα τα όρια ποιότητας των ιζημάτων (Sediment Quality Values: SQVs) στηρίζονται στην ολική συγκέντρωση των μετάλλων στο ίζημα οπότε δεν λαμβάνονται υπόψη παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα και τοξικότητα των μετάλλων (Charpman et al., 1998). Όπως φαίνεται στον πίνακα 4-6, μεταξύ των ορίων αυτών υπάρχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις, με αυστηρότερα τα όρια του Καναδά, της Πολιτείας της Florida και της Νέας Υόρκης, ενώ τα όρια του Ολλανδικού Κανονισμού και της Πολιτείας της Washington είναι πολύ ελαστικότερα. Τα όρια που εμφανίζονται στον πίνακα 4-6 χρησιμοποιούνται για μια αρχική εκτίμηση της

κατάστασης ενώ ο χαρακτηρισμός γίνεται μετά τη διενέργεια λεπτομερέστερων χημικών και τοξικολογικών δοκιμών.

Οι κατευθυντήριες οδηγίες ποιότητας των ιζημάτων του Καναδά αποτελούν επιστημονικά εργαλεία που συνθέτουν πληροφορίες που σχετίζονται με τις συγκεντρώσεις των χημικών στο ίζημα και των οποιονδήποτε δυσμενών βιολογικών επιπτώσεων λόγω της έκθεσης μικροοργανισμών σε αυτά τα χημικά συστατικά (CCME, 2001). Αποτελούν σημεία αναφοράς για την εκτίμηση της πιθανότητας εμφάνισης δυσμενών βιολογικών επιπτώσεων στα υδάτινα συστήματα. Οι κατευθυντήριες οδηγίες προέρχονται από τις διαθέσιμες τοξικολογικές πληροφορίες σύμφωνα με το προηγούμενο πρωτόκολλο που είχε συνταχθεί από το Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 1995). Τα όρια, στο προηγούμενο πρωτόκολλο στηρίζονταν σε τροποποιήσεις του National Status and Trends Program και σε δοκιμές τοξικότητας με ιζήματα εμπλουτισμένα με ρύπους (spiked-sediment toxicity test) (CCME, 2001).

Από διάφορες μελέτες έχουν συλλεχθεί χημικά και βιολογικά δεδομένα ώστε να βρεθεί μια συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των χημικών στο ίζημα και των δυσμενών βιολογικών επιπτώσεων που πιθανόν να παρουσιαστούν. Αυτά τα δεδομένα συγκεντρώνονται σε μία βάση δεδομένων (Biological Effects Database for Sediments: BEDS) ώστε να προσδιοριστούν δύο τιμές. Στην Καναδική οδηγία για την ποιότητα των ιζημάτων για την προστασία της υδάτινης ζωής σε θαλασσίνο νερό, αναφέρονται δύο όρια για τα μέταλλα τα προσωρινά κατευθυντήρια όρια ποιότητας (Interim (marine) sediment quality guidelines: ISQGs) και τα PELs (Probable effect levels), που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να εκτιμηθεί η πιθανότητα εμφάνισης δυσμενών βιολογικών επιπτώσεων στην υδάτινη πανίδα και χλωρίδα (aquatic biota) εξαιτίας της έκθεσής τους στα μέταλλα των ιζημάτων. Για συγκεντρώσεις μικρότερες των τιμών των ISQGs σπανίως θα εμφανιστούν δυσμενείς βιολογικές επιπτώσεις, ενώ για τιμές που υπερβαίνουν τα PELs είναι πιθανόν να παρουσιαστούν δυσμενείς βιολογικές επιπτώσεις. Στις δυσμενείς βιολογικές επιπτώσεις (adverse biological effects) περιλαμβάνονται η θνησιμότητα, η μειωμένη παραγωγικότητα και ανάπτυξη των μικροοργανισμών στα πρώτα στάδια ανάπτυξής τους.

Τα καναδικά όρια αναφέρονται σε συγκεντρώσεις μετάλλων σε επιφανειακά ιζήματα (στα 5 cm), μετά από χώνευσή τους με ισχυρό οξύ (π.χ. *aqua regia*, νιτρικό οξύ ή υδροχλωρικό οξύ) (CCME, 2001). Επισημαίνεται ότι τα καναδικά ISQGs θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μαζί με άλλες σχετικές πληροφορίες ώστε να είναι πρακτικές και κατατοπιστικές οι αποφάσεις που θα ληφθούν είτε αφορά τη συντήρηση, προστασία ή βελτίωση της ποιότητας των ιζημάτων.

- Στον Ολλανδικό Κανονισμό τα όρια παρέμβασης δείχνουν πότε οι λειτουργικές ιδιότητες του χώματος/ιζήματος, του ανθρώπου, των ζώων και των φυτών απειλούνται ή εξασθενούν. Τα όρια παρέμβασης αντιπροσωπεύουν τιμές του επιπέδου ρύπανσης πάνω από το οποίο πρόκειται για σοβαρή περίπτωση ρύπανσης εδάφους/ιζήματος. Τα όρια παρέμβασης στηρίζονται σε εκτενείς μελέτες του Εθνικού Ινστιτούτου για τη Δημόσια Υγεία και την Περιβαλλοντική Προστασία (National Institute for Public Health and Environmental Protection) που αφορούν ανθρώπινες και οικοτοξικολογικές επιπτώσεις ρύπων στο χώμα/ίζημα. Τα όρια στόχος δείχνουν τα επίπεδα που

θα πρέπει να επιτευχθούν ώστε να ανακτηθούν οι λειτουργικές ιδιότητες του χώματος για τους ανθρώπους, τα ζώα και τα φυτά. Τα όρια δίνουν μια ένδειξη σημείου αναφοράς της περιβαλλοντικής ποιότητας μακροπρόθεσμα με την υπόθεση των αμελητέων κινδύνων στο οικοσύστημα.

- Στην κατευθυντήρια οδηγία της Νέας Υόρκης, της Florida και του NOAA, έχουν προσδιοριστεί δύο τιμές, ορίζοντας τις περιοχές των συγκεντρώσεων όπου είναι: (α) σπάνιο και (β) περιστασιακό ή συχνό να παρουσιαστούν δυσμενείς επιπτώσεις (Long et al., 1995), και αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα. Οι συγκεντρώσεις που είναι μικρότερες από τις τιμές των ERL αντιπροσωπεύουν συγκεντρώσεις (συνθήκες) όπου σπανίως θα παρουσιαστούν δυσμενείς επιπτώσεις. Όταν οι συγκεντρώσεις είναι ίσες ή μεγαλύτερες των ERL αλλά μικρότερες από τα ERM, τότε πρόκειται για περιπτώσεις όπου περιστασιακά μπορεί να παρουσιαστούν αρνητικές επιπτώσεις σε οργανισμούς. Τέλος, όταν οι συγκεντρώσεις είναι ίσες ή υψηλότερες των τιμών ERM, τότε πρόκειται για περιπτώσεις όπου παρουσιάζονται αρνητικές επιπτώσεις. Οι τιμές που αναγράφονται στον πίνακα 4-6 έχουν υιοθετηθεί από την Εθνική Υπηρεσία των Ηνωμένων Πολιτειών NOAA στα Sediment quality guidelines developed for the National Status and Trend Program, και αναπτύχθηκαν ως ανεπίσημα, επεξηγηματικά εργαλεία.

Πίνακας 4-6 Οριακές τιμές μετάλλων διάφορων κανονισμών

	Ολλανδικός Κανονισμός (VROM, 2000)		Πολιτεία Washington (WADE, 1995)		NOAA (U.S. NOAA, 1999)		Florida (FLDE, 1994)		Πολιτεία Νέας Υόρκης (NYSDE, 1999)		Canadian Sediment Quality Guidelines (CCME, 2002)			USEPA (2009)	
	Στόχος (mg/kg)	Όριο παρέμβασης (mg/kg)	Επιθυμητό όριο (mg/kg)	Όριο παρέμβασης (mg/kg)	ERL (mg/kg)	ERM (mg/kg)	ERL (mg/kg)	ERM (mg/kg)	ERL (mg/kg)	ERM (mg/kg)	ISQG (mg/kg ξ.β.)	PEL (mg/kg ξ.β.)	Οξεία τοξικότητα (µg/L)	Χρόνια τοξικότητα (µg/L)	
Μέταλλα															
Αντιμόνιο (Sb)	3	15							2,0	25					
Αρσενικό (As)	29	55	57	93	8,2	70	7,24	41,6	6	33	7,24	41,6	69	36	
Βάριο (Ba)	160	625													
Κάδμιο (Cd)	0,8	12	5,1	6,7	1,2	9,6	0,68	4,21	0,6	9,0	0,7	4,2	40	8,8	
Χρόμιο (Cr)	100	380	260	270	81	370	52,3	160	26	110	52,3	160	1100 *	50*	
Κοβάλτιο (Co)	9	240													
Χαλκός (Cu)	36	190	390	390	34	270	18,7	108	16	110	18,7	108	4,8	3,1	
Υδράργυρος (Hg)	0,3	10	0,41	0,59	0,15	0,71	0,13	0,70	0,15	1,3	0,13	0,70	1,8	0,94	
Μόλυβδος (Pb)	85	530	450	530	46,7	218	30,2	112	31	110	30,2	112	210	8,1	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί αναφορικά με τη φυσική εξασθένηση των μετάλλων σε θαλάσσια ιζήματα είναι περιορισμένη. Σκοπός της παρούσας έρευνας, ήταν η μελέτη της διαδικασίας της φυσικής εξασθένησης των μετάλλων σε θαλάσσια ιζήματα, από τη σκοπιά της κινητικότητας και διαθεσιμότητας των μετάλλων από το ίζημα προς την υδάτινη στήλη.

- Αρχικά προσδιορίστηκε η ολική συγκέντρωση των μετάλλων στα διάφορα δείγματα. Από τον προσδιορισμό της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων στα ιζήματα που προέρχονταν από διαφορετικές θέσεις δειγματοληψίας του λιμένα Πειραιά, παρατηρήθηκε ότι τα ιζήματα περιείχαν σημαντικές ποσότητες μετάλλων (κυρίως χαλκού, μολύβδου, ψευδαργύρου) παρουσιάζοντας σημαντική χωρική διακύμανση. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα δείγματα με το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικών στερεών παρατηρήθηκε ότι ήταν τα περισσότερο επιβαρημένα σε μέταλλα. Η ολική συγκέντρωση των μετάλλων στο ίζημα χρησιμοποιήθηκε για μια αρχική εκτίμηση των επιπέδων ρύπανσης.

- Διερευνήθηκε η κατανομή των μετάλλων στις γεωχημικές φάσεις του ιζήματος ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση των παραγόντων που επηρεάζουν την κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων. Εφαρμόζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων, προσδιορίστηκε η κατανομή των μετάλλων σε διάφορα κλάσματα - ανταλλάξιμα μέταλλα, μέταλλα δεσμευμένα σε ανθρακικά, μέταλλα δεσμευμένα σε οξείδια μαγγανίου και σιδήρου, μέταλλα δεσμευμένα σε οργανικό υλικό και θειούχα- που αντιστοιχούν σε διαφορετικές γεωχημικές φάσεις του ιζήματος. Τα μέταλλα παρουσίασαν συγκεκριμένη τάση δέσμευσης στις υπό εξέταση γεωχημικές φάσεις. Σε όλα τα δείγματα, ο χαλκός βρέθηκε κυρίως στο κλάσμα του οργανικού υλικού. Ο μολύβδος εκχυλίστηκε και στα πέντε κλάσματα, όμως στα περισσότερα δείγματα, περισσότερο από το 50% του μολύβδου βρέθηκε δεσμευμένο με τα οξείδια του σιδήρου. Και στην περίπτωση του ψευδαργύρου τα μεγαλύτερα ποσοστά του εκχυλίσιμου κλάσματος μετρήθηκαν στο κλάσμα των οξειδίων του σιδήρου.

Όσον αφορά το κλάσμα των ανταλλάξιμων μετάλλων, που είναι το πρώτο κλάσμα μετάλλων που εκχυλίζεται κατά τη μέθοδο της κλασματοποίησης, θεωρείται ότι πρόκειται για τα μέταλλα που είναι περισσότερο διαθέσιμα διότι είναι ασθενώς ροφημένα και συγκρατούνται με ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις στην επιφάνεια του ιζήματος. Ωστόσο, παρόλο που ο μολύβδος είχε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στο ανταλλάξιμο κλάσμα (>10 mg/kg DS), εντούτοις η εκχυλίσιμη ποσότητά του στις δοκιμές έκπλυσης με απιονισμένο και θαλασσινό νερό είναι χαμηλή. Ο χαλκός και ο ψευδάργυρος ήταν σε πολύ χαμηλά ποσοστά στο ανταλλάξιμο κλάσμα και σε αρκετές περιπτώσεις μη ανιχνεύσιμοι.

- Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα όπου εξετάστηκαν παράγοντες που επιδρούν στη φυσική εξασθένηση. Μελετήθηκε η επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών, όπως του pH και του διαλυτού οξυγόνου, στη διαθεσιμότητα των μετάλλων από τα ιζήματα. Όσον αφορά την επίδραση μεταβολών του pH στην εκλυόμενη συγκέντρωση, έγιναν πειράματα με δοκιμές έκπλυσης και με τη συσκευή διάβρωσης Microcosm, όπου παρατηρήθηκαν τα εξής:

Όλα τα ιζήματα από όλες τις θέσεις δειγματοληψίας που εξετάστηκαν, από τον λιμένα Πειραιά, τον Θερμαϊκό κόλπο και την περιοχή Κρανιδίου, είχαν αλκαλικό pH, με χαμηλότερη μετρηθείσα τιμή pH 7,30. Αν και αναμενόταν η μείωση της τιμής του pH του μέσου έκπλυσης να οδηγήσει σε αύξηση της κινητικότητας και της συγκέντρωσης των μετάλλων που εκχυλίζονται από το ιζήμα προς την υδάτινη στήλη, εντούτοις τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όσο χαμηλή και να ήταν η αρχική τιμή του pH του προστιθέμενου μέσου έκπλυσης, η συγκέντρωση των εκλυόμενων μετάλλων στο τέλος των δοκιμών έκπλυσης ήταν μικρή. Η αύξηση της οξύτητας δεν προκάλεσε την αντίστοιχη αύξηση στην εκχυλισιμότητα των μετάλλων, ακόμα και για τον ψευδάργυρο, ένα από τα μέταλλα που θεωρείται περισσότερο κινητικό. Επιπλέον, μετά την ανάμειξη με το ιζήμα και την ολοκλήρωση της δοκιμής έκπλυσης, το έκπλυμα αποκτούσε ουδέτερη προς αλκαλική τιμή pH περί της τιμής 8 (7,40-8,05). Αυτό δείχνει ότι η ποσότητα του μετάλλου που θα εκχυλιστεί δεν εξαρτάται από την αρχική τιμή pH της υδάτινης στήλης, αλλά από την τελική τιμή pH που θα αποκτήσει. Και στα πειράματα με τη συσκευή διάβρωσης Microcosm αλλά και στις δοκιμές έκπλυσης παρατηρήθηκε εξουδετέρωση των προστιθέμενων υδρογονοκατιόντων και αύξηση της τελικής τιμής pH, η οποία αποδόθηκε στη ρυθμιστική ικανότητα του ιζήματος κυρίως, εξαιτίας της παρουσίας των ανθρακικών, αλλά και άλλων συστατικών του ιζήματος. Επομένως συμπεραίνεται ότι η ποσότητα του μετάλλου που θα εκχυλιστεί εξαρτάται και από τα χαρακτηριστικά και τα συστατικά του ιζήματος τα οποία επηρεάζουν την τελική τιμή του pH που θα αποκτήσει το μέσο έκπλυσης.

Για να διερευνηθούν οι επιφερόμενες αλλαγές στη διαθεσιμότητα των μετάλλων λόγω μεταβολών των περιβαλλοντικών συνθηκών ως προς το διαλυτό οξυγόνο, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές έκπλυσης με οξυγονωμένο και αποξυγονωμένο θαλασσινό νερό, και εφαρμόστηκε η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων στα ιζήματα πριν και μετά τις δοκιμές έκπλυσης. Αυτό που διαπιστώθηκε ήταν ότι η διαθεσιμότητα των μετάλλων δεν επηρεάστηκε από ήπιες μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών. Στην περίπτωση των οξειδωτικών συνθηκών, αναμένεται τα μέταλλα που βρίσκονται προσροφημένα και συγκρατούνται από συστατικά που επηρεάζονται από την οξείδωση, κυρίως το οργανικό υλικό, να εκλυθούν και να μεταφερθούν στην υδάτινη φάση λόγω οξείδωσης των οξειδώσιμων υλικών. Παρολαυτά παρέμειναν μη κινητικά και διαθέσιμα και δεν μεταφέρθηκαν στην υδάτινη στήλη. Εφαρμόζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων διαπιστώθηκε ότι φαινόμενα ανακατανομής και επαναπροσρόφησης των εκλυόμενων μετάλλων από άλλες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης του ιζήματος όπως τα ανθρακικά, ή και κατακρήμνιση σχηματιζόμενων αδιάλυτων ενώσεων, συμβάλουν στη δέσμευση των εκλυόμενων μετάλλων από άλλα συστατικά των ιζημάτων και στη μείωση της διαθεσιμότητας των μετάλλων. Αυτού του είδους πληροφορίες είναι απαραίτητες στην πράξη, για την πρόβλεψη πιθανών επιπλοκών κατά τις εργασίες βυθοκόρησης σε ποτάμια, στις εκβολές ποταμιών, στα λιμάνια κ.α. όπου ανοξικό ιζήμα επαναιωρείται ή καταβυθίζεται

σε οξυγονωμένα νερά ή εναποτίθεται από περιοχές με γλυκό νερό σε νερά με μεγαλύτερη αλατότητα. Και σε αυτές τις δοκιμές διαπιστώθηκε ο σημαντικός ρόλος των ανθρακικών στη δέσμευση μετάλλων όταν είναι ελεύθερα ή εκλύονται στην υδάτινη στήλη.

- Ένα σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει στην παρούσα διατριβή είναι ότι τα συγκεκριμένα θαλάσσια ιζήματα, παρά την υψηλή συγκέντρωσή τους σε ολικά μέταλλα, έχουν την ικανότητα να συγκρατούν τα μέταλλα καθιστώντας τα μη ευκίνητα. Αυτό προκύπτει από τις χαμηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων που μετρήθηκαν στο έκπλυμα κατά τις δοκιμές έκπλυσης βάσει του προτύπου EN 12457/1. Το ποσοστό της συγκέντρωσης του διαλυτού μετάλλου προς την ολική συγκέντρωσή του στο ίζημα ήταν πολύ χαμηλό, υποδηλώνοντας χαμηλή διαθεσιμότητα και κινητικότητα αυτών των μετάλλων. Για τον μόλυβδο τα ποσοστά κυμάνθηκαν από 0,004 έως 0,38%, για το χαλκό από 0,03 έως 0,18%, και για τον ψευδάργυρο από 0,03 έως 0,54%.

- Από τα πειράματα όπου έγινε σύγκριση της συγκέντρωσης των μετάλλων που εκλύεται κατά τις δοκιμές έκπλυσης με απιονισμένο και θαλασσινό νερό, φάνηκε ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στην υδάτινη στήλη είναι χαμηλές. Παρολαυτά διαπιστώθηκε ότι με το θαλασσινό νερό εκλύεται μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλων, κυρίως για τον χαλκό και τον ψευδάργυρο. Αυτό δείχνει τον σημαντικό ρόλο των χλωριόντων του θαλασσινού νερού στην έκλυση και μεταφορά μετάλλων στην υδάτινη στήλη, λόγω σχηματισμού σύμπλοκων ενώσεων με τα μέταλλα. Επιπλέον, η υψηλότερη συγκέντρωση των μετάλλων στο θαλασσινό νερό πιθανόν να οφείλεται και στα κατιόντα που περιέχονται στο θαλασσινό νερό, όπως του νατρίου, του καλίου, του ασβεστίου και του μαγνησίου. Εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης αυτών των κατιόντων πιθανόν να λάβουν χώρα αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής που θα οδηγήσουν σε αύξηση της κινητικότητας και διαθεσιμότητας των μετάλλων, προκαλώντας τη σταθερή έκλυση μικρής ποσότητας μετάλλων. Συνεπώς, αν και τα μέταλλα είναι προσροφημένα και δεσμευμένα στο ίζημα, εντούτοις σε συνθήκες επαναιώρησης σε θαλασσινό νερό εννοείται η μεταφορά μικρής αλλά σταθερής ποσότητας προς την υδάτινη στήλη. Από την άλλη, η κινητικότητα του μολύβδου δεν επηρεάστηκε από το θαλασσινό νερό. Αν και ο μόλυβδος έχει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στο ανταλλάξιμο κλάσμα, σε σχέση με τα άλλα μέταλλα, εντούτοις, κατά την ανάμειξή του με το θαλασσινό νερό, δεν παρουσίασε την αναμενόμενη κινητικότητα. Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στο έκπλυμα του θαλασσινού νερού ήταν χαμηλές και το ποσοστό της συγκέντρωσης του εκλυόμενου μολύβδου προς τη συγκέντρωσή του στο ίζημα κυμάνθηκε από 0,0007 έως 0,008%, ενώ ο ψευδάργυρος παρουσίασε μεγαλύτερη κινητικότητα και υψηλότερες συγκεντρώσεις στο θαλασσινό νερό σε σχέση με αυτές που μετρήθηκαν στο απιονισμένο νερό. Το ποσοστό της συγκέντρωσης του εκλυόμενου ψευδάργυρου στο θαλασσινό νερό προς τη συγκέντρωσή του στο ίζημα, κυμάνθηκε από 0,03 έως 0,06%.

- Εξαιτίας των πολλών διεργασιών που συνθέτουν τη φυσική εξασθένηση, των πολλών παραμέτρων που την επηρεάζουν, καθώς και του αργού ρυθμού εξέλιξής της, η φυσική εξασθένηση προσεγγίστηκε εφαρμόζοντας διαδοχικές εκπλύσεις με οξυγονωμένο απιονισμένο και θαλασσινό νερό. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν ήταν τα εξής:

Στις διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης με απιονισμένο νερό για τον μόλυβδο παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσής του στο έκπλυμα μέχρι την τέταρτη και πέμπτη επανάληψη έκπλυσης, ενώ στις επόμενες η συγκέντρωσή του μειώθηκε σημαντικά. Στην περίπτωση του ψευδαργύρου και του χαλκού, τα αποτελέσματα έδειξαν μια σχετικά γρήγορη μείωση της συγκέντρωσής τους μετά από τρεις και τέσσερις επαναλήψεις αντίστοιχα, ενώ στους επόμενους κύκλους έκπλυσης, η έκπλυση των μετάλλων ήταν μικρή αλλά σταθερή, παρόλο που η ολική συγκέντρωση των μετάλλων στο ίζημα ήταν σημαντικά υψηλή. Συσχετίζοντας την αθροιστική συγκέντρωση των μετάλλων στο έκπλυμα μετά την ολοκλήρωση των επαναλήψεων των διαδοχικών εκπλύσεων με την ολική συγκέντρωση των μετάλλων στο ίζημα προκύπτει ότι το ποσοστό του χαλκού που εκλύεται είναι 0,06%, για τον μόλυβδο 0,02% και για τον ψευδάργυρο 0,27%.

Στις διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης με θαλασσινό νερό παρατηρήθηκε ότι σε όλους τους κύκλους έκπλυσης, έγινε έκλυση μικρής αλλά σταθερής συγκέντρωσης των μετάλλων. Μετά τον 4^ο κύκλο έκπλυσης η συγκέντρωση των εκλυόμενων μετάλλων σταθεροποιήθηκε, όμως εξακολουθούσε να εκλύεται μικρή αλλά σταθερή συγκέντρωση των μετάλλων.

Η επίδραση της αλατότητας και των χλωριόντων του θαλασσινού νερού στην κινητοποίηση των μετάλλων είναι σημαντική κυρίως για τον ψευδάργυρο και τον χαλκό. Όμως ο μόλυβδος παρουσίασε διαφορετική συμπεριφορά. Στις διαδοχικές δοκιμές έκπλυσης με θαλασσινό νερό η ποσότητα και η συγκέντρωση του μολύβδου που εκλύθηκε στο θαλασσινό νερό ήταν μικρότερη από αυτήν που εκλύθηκε στο απιονισμένο νερό. Η εκλυόμενη ποσότητα των μετάλλων -του ψευδαργύρου και του χαλκού- στο θαλασσινό νερό ήταν σχετικά σταθερή και σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ποσότητα κατά τις εκπλύσεις με απιονισμένο νερό. Μετά την ολοκλήρωση των διαδοχικών εκπλύσεων η συνολική ποσότητα του ψευδάργυρου που εκχυλίστηκε στο θαλασσινό νερό ήταν εννέα φορές μεγαλύτερη από την ποσότητα που εκχυλίστηκε στο απιονισμένο νερό. Αντίστοιχα για τον χαλκό, ήταν επτά φορές μεγαλύτερη από την ποσότητα που εκλύεται στο απιονισμένο νερό. Συσχετίζοντας την αθροιστική συγκέντρωση των μετάλλων στο έκπλυμα μετά την ολοκλήρωση των επαναλήψεων των διαδοχικών εκπλύσεων με την ολική συγκέντρωση των μετάλλων στο ίζημα προκύπτει ότι το ποσοστό του χαλκού που εκλύεται είναι 0,41%, του μολύβδου 0,005% και του ψευδαργύρου 2,26%.

Επομένως, στις δοκιμές οξυγόνωσης, αποξυγόνωσης, στα πειράματα μεταβολής του pH καθώς και στα πειράματα που χρησιμοποιήθηκε ίζημα εμπλουτισμένο με μέταλλα, διακρίνεται πόσο σημαντικό ρόλο παίζουν τα ανθρακικά στη δέσμευση μετάλλων που είναι ελεύθερα, ή εκλύονται λόγω μεταβολών στην υδάτινη στήλη.

Επιπρόσθετα, εφαρμόστηκε η δοκιμή τοξικότητας AVS-SEM που έχει προταθεί από την EPA για τον τοξικολογικό χαρακτηρισμό των ιζημάτων. Ο προσδιορισμός των AVS-SEM αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την εκτίμηση της τοξικότητας. Όμως όπως διαπιστώθηκε, τα AVS δεν αποτελούν τον μοναδικό δεσμευτή των μετάλλων. Υπάρχουν και άλλα συστατικά του ιζήματος τα οποία δεσμεύουν και περιορίζουν την κινητικότητα των μετάλλων.

- Η ανομοιομορφία που υπάρχει μεταξύ των διάφορων μεθόδων που περιγράφουν διαφορετικές εκχυλιστικές διαδικασίες που εφαρμόζονται παγκοσμίως, ως προς το είδος των εκχυλιστικών μέσων και τις πειραματικές συνθήκες, έχει ως αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων ή η εκτίμηση των μεθόδων. Για να γίνει σύγκριση μεταξύ των μεθόδων, συσχετίστηκαν οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν στην παρούσα διατριβή. Επιπλέον εξετάστηκε εάν θα μπορούσε να αντικατασταθεί η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων από τη μέθοδο εκχύλισης με 1 M υδροχλωρικό οξύ για την εκτίμηση της κινητικότητας και διαθεσιμότητας των μετάλλων. Η εκχύλιση με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος στοχεύει στις περισσότερες κινητικά ασταθείς φάσεις των μετάλλων και θα μπορούσε να αποτελέσει μια καλή εναλλακτική των μεθόδων των διαδοχικών εκχυλίσεων για την εκτίμηση του δυνητικά διαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει θετική και καλή συσχέτιση μεταξύ των δύο μεθόδων. Συσχετίζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων με την εκχύλιση με διάλυμα 1 M υδροχλωρικού οξέος, το οποίο εφαρμόζεται στη δοκιμή των AVS-SEM, προέκυψε για τον χαλκό πολύ καλή γραμμική συσχέτιση, με συντελεστή συσχέτισης $r = 0,963$, και για τον μόλυβδο και τον χαλκό καλή συσχέτιση με $r = 0,784$ και $r = 0,788$, αντίστοιχα. Συνεπώς θα μπορούσε να αποτελέσει εναλλακτική της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων, όμως, εάν χρειάζονται περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη φύση και τον τρόπο δέσμευσης των μετάλλων στο ιζήμα, τη χημική συμπεριφορά και τις πιθανές περιβαλλοντικές συνέπειες των μετάλλων στα ιζήματα, τότε θα πρέπει να εφαρμόζεται η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων.

- Τέλος, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής διερευνήθηκαν η διεργασία της διάβρωσης και των επιπτώσεών της στην τύχη και στη μεταφορά των μετάλλων στην υδάτινη στήλη, χρησιμοποιώντας τη συσκευή διάβρωσης Microcosm, μια συσκευή που έχει βαθμονομηθεί να εφαρμόζει ομοιόμορφη διατμητική τάση στην επιφάνεια του ιζήματος. Εκτιμήθηκαν οι σταθερές του Παρθενιάδη και η κρίσιμη ταχύτητα διάβρωσης των ιζημάτων. Από τις μετρήσεις των ανιχνεύσιμων μετάλλων (μόλυβδου και χαλκού) στην υπερκείμενη υδάτινη στήλη, φάνηκε ότι η αύξηση της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης μπορεί να προκάλεσε μικρή αύξηση στην εκλυόμενη διαλυτή συγκέντρωση των μετάλλων, όμως δεν προκάλεσε ανάλογη αύξηση με την αύξηση της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης. Ακόμα και όταν χρησιμοποιήθηκε ιζήμα εμπλουτισμένο με μέταλλα, δεν πραγματοποιήθηκε ανάλογη αύξηση στη συγκέντρωση των διαλυτών μετάλλων στην υπερκείμενη στήλη όταν αυξήθηκε η διατμητική τάση που εφαρμόστηκε στον πυθμένα. Η αύξηση της συγκέντρωσης των διαλυτών μετάλλων κυρίως στην αρχή της δεύτερης φάσης των πειραμάτων, πιθανόν να οφειλόταν κυρίως στο φαινόμενο της διάχυσης και σε μικρότερο βαθμό στη διάβρωση.

Όταν πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαφορετική χρονική διάρκεια ανάδευσης παρατηρήθηκε ότι για μικρούς χρόνους ανάδευσης, δύο ωρών σε κάθε βήμα, η σταδιακή αύξηση της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης προκάλεσε αύξηση ανάλογη της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών στην υδάτινη στήλη. Η συγκέντρωση των ολικών μετάλλων στο έκπλυμα βρέθηκε να είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών. Για μεγαλύτερους χρόνους ανάδευσης, 20 ωρών σε κάθε βήμα, η σταδιακή αύξηση της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης δεν προκάλεσε ανάλογη αύξηση των αιωρούμενων

στερεών στην υδάτινη στήλη. Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων για ανάδευση 20 ωρών σε κάθε βήμα, ήταν πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις όταν η ανάδευση σε κάθε βήμα είχε διάρκεια δύο ώρες, κάτι που θα μπορούσε να αποδοθεί σε φαινόμενα κροκίδωσης, συσσωμάτωσης και καθίζησης. Η συγκέντρωση του διαλυτού χαλκού ήταν χαμηλή, και η τιμή του ήταν χαμηλότερη για ανάδευση διάρκειας σε κάθε βήμα 20 ωρών, από όταν εφαρμόστηκε βήμα δύο ωρών. Η συγκέντρωση του διαλυτού μολύβδου ήταν χαμηλή και δεν επηρεάστηκε από τη χρονική διάρκεια του εφαρμοζόμενου βήματος. Οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων διαλυτών μετάλλων ήταν μη ανιχνεύσιμες.

Επομένως φαίνεται ο βασικός μηχανισμός μεταφοράς διαλυτών μετάλλων προς την υδάτινη στήλη να είναι η διάχυση. Η διάβρωση προκάλεσε αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων μετάλλων κατά αναλογία με της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών κατά τη μικρής διάρκειας ανάδευση. Όμως στην περίπτωση ανάδευσης μεγάλης χρονικής διάρκειας, διεργασίες όπως η κροκίδωση και η συσσωμάτωση, οδήγησαν σε μείωση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων μετάλλων και στερεών.

- Σε όλες τις σειρές πειραμάτων που εξετάστηκε η επίδραση του pH, διαπιστώθηκε ότι ήταν σημαντική η εξουδετέρωση της οξύτητας από τα συστατικά του ιζήματος κατά την επαναιώρησή του, στην οξυνισμένη υπερκείμενη στήλη. Η τελική τιμή του pH στην υδάτινη στήλη καθόρισε σε μεγάλο βαθμό την έκλυση των διαλυτών μετάλλων προς την υδάτινη στήλη. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ιζήματος που επηρεάζουν την τελική τιμή pH που θα αποκτήσει η υπερκείμενη υδάτινη στήλη, επηρεάζουν περισσότερο την εκλυόμενη ποσότητα του μετάλλου στην υδάτινη στήλη, από ότι η εφαρμοζόμενη διατημητική τάση.

Συνεπώς, αύξηση της διατημητικής τάσης που εφαρμόστηκε στην επιφάνεια του ιζήματος δεν προκάλεσε ανάλογη αύξηση στη συγκέντρωση των διαλυτών μετάλλων της υπερκείμενης υδάτινης στήλης. Επιπλέον, είναι σημαντική η συμβολή των διεργασιών κροκίδωσης και συσσωμάτωσης στη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών και ολικών μετάλλων στην υπερκείμενη υδάτινη στήλη καθώς και του φαινομένου της διάχυσης στη μεταφορά διαλυτών μετάλλων προς την υδάτινη στήλη για τα συγκεκριμένα ιζήματα.

- Επιπρόσθετα, η μεθοδολογία χαρακτηρισμού των βυθοκορημάτων που προτείνεται, συμβάλει στην κατάσταση σχεδίου λήψης απόφασης για την επιλογή κατάλληλου τρόπου διαχείρισης του υλικού που προέρχεται από εργασίες εκβάθυνσης. Στη μεθοδολογία χαρακτηρισμού των βυθοκορημάτων, προτάθηκαν και συνδυάστηκαν οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν σε αυτήν τη διατριβή ώστε να καθοριστεί η διαθεσιμότητα των μετάλλων. Είναι σημαντικό να κατανοηθεί η συμπεριφορά και η κατανομή των μετάλλων στα ιζήματα ώστε να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με τη δυναμική κινητικότητα και διαθεσιμότητά τους, κάτι που θα καθορίσει τον μετέπειτα τρόπο διαχείρισης των ρυπασμένων βυθοκορημάτων. Εφαρμόζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων, τα μέταλλα μπορούν να κλασματοποιηθούν στις διάφορες γεωχημικές φάσεις οι οποίες να έχουν σχεδιαστεί συναρτήσει με τις συνθήκες που θα επικρατούν στους χώρους απόθεσης, και τα προβλήματα που μπορεί να προκύψουν κατά τη διάθεση των βυθοκορημάτων.

-Καταλήγοντας, διαπιστώθηκε ότι αν και τα ιζήματα περιείχαν μέταλλα σε υψηλή συγκέντρωση, εντούτοις τα μέταλλα βρίσκονταν ισχυρά προσροφημένα στα θαλάσσια

ιζήματα που εξετάστηκαν στα οποία εντοπίστηκε χαρακτηριστική κατανομή των μετάλλων-χαλκού, μολύβδου, ψευδαργύρου- στις εξεταζόμενες γεωχημικές φάσεις, καθιστώντας τα μέταλλα μη κινητικά και διαθέσιμα. Επιφερόμενες μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών δεν προκάλεσαν σημαντική αύξηση της κινητικότητας και διαθεσιμότητας των μετάλλων, κυρίως του διαλυτού κλάσματος το οποίο είναι και το περισσότερο βιοδιαθέσιμο, εξαιτίας της σημαντικής συμβολής των γεωχημικών φάσεων του ιζήματος που του προσέδωσαν σημαντική ρυθμιστική ικανότητα. Επιπλέον, φαινόμενα ανακατανομής και επαναπροσρόφησης των εκλυόμενων μετάλλων από άλλες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης του ιζήματος συνέβαλαν στη μείωση της διαθεσιμότητας των μετάλλων. Στις δοκιμές οξυγόνωσης, αποξυγόνωσης και στα πειράματα μεταβολής του pH, διαπιστώθηκε ο σημαντικός ρόλος των ανθρακικών στη δέσμευση μετάλλων όταν είναι ελεύθερα, ή εκλύονται στην υδάτινη στήλη. Φαίνεται ότι τα ιζήματα με αλκαλικό pH μπορούν να συγκρατήσουν τα βαρέα μέταλλα. Επομένως, το αλκαλικό pH των εξεταζόμενων θαλάσσιων ιζημάτων συμβάλλει στη συγκράτηση των μετάλλων και στη μείωση της κινητικότητάς τους στο ιζήμα. Μακροπρόθεσμα, σε συνθήκες φυσικής εξασθένησης, στο περιβάλλον τα μέταλλα θα παραμείνουν δεσμευμένα και προσροφημένα στο ιζήμα.

- Η πρωτοτυπία της εργασίας είναι ότι μελετήθηκε η φυσική εξασθένηση των μετάλλων σε θαλάσσια ιζήματα, ένα πεδίο όπου μέχρι στιγμής η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί είναι περιορισμένη. Σε επίπεδο μεθόδων είναι ότι εφαρμόστηκε η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων του Tessier για την κλασματοποίηση των μετάλλων σε θαλάσσια ιζήματα προερχόμενα από τον λιμένα Πειραιά διαπιστώνοντας μια συγκεκριμένη τάση δέσμευσης των μετάλλων στις υπό εξέταση γεωχημικές φάσεις. Επιπλέον έγινε σύγκριση της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων βάσει Tessier με το πρωτόκολλο της BCR και διαπιστώθηκε ότι οι διαφορετικές πειραματικές συνθήκες που προτείνονται στις δύο μεθόδους για την κλασματοποίηση και την κατανομή των μετάλλων στο ιζήμα, καθιστούν αδύνατη τη συσχέτιση των κλασμάτων μεταξύ τους.

Είναι πολύ σημαντικά τα ευρήματα της έρευνας διότι αποδεικνύουν ότι τα μέταλλα, παρά την υψηλή συγκέντρωσή τους στα ιζήματα, βρίσκονται δεσμευμένα και ισχυρά προσροφημένα σε διάφορες γεωχημικές φάσεις των ιζημάτων, καθιστώντας τα μη κινητικά και διαθέσιμα. Οι μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών δεν αυξάνουν σημαντικά την κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων, εξαιτίας της συμβολής των γεωχημικών φάσεων του θαλάσσιου ιζήματος που του προσδίδουν σημαντική ρυθμιστική ικανότητα. Επιπλέον, φαινόμενα ανακατανομής και επαναπροσρόφησης των εκλυόμενων μετάλλων σε άλλες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης του ιζήματος συμβάλλουν στη μείωση της διαθεσιμότητας των μετάλλων. Μακροπρόθεσμα, σε συνθήκες φυσικής εξασθένησης, στο θαλάσσιο περιβάλλον τα μέταλλα θα παραμείνουν δεσμευμένα και προσροφημένα στο ιζήμα. Επομένως, η φυσική εξασθένηση αποτελεί μια βιώσιμη τεχνική αποκατάστασης ιζημάτων σε θαλάσσιο περιβάλλον.

- Μελλοντικά, είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν πειράματα με τα οποία να συσχετίζονται οι διάφορες εκχυλιστικές μέθοδοι μεταξύ τους καθώς και οι μέθοδοι των διαδοχικών εκχυλίσεων ώστε να επιτευχθεί εναρμόνιση μεταξύ των εκχυλιστικών μεθόδων και των μεθόδων κλασματοποίησης. Και οι δύο κατηγορίες μεθόδων μπορούν να αποτελέσουν πολύτιμα εργαλεία κατά τη λήψη απόφασης για τη διαχείριση των βυθοκορημάτων.

Η μέθοδος χαρακτηρισμού των βυθοκορημάτων που προτείνεται στη διατριβή, θα μπορούσε να συμπεριληφθεί συμβάλλοντας στην κατάσταση σχεδίου λήψης απόφασης για τη διαχείριση βυθοκορήματος. Η μεθοδολογία χαρακτηρισμού των βυθοκορημάτων θα πρέπει να είναι σε άμεση συνάρτηση με τις διαθέσιμες εναλλακτικές διαχειρίσεις, δίνοντας έμφαση στην επαναχρησιμοποίηση αυτών των υλικών. Στα κριτήρια χαρακτηρισμού των βυθοκορημάτων θα πρέπει να δοθεί μεγαλύτερη βαρύτητα σε παραμέτρους που δίνουν πληροφορίες αναφορικά με τα κινητικά και τα δυναμικά διαθέσιμα κλάσματα των μετάλλων. Η δοκιμή εκχύλισης με διάλυμα 1 M υδροχλωρικό οξύ ή κάποιο άλλο εκχυλιστικό μέσο, θα μπορούσε να αντικαταστήσει τη δοκιμή τοξικότητας AVS-SEM και τη μέθοδο κλασματοποίησης στο εννοιακό μοντέλο Λήψης Απόφασης στη Βαθμίδα Ι. Όμως είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν περισσότερα πειράματα και με άλλα εκχυλιστικά μέσα εφαρμόζοντάς τα σε βυθοκορήματα και από άλλες θαλάσσιες περιοχές για την εύρεση του εκχυλιστικού μέσου με την καλύτερη συσχέτιση με τις μεθόδους των διαδοχικών εκχυλίσεων.

Διαπιστώνοντας τη σημασία της ρυθμιστικής ικανότητας των θαλάσσιων ιζημάτων στη συγκράτηση και ακινητοποίηση των μετάλλων, προτείνεται ο χαρακτηρισμός των βυθοκορημάτων όταν εξετάζεται ο τρόπος διαχείρισής τους, να γίνεται σε σχέση και με τη ρυθμιστική τους ικανότητα και την ικανότητα ιοντοανταλλαγής για τη μεσοπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη πρόγνωση των διεργασιών κινητοποίησης των μετάλλων.

Τέλος, σε επίπεδο μεθόδων, για τον έλεγχο ποιότητας της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων Tessier, είναι απαραίτητο να παρασκευαστεί πιστοποιημένο υλικό αναφοράς με τη μέθοδο που προτείνεται από τον Tessier εφαρμοσμένο σε ίζημα, όπως υπάρχει το CRM 701 το οποίο έχει πιστοποιηθεί βάσει του πρωτόκολλου BCR. Επιπλέον, λόγω της μεγάλης χρονικής διάρκειας των περισσότερων σταδίων της μεθόδου του Tessier προτείνεται να διερευνηθεί η αποτελεσματικότητα εφαρμογής ταχύτερων τεχνικών για την εκχύλιση των μετάλλων π.χ. εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα ή υπερήχους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ΚΑΒΒΑΔΑ, Μ. & ΠΑΝΤΑΖΙΔΟΥ, Μ. (2003) Στοιχεία Περιβαλλοντικής Γεωτεχνικής, Έκδοση Ε.Μ.Πολυτεχνείο.
- ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΥ, Γ., ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ, Β. & ΦΩΣΚΟΛΟΣ, Α. (2004) Γεωχημική και ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων του κόλπου Ελευσίνας-Μελέτη ανθρωπογενούς επίδρασης, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004, Πρακτικά 10^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004.
- ΚΑΤΣΙΡΗ, Α. (2005) Σχηματικό μοντέλο λήψης απόφασης για τη διαχείριση ρυπασμένων ιζημάτων, 3^ο Πανελλήνιο συνέδριο Διαχείρισης και Βελτίωσης παράκτιων ζωνών, Αθήνα, 21-24 Νοεμβρίου 2005, 271-282.
- ΚΑΤΣΙΡΗ, Α., ΘΕΟΧΑΡΗΣ, Ι., ΔΑΜΙΚΟΥΚΑ, Ι. & ΚΟΝΤΟΓΙΩΡΓΗ, Χ. (2011) Ποιοτική Αξιολόγηση Ιζημάτων Λιμένα Πειραιά, 5^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Διαχείρισης και Βελτίωσης Παράκτιων Ζωνών, Αθήνα Νοέμβριος 2011.
- ΚΕΛΕΠΕΡΤΖΗΣ, Α. Ε. (2007) Γεωχημεία, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα.
- ΟΞΕΝΚΙΟΥΝ-ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ, Μ. (1997) Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης- Οπτικές Μέθοδοι, ΕΜΠ, Αθήνα.
- ΠΑΡΙΣΑΚΗΣ, Γ. Κ. (1996) Βασικές Αρχές Αναλυτική Χημείας, Παπασωτηρίου, Αθήνα.
- ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ, Π. ΟΔ. (1997) Γενική Χημεία 1. Γενικό Μέρος, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα.

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ACCOMASSO, G. M., ZELANO, V., DANIELE, P. G., GASTALDI, D., GINEPRO, M. & OSTACOLI, G. (1993) A study on the reproducibility of Tessier extractions in a fluvial sediment and a comparison between different dissolution procedures in a reference material. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 49, 1205-1212.
- ADRIANO, D. C., BOLAN, N. S., VANGRONSVELD, J., WENZEL, W. W. & DANIEL, H. (2005) Heavy metals. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Oxford, Elsevier.
- AGAZZI, A. & PIROLA, C. (2000) Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation. *Microchemical Journal*, 67, 337-341.
- AGEMIAN, H. & CHAU, A.S.Y. (1977) Study of different analytical extraction methods for non-detrital heavy-metals in aquatic sediments, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 6 (1), 69-82.

- AHLF, W., DROST, W. & HEISE, S. (2009) Incorporation of metal bioavailability into regulatory frameworks-metal exposure in water and sediment. *Journal of Soils and Sediments*, 9, 411-419.
- AJAYI, S. O. & VANLOON, G. W. (1989) Studies on redistribution during the analytical fractionation of metals in sediments. *Science of the Total Environment*, 87-8, 171-187.
- AL-MASRI, M. S., AL-KHARFAN, K. & AL-SHAMALI, K. (2006) Speciation of Pb, Cu and Zn determined by sequential extraction for identification of air pollution sources in Syria. *Atmospheric Environment*, 40, 753-761.
- ALBORES, A. F., CID, B. P., GOMEZ, E. F. & LOPEZ, E. F. (2000) Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples. *Analyst*, 125, 1353-1357.
- ALEXA, N., ZHANG, H. & LEAD, J. R. (2009) Development of a miniaturized diffusive gradients in thin films (DGT) device. *Analytica Chimica Acta*, 655, 80-85.
- ALEXANDER, M. (2000) Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science & Technology*, 34, 4259-4265.
- ALLEN, H. E., FU, G. M. & DENG, B. L. (1993) Analysis of Acid-Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 1441-1453.
- ALVAREZ-GUERRA, M., BALLABIO, D., AMIGO, J. M., BRO, R. & VIGURI, J. R. (2010) Development of models for predicting toxicity from sediment chemistry by partial least squares-discriminant analysis and counter-propagation artificial neural networks. *Environmental Pollution*, 158, 607-614.
- ALVAREZ, M. B., MALLA, M. E. & BATISTONI, D. A. (2001) Comparative assessment of two sequential chemical extraction schemes for the fractionation of cadmium, chromium, lead and zinc in surface coastal sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 369, 81-90.
- AMOEDO, L., CAPELO, J. L., LAVILLA, I. & BENDICHO, C. (1999) Ultrasound-assisted extraction of lead from solid samples: a new perspective on the slurry-based sample preparation methods for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1221-1226.
- AMOS, C. L., GRANT, J., DABORN, G. R. & BLACK, K. (1992) Sea carousel - a benthic, annular flume. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 34, 557-577.
- AN, J., KIM, J. Y., KIM, K. W., PARK, J. Y., LEE, J. S. & JANG, M. (2011) Natural attenuation of arsenic in the wetland system around abandoned mining area. *Environmental Geochemistry and Health*, 33, 71-80.
- AN, Y. J., KAMPBELL, D. H., WEAVER, J. W., WILSON, J. T. & JEONG, S. W. (2004) Natural attenuation of trichloroethene and its degradation products at a lake-shore site. *Environmental Pollution*, 130, 325-335.
- AN, Y. J. & KAMPBELL, D. H. (2003) Total, dissolved, and bioavailable metals at Lake Texoma marinas. *Environmental Pollution*, 122, 253-259.
- ANDERSON, K. A., HILLWALKER, W. E., SVEN ERIK, J. & BRIAN, F. (2008) Bioavailability. *Encyclopedia of Ecology*. Oxford, Academic Press.

- ANDERSON, P., DAVIDSON, C. M., DUNCAN, A. L., LITTLEJOHN, D., URE, A. M. & GARDEN, L. M. (2000) Column leaching and sorption experiments to assess the mobility of potentially toxic elements in industrially contaminated land. *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 234-239.
- ANKLEY, G. T. (1996) Evaluation of metal/acid-volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 2138-2146.
- ANKLEY, G. T., MATTSON, V. R., LEONARD, E. N., WEST, C. W. & BENNETT, J. L. (1993) Predicting the acute toxicity of copper in fresh-water sediments - evaluation of the role of Acid-Volatile Sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 315-320.
- ANKLEY, G. T., PHIPPS, G. L., LEONARD, E. N., BENOIT, D. A., MATTSON, V. R., KOSIAN, P. A., COTTER, A. M., DIERKES, J. R., HANSEN, D. J. & MAHONY, J. D. (1991) Acid-Volatile Sulfide as a factor mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 1299-1307.
- ARAIN, M. B., KAZI, T. G., JAMALI, M. K., AFRIDI, H. I., JALBANI, N., SARFRAZ, R. A., BAIG, J. A., KANDHRO, G. A. & MEMON, M. A. (2008) Time saving modified BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 235-239.
- ARGESE, E., BETTIOL, C., CEDOLIN, A., BERTINI, S. & DELANEY, E. (2003) Speciation of heavy metals in sediments of the lagoon of Venice collected in the industrial area. *Annali Di Chimica*, 93, 329-336.
- ARIAS, R., BARONA, A., IBARRA-BERASTEGI, G., ARANGUIZ, I. & ELIAS, A. (2008) Assessment of metal contamination in dredged sediments using fractionation and Self-Organizing Maps. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 78-85.
- ARIAS, Y. M., OBRAZTSOVA, A., TEBO, B. M. & GREEN-RUIZ, C. (2003) Natural attenuation of Cr(VI) contamination in laboratory mesocosms. *Geomicrobiology Journal*, 20, 389-401.
- ARIZA, J. L. G., GIRALDEZ, I., SANCHEZ-RODAS, D. & MORALES, E. (2000a) Comparison of the feasibility of three extraction procedures for trace metal partitioning in sediments from south-west Spain. *Science of the Total Environment*, 246, 271-283.
- ARIZA, J. L. G., GIRALDEZ, I., SANCHEZ-RODAS, D. & MORALES, E. (2000b) Selectivity assessment of a sequential extraction procedure for metal mobility characterization using model phases. *Talanta*, 52, 545-554.
- ARIZA, J. L. G., MORALES, E., SANCHEZ-RODAS, D. & GIRALDEZ, I. (2000c) Stability of chemical species in environmental matrices. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 19, 200-209.
- ASTA, M. P., AYORA, C., ROMAN-ROSS, G., CAMA, J., ACERO, P., GAULT, A. G., CHARNOCK, J. M. & BARDELLI, F. (2010) Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt, SW Spain): The role of iron precipitates. *Chemical Geology*, 271, 1-12.

- ASTM (2002) American Society for Testing of Materials, Standard test method for shake extraction of solid waste with water, D3987, Vol.11.04, pp. 1-5.
- ASTM (2010) American Society for Testing of Materials, Standard Guide for Remediation of Ground Water by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites E1943-98.
- AUSTEN, M. C., MCEVOY, A. J. & WARWICK, R. M. (1994) The specificity of meiobenthic community responses to different pollutants - results from microcosm experiments. *Marine Pollution Bulletin*, 28, 557-563.
- AXE, L. & TRIVEDI, P. (2002) Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous amorphous Al, Fe, and Mn oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 247, 259-265.
- BACON, J. R. & DAVIDSON, C. M. (2008) Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 133, 25-46.
- BAEYENS, W., MONTENY, F., LEERMAKERS, M. & BOUILLON, S. (2003) Evaluation of sequential extractions on dry and wet sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376, 890-901.
- BARONA, A. & ROMERO, F. (1996) Distribution of metals in soils and relationships among fractions by principal component analysis. *Soil Technology*, 8, 303-319.
- BATLEY, G. E. & GARDNER, D. (1977) Sampling and storage of natural-waters for trace-metal analysis. *Water Research*, 11, 745-756.
- BATLEY, G. E. & GILES, M. S. (1979) Solvent displacement of sediment interstitial waters before trace-metal analysis. *Water Research*, 13, 879-886.
- BEATY, A.D. & KERBER, J.D. (1993) Concepts, instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, *The Perkin-Elmer Corporation*, Norwalk, CT, USA
- BEAUDOIN, A. (2003) A comparison of two methods for estimating the organic content of sediments. *Journal of Paleolimnology*, 29, 387-390.
- BECK, J. N. & SNEDDON, J. (2000) Use of atomic absorption spectrometry for the determination of metals in sediments in south-west Louisiana. *Microchemical Journal*, 66, 73-113.
- BELAZI, A. U., DAVIDSON, C. M., KEATING, G. E. & LITTLEJOHN, D. (1995) Determination and speciation of heavy-metals in sediments from the Cumbrian Coast, NW England, UK. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, 233-240.
- BELZILE, N., LECOMTE, P. & TESSIER, A. (1989) Testing readsorption of trace-elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environmental Science & Technology*, 23, 1015-1020.
- BERGHOF PRODUCTS + INSTRUMENTS (2004) Speedwave MWS-2, Microwave digestion system with built-in, non-contact temperature measurement. User manual, V.3.0.
- BERMOND, A. (2001) Limits of sequential extraction procedures re-examined with emphasis on the role of H⁺ ion reactivity. *Analytica Chimica Acta*, 445, 79-88.
- BERRY, W. J., HANSEN, D. J., MAHONY, J. D., ROBSON, D. L., DITORO, D. M., SHIPLEY, B. P., ROGERS, B., CORBIN, J. M. & BOOTHMAN, W. S. (1996) Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalizations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 2067-2079.

- BETTINELLI, M., BEONE, G. M., SPEZIA, S. & BAFFI, C. (2000) Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*, 424, 289-296.
- BIO-RAD LABORATORIES (2000) Chelex 100 Chelating Ion Exchange Resin Instruction Manual.
- BISUTTI, I., HILKE, I. & RAESSLER, M. (2004) Determination of total organic carbon - an overview of current methods. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 23, 716-726.
- BLUME, H. P. & BROMMER, G. (1991) Prediction of heavy metal behavior in soil by means of simple field tests. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 22, 164-174.
- BONNISSEL-GISSINGER, P., ALNOT, M., EHRHARDT, J. J. & BEHRA, P. (1998) Surface oxidation of pyrite as a function of pH. *Environmental Science & Technology*, 32, 2839-2845.
- BORCH, T., KRETZSCHMAR, R., KAPPLER, A., VAN CAPPELLEN, P., GINDER-VOGEL, M., VOEGELIN, A. & CAMPBELL, K. (2010) Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics. *Environmental Science & Technology*, 44, 15-23.
- BORDAS, F. & BOURG, A. C. M. (1998) A critical evaluation of sample pretreatment for storage of contaminated sediments to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load. *Water Air and Soil Pollution*, 103, 137-149.
- BRADL, H. B. (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 1-18.
- BRADY, W. D., EICK, M. J., GROSSL, P. R. & BRADY, P. V. (2003) A site-specific approach for the evaluation of natural attenuation at metals-impacted sites. *Soil & Sediment Contamination*, 12, 541-564.
- BRAECKEVELT, M., ROKADIA, H., IMFELD, G., STELZER, N., PASCHKE, H., KUSCHK, P., KASTNER, M., RICHNOW, H. H. & WEBER, S. (2007) Assessment of in situ biodegradation of monochlorobenzene in contaminated groundwater treated in a constructed wetland. *Environmental Pollution*, 148, 428-437.
- BRAUNER, J. S. & WIDDOWSON, M. A. (2001) Numerical simulation of a natural attenuation experiment with a petroleum hydrocarbon NAPL source. *Ground Water*, 39, 939-952.
- BRAY, J. T., BRICKER, O. P. & TROUP, B. N. (1973) Phosphate in interstitial waters of anoxic sediments - oxidation effects during sampling procedure. *Science*, 180, 1362-1364.
- BROHOLM, K., LUDVIGSEN, L., JENSEN, T. F. & OSTERGAARD, H. (2005) Aerobic biodegradation of vinyl chloride and cis-1,2-dichloroethylene in aquifer sediments. *Chemosphere*, 60, 1555-1564.
- BRUNEEL, O., VOLANT, A., GALLIEN, S., CHAUMANDE, B., CASIOT, C., CARAPITO, C., BARDIL, A., MORIN, G., BROWN, G. E., PERSONNE, C. J., LE PASLIER, D., SCHAEFFER, C., VAN DORSSELAER, A., BERTIN, P. N., ELBAZ-POULICHET, F. & ARSENE-PLOETZE, F. (2011) Characterization of the Active Bacterial Community Involved in Natural Attenuation Processes in Arsenic-Rich Creek Sediments. *Microbial Ecology*, 61, 793-810.

- BRYAN, G. W. & LANGSTON, W. J. (1992) Bioavailability, accumulation and effects of heavy-metals in sediments with special reference to United-Kingdom estuaries - A review. *Environmental Pollution*, 76, 89-131.
- BUFFLAP, S. E. & ALLEN, H. E. (1995) Sediment pore-water collection methods for trace-metal analysis - A review. *Water Research*, 29, 165-177.
- BUFFLE, J. (1990) The analytical challenge posed by fulvic and humic compounds. *Analytica Chimica Acta*, 232, 1-2.
- BUNZL, K., TRAUTMANN-SHEIMER, M. & SCHRAMEL, P. (1999) Partitioning of heavy metals in a soil contaminated by slag: A redistribution study. *Journal of Environmental Quality*, 28, 1168-1173.
- BURTON, G. A. (1991) Assessing the toxicity of fresh-water sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 1585-1627.
- BUYKX, S. E. J., BLEIJENBERG, M., VAN DEN HOOP, M. & LOCH, J. P. G. (2000) The effect of oxidation and acidification on the speciation of heavy metals in sulfide-rich freshwater sediments using a sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 23-27.
- CABRAL, A. R. & LEFEBVRE, G. (1998) Use of sequential extraction in the study of heavy metal retention by silty soils. *Water Air and Soil Pollution*, 102, 329-344.
- CALMANO, W., AHLF, W. & BENING, J. C. (1992) Chemical mobility and bioavailability of sediment-bound heavy-metals influenced by salinity. *Hydrobiologia*, 235, 605-610.
- CALMANO, W. & FORSTNER, U. (1983) Chemical-extraction of heavy-metals in polluted river sediments in Central-Europe. *Science of the Total Environment*, 28, 77-90.
- CALMANO, W., HONG, J. & FORSTNER, U. (1993) Binding and mobilization of heavy-metals in contaminated sediments affected by pH and Redox potential. *Water Science and Technology*, 28, 223-235.
- CALMANO, W., WELLERSHAUS, S. & FORSTNER, U. (1982) Dredging of contaminated sediments in the Weser estuary - chemical forms of some heavy-metals. *Environmental Technology Letters*, 3, 199-208.
- CAMPANELLA, L., DORAZIO, D., PETRONIO, B. M. & PIETRANTONIO, E. (1995) Proposal for a metal speciation study in sediments. *Analytica Chimica Acta*, 309, 387-393.
- CAMPOS, E., BARAHONA, E., LACHICA, M. & MINGORANCE, M. D. (1998) A study of the analytical parameters important for the sequential extraction procedure using microwave heating for Pb, Zn and Cu in calcareous soils. *Analytica Chimica Acta*, 369, 235-243.
- CAMUSSO, M. & GASPARELLA, A. (2006) Measuring bioavailable trace metals from freshwater sediments by diffusive gradients in thin films (DGT) in monitoring procedures for quality assessment. *Annali Di Chimica*, 96, 205-213.
- CANTWELL, M. G., BURGESS, R. M. & KESTER, D. R. (2002) Release and phase partitioning of metals from anoxic estuarine sediments during periods of simulated resuspension. *Environmental Science & Technology*, 36, 5328-5334.
- CAPPUYNS, V. & SWENNEN, R. (2004) Secondary mobilisation of heavy metals in overbank sediments. *Journal of Environmental Monitoring*, 6, 434-440.

- CAPPUYNS, V. & SWENNEN, R. (2005) Kinetics of element release during combined oxidation and pH(stat) leaching of anoxic river sediments. *Applied Geochemistry*, 20, 1169-1179.
- CAPPUYNS, V. & SWENNEN, R. (2008) The application of pH(stat) leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 185-195.
- CAPPUYNS, V., SWENNEN, R. & DEVIVIER, A. (2004a) Influence of ripening on pH(stat) leaching behaviour of heavy metals from dredged sediments. *Journal of Environmental Monitoring*, 6, 774-781.
- CAPPUYNS, V., SWENNEN, R. & VERHULST, J. (2004b) Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilisation of trace metals from land-disposed dredged sediments. *Science of the Total Environment*, 333, 233-247.
- CAPPUYNS, V., SWENNEN, R. & DEVIVIER, A. (2006) Dredged river sediments: Potential chemical time bombs? A case study. *Water Air and Soil Pollution*, 171, 49-66.
- CAPPUYNS, V., SWENNEN, R. & VERHULST, J. (2006) Assessment of heavy metal mobility in dredged sediments: Porewater analysis, single and sequential extractions. *Soil & Sediment Contamination*, 15, 169-186.
- CAREY, G. R., VAN GEEL, P. J., WIEDEMEIER, T. H. & MCBEAN, E. A. (2003) A modified radial diagram approach for evaluating natural attenuation trends for chlorinated solvents and inorganic redox indicators. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 23, 75-84.
- CARLSON, A. R., PHIPPS, G. L., MATTSON, V. R., KOSIAN, P. A. & COTTER, A. M. (1991) The role of Acid-Volatile Sulfide in determining cadmium bioavailability and toxicity in fresh-water sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 1309-1319.
- CARR, R. S., LONG, E. R., WINDOM, H. L., CHAPMAN, D. C., THURSBY, G., SLOANE, G. M. & WOLFE, D. A. (1996) Sediment quality assessment studies of Tampa Bay, Florida. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 1218-1231.
- CCME (1999a) Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life: Cadmium. In Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- CCME (1999b) Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life: Chromium. In Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- CCME (1999c) Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life: Copper. In Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- CCME (1999d) Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life: Lead. In Canadian

- environmental quality guidelines, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg
- CCME (1999e) Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life: Mercury. In Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- CCME (1999f) Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life: Zinc. In Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- CCME (2001) Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life: Introduction. Updated In Canadian environmental quality guidelines, 1999, Winnipeg.
- CCME (2002) Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life
- CHAO, T. T. (1972) Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science Society of America Proceedings*, 36.
- CHAPMAN, P. M., WANG, F., GERMANO, J. D. & BATLEY, G. (2002) Pore water testing and analysis: the good, the bad, and the ugly. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 359-366.
- CHAPMAN, P. M., WANG, F. Y., JANSSEN, C., PERSOONE, G. & ALLEN, H. E. (1998) Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55, 2221-2243.
- CHEN, X., WANG, X. Y., LIU, Y., ZHANG, J. H., LIU, J. X., YAN, L. L. & WANG, J. Y. (2009) Speciation Analysis of Lead and Its Isotopes in Fine Particulate Matters in Beijing by ICP-MS. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 29, 515-518.
- CHESTER, R. & HUGHES, M. J. (1967) A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chemical Geology*, 2, 249-262.
- CHESTER, R., KUDOJA, W.M., THOMAS, A. & TOWNER, J. (1985) Pollution reconnaissance in stream sediments using non-residual trace-metals, *Environmental Pollution Series B-Chemical and Physical*, 10 (3), 213-238.
- CHOI, S. Y., O'DAY, P. A. & HERING, J. G. (2009) Natural Attenuation of Arsenic by Sediment Sorption and Oxidation. *Environmental Science & Technology*, 43, 4253-4259.
- CHOMCHOEI, R., SHIOWATANA, J. & PONGSAKUL, P. (2002) Continuous-flow system for reduction of metal readsorption during sequential extraction of soil. *Analytica Chimica Acta*, 472, 147-159.
- CHUAN, M. C., SHU, G. Y. & LIU, J. C. (1996) Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. *Water Air and Soil Pollution*, 90, 543-556.
- CID, B. P., GONZALEZ, M. D. & GOMEZ, E. F. (2002) Comparison of single extraction procedures, using either conventional shaking or microwave heating, and the Tessier

- sequential extraction method for the fractionation of heavy metals from environmental samples. *Analyst*, 127, 681-688.
- CLARK, L. A. & WYNN, T. M. (2007) Methods for determining streambank critical shear stress and soil erodibility: Implications for erosion rate predictions. *Transactions of the Asabe*, 50, 95-106.
- CLEMENTE, R., DICKINSON, N. M. & LEPP, N. W. (2008) Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity. *Environmental Pollution*, 155, 254-261.
- CLEVENGER, T. E. (1990) Use of sequential extraction to evaluate the heavy-metals in mining wastes. *Water Air and Soil Pollution*, 50, 241-254.
- COUTURAS, S., BOURGEOIS, S. & BERMOND, A. (2000) A critical study of the use of hydrogen peroxide to determine trace metals bound to soil organic matter. *Environmental Technology*, 21, 77-86.
- DAMIKOUKA, I. & KATSIRI, A. (2009) Chemical Speciation and Heavy Metal Mobility in Contaminated Marine Sediments. *Journal of ASTM International (JAI)*, 6.
- DANOVARO, R., FABIANO, M. & DELLA CROCE, N. (1993) Labile organic matter and microbial biomasses in deep-sea sediments (Eastern Mediterranean Sea). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 40, 953-965.
- DA SILVA, A. C., DE OLIVEIRA, F. J. S., BERNARDES, D. S. & DE FRANCA, F. P. (2009) Bioremediation of Marine Sediments Impacted by Petroleum. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 153, 58-66.
- DASSENAKIS, M., DEGAITA, A. & SCOULLOS, M. (1995) Trace-metals in sediments of a Mediterranean estuary affected by human activities (Achelous river estuary, Greece). *Science of the Total Environment*, 168, 19-31.
- DAVIDSON, C. M. & DELEVOYE, G. (2001) Effect of ultrasonic agitation on the release of copper, iron, manganese and zinc from soil and sediment using the BCR three-stage sequential extraction. *Journal of Environmental Monitoring*, 3, 398-403.
- DAVIDSON, C. M., FERREIRA, P. C. S. & URE, A. M. (1999a) Some sources of variability in application of the three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soil. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 363, 446-451.
- DAVIDSON, C. M., THOMAS, R. P., MCVEY, S. E., PERALA, R., LITTLEJOHN, D. & URE, A. M. (1994) Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy-metals in sediments. *Analytica Chimica Acta*, 291, 277-286.
- DAVIDSON, C. M., URQUHART, G. J., AJMONE-MARSAN, F., BIASIOLI, M., DUARTE, A. D., DIAZ-BARRIENTOS, E., GRICMAN, H., HOSSACK, L., HURSTHOUSE, A. S., MADRID, L., RODRIGUES, S. & ZUPAN, M. (2006) Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonised sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 565, 63-72.
- DAVIDSON, C. M., WILSON, L. E. & URE, A. M. (1999b) Effect of sample preparation on the operational speciation of cadmium and lead in a freshwater sediment. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 363, 134-136.

- DAVIS, J. W., ODOM, J. M., DEWEERD, K. A., STAHL, D. A., FISHBAIN, S. S., WEST, R. J., KLECKA, G. M. & DECAROLIS, J. G. (2002) Natural attenuation of chlorinated solvents at Area 6, Dover Air Force Base: characterization of microbial community structure. *Journal of Contaminant Hydrology*, 57, 41-59.
- DAVIS, L. C. & ERICKSON, L. E. (2004) A review of bioremediation and natural attenuation of MTBE. *Environmental Progress*, 23, 243-252.
- DAVISON, W., GRIME, G. W., MORGAN, J. A. W. & CLARKE, K. (1991) Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimeter resolution. *Nature*, 352, 323-325.
- DAVISON, W. & ZHANG, H. (1994) In-situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin-film gels. *Nature*, 367, 546-548.
- DAVUTLUOGLU, O. I., SECKIN, G., KALAT, D. G., YILMAZ, T. & ERSU, C. B. (2010) Speciation and Implications of heavy metal content in surface sediments of Akyatan Lagoon-Turkey. *Desalination*, 260, 199-210.
- DEAN, J. R. (2003) *Methods for Environmental Trace Analysis*, John Wiley and Sons Ltd.
- DEAN, W. E. (1974) Determination of carbonate and organic-matter in calcareous sediments and sedimentary-rocks by loss on ignition - comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Petrology*, 44, 242-248.
- DEGRYSE, F., SMOLDERS, E., ZHANG, H. & DAVISON, W. (2009) Predicting availability of mineral elements to plants with the DGT technique: a review of experimental data and interpretation by modelling. *Environmental Chemistry*, 6, 198-218.
- DELILLE, D. & PELLETIER, E. (2002) Natural attenuation of diesel-oil contamination in a subantarctic soil (Crozet Island). *Polar Biology*, 25, 682-687.
- DEVITRE, R., BELZILE, N. & TESSIER, A. (1991) Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnology and Oceanography*, 36, 1480-1485.
- DI TORO, D. M., ALLEN, H. E., BERGMAN, H. L., MEYER, J. S., PAQUIN, P. R. & SANTORE, R. C. (2001) Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 2383-2396.
- DI TORO, D. M., MAHONY, J. D., HANSEN, D. J., SCOTT, K. J., HICKS, M. B., MAYR, S. M. & REDMOND, M. S. (1990) Toxicity of cadmium in sediments - the role of Acid Volatile Sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 1487-1502.
- DIMITROVA, S. V. & MEHANDGIEV, D. R. (1998) Lead removal from aqueous solutions by granulated blast-furnace slag. *Water Research*, 32, 3289-3292.
- DIN-NORMEN.DIN 38414 S4 (1984). Determination of leachability by water (S4). German standard methods for examination of water, wastewater and sludge. Sludge and Sediments.
- DIVIS, P., DOCEKALOVA, H., BRULIK, L., PAVLIS, M. & HEKERA, P. (2007) Use of the diffusive gradients in thin films technique to evaluate (bio)available trace metal concentrations in river water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 2239-2244.
- DOLLAR, N. L., SOUCH, C. J., FILIPPELLI, G. M. & MASTALERZ, M. (2001) Chemical fractionation of metals in wetland sediments: Indiana Dunes National Lakeshore. *Environmental Science & Technology*, 35, 3608-3615.

- DORRONSORO, C., MARTIN, F., ORTIZ, I., GARCIA, I., SIMON, M., FERNANDEZ, E., AGUILAR, J. & FERNANDEZ, J. (2002) Migration of trace elements from pyrite tailings in carbonate soils. *Journal of Environmental Quality*, 31, 829-835.
- DU LAING, G., RINKLEBE, J., VANDECASTEELE, B., MEERS, E. & TACK, F. M. G. (2009) Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the Total Environment*, 407, 3972-3985.
- DUNN, R. J. K., TEASDALE, P. R., WARNKEN, J. & ARTHUR, J. M. (2007) Evaluation of the in situ, time-integrated DGT technique by monitoring changes in heavy metal concentrations in estuarine waters. *Environmental Pollution*, 148, 213-220.
- EDMUNDS, W. M. & BATH, A. H. (1976) Centrifuge extraction and chemical-analysis of interstitial waters. *Environmental Science & Technology*, 10, 467-472.
- EINAX, J. W. & NISCHWITZ, V. (2001) Inert sampling and sample preparation - the influence of oxygen on heavy metal mobility in river sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 371, 643-651.
- EISLER, R. (1986) Chromium Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates: A Synoptic Review, Contaminant Hazard Reviews, Report 6, U.S. Fish and Wildlife Service, Patuxent Wildlife Research Center, Laurel.
- EISLER, R. (1987) Mercury Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates: A Synoptic Review, Contaminant Hazard Reviews, Report 10, U.S. Fish and Wildlife Service, Patuxent Wildlife Research Center, Laurel.
- EISLER, R. (1988) Lead Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates: A Synoptic Review, Contaminant Hazard Reviews, Report 14, U.S. Fish and Wildlife Service, Patuxent Wildlife Research Center, Laurel.
- EISLER, R. (1993) Zinc Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates: A Synoptic Review, Contaminant Hazard Reviews, Report 26, U.S. Department of the Interior Fish and Wildlife Service, Patuxent Wildlife Research Center, Maryland
- EISLER, R. (1998) Copper Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates: A Synoptic Review, Contaminant Hazard Reviews, Report 33, Patuxent Wildlife Research Center, U.S. Geological Survey, Laurel.
- EL BILALI, L., RASMUSSEN, P. E., HALL, G. E. M. & FORTIN, D. (2002) Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. *Applied Geochemistry*, 17, 1171-1181.
- EMERSON, S., JAHNKE, R. & HEGGIE, D. (1984) Sediment-water exchange in shallow-water estuarine sediments. *Journal of Marine Research*, 42, 709-730.
- EN 12457/1 (2002) Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction).
- EN 12457/2 (2002) Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction).
- EN 12457/3 (2002) Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Two stage batch test at a liquid to solid ratio of

- 2 l/kg and 8 l/kg for materials with a high solid content and with a particle size below 4 mm (without or with size reduction).
- EN 12457/4 (2002) Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction).
- ENVIRONMENT CANADA (1997) Canadian Sediment Quality Guidelines for mercury, Supporting document. Environmental Conservation Service, Ecosystem Science Directorate, Science Policy and Environmental Quality Branch, Guidelines and Standard Division. Ottawa.
- ENVIRONMENT CANADA (1998a) Canadian Sediment Quality Guidelines for zinc: Supporting document. Environmental Conservation Service, Ecosystem Science Directorate, Science Policy and Environmental Quality Branch, Guidelines and Standard Division. Ottawa.
- ENVIRONMENT CANADA (1998b) Canadian Sediment Quality Guidelines for chromium: Supporting document. Environmental Conservation Service, Ecosystem Science Directorate, Science Policy and Environmental Quality Branch, Guidelines and Standard Division. Ottawa.
- EVANS, L. J. (1989) Chemistry of metal retention by soils - several processes are explained. *Environmental Science & Technology*, 23.
- FAN, H. T., BIAN, Y. Q., SUI, D. P., TONG, G. F. & SUN, T. (2009a) Measurement of Free Copper(II) Ions in Water Samples with Polyvinyl Alcohol as a Binding Phase in Diffusive Gradients in Thin-films. *Analytical Sciences*, 25, 1345-1349.
- FAN, H. T., SUN, T., LI, W. J., SUI, D. P., JIN, S. & LIAN, X. J. (2009b) Sodium polyacrylate as a binding agent in diffusive gradients in thin-films technique for the measurement of Cu^{2+} and Cd^{2+} in waters. *Talanta*, 79, 1228-1232.
- FEDOTOV, P. S., ZAVARZINA, A. G., SPIVAKOV, B. Y., WENNRICH, R., MATTUSCH, J., TITZE, K. D. C. & DEMIN, V. V. (2002) Accelerated fractionation of heavy metals in contaminated soils and sediments using rotating coiled columns. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 318-324.
- FIELD, J. A. & SIERRA-ALVAREZ, R. (2008) Microbial degradation of chlorinated dioxins. *Chemosphere*, 71, 1005-1018.
- FILELLA, M., PHILIPPO, S., BELZILE, N., CHEN, Y. W. & QUENTEL, F. (2009) Natural attenuation processes applying to antimony: A study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. *Science of the Total Environment*, 407, 6205-6216.
- FILELLA, M., BUFFLE, J., PARTHASARATHY, N., PAUL, W., ALAN, T. & COLIN, P. (2005) Humic and fulvic compounds. *Encyclopedia of Analytical Science*. Oxford, Elsevier.
- FILGUEIRAS, A. V., LAVILLA, I. & BENDICHO, C. (2002) Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 823-857.
- FLDE (1994) Florida Department of Environmental Protection "Approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal waters.
- FLORENCE, T. M. (1982) The speciation of trace-elements in waters. *Talanta*, 29, 345-364.

- FORBES, T. L., FORBES, V. E., GIESSING, A., HANSEN, R. & KURE, L. K. (1998) Relative role of pore water versus ingested sediment in bioavailability of organic contaminants in marine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 2453-2462.
- FORSTNER, U. (2004a) Sediment dynamics and pollutant mobility in rivers: An interdisciplinary approach. *Lakes & Reservoirs: Research & Management*, 9, 25-40.
- FORSTNER, U. (2004b) Traceability of sediment analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23, 217-236.
- FORSTNER, U., AHLF, W. & CALMANO, W. (1989) Studies on the transfer of heavy-metals between sedimentary phases with a multi-chamber device - combined effects of salinity and Redox variation. *Marine Chemistry*, 28, 145-158.
- FORSTNER, U., CALMANO, W. & KIENZ, W. (1991) Assessment of long-term metal mobility in heat-processing wastes. *Water Air and Soil Pollution*, 57-8, 319-328.
- FORSTNER, U. & SALOMONS, W. (1980) Trace-metal analysis on polluted sediments .1. Assessment of sources and intensities. *Environmental Technology Letters*, 1, 494-505.
- FRENTIU, T., PONTA, M., LEVEL, E., GHEORGHIU, E., KASLER, I. & CORDOS, E. A. (2008) Validation of the Tessier scheme for speciation of metals in soil using the Bland and Altman test. *Chemical Papers*, 62, 114-122.
- FROELICH, P. N., KLINKHAMMER, G. P., BENDER, M. L., LUEDTKE, N. A., HEATH, G. R., CULLEN, D., DAUPHIN, P., HAMMOND, D., HARTMAN, B. & MAYNARD, V. (1979) Early oxidation of organic-matter in pelagic sediments of the Eastern Equatorial Atlantic - suboxic diagenesis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 43, 1075-1090.
- FRUCHTER, J. S., RAI, D. & ZACHARA, J. M. (1990) Identification of solubility-controlling solid-phases in a large fly-ash field lysimeter. *Environmental Science & Technology*, 24, 1173-1179.
- FYTIANOS, K. & LOURANTOU, A. (2004) Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece. *Environment International*, 30, 11-17.
- GABLER, H. E. (1997) Mobility of heavy metals as a function of pH of samples from an overbank sediment profile contaminated by mining activities. *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 185-194.
- GAILLARD, J. F., JEANDEL, C., MICHARD, G., NICOLAS, E. & RENARD, D. (1986) Interstitial water chemistry of Villefranche bay sediments - trace-metal diagenesis. *Marine Chemistry*, 18, 233-247.
- GAMBRELL, R. P., WIESEPAPE, J. B., PATRICK, W. H. & DUFF, M. C. (1991) The effects of pH, Redox, and salinity on metal release from a contaminated sediment. *Water Air and Soil Pollution*, 57-8, 359-367.
- GARDNER, K. H., NYSTROEM, G.M. & AULISIO, D. A. (2007) Leaching properties of estuarine harbour sediment before and after electro-dialytic remediation. *Environmental Engineering Science*, 24, 424-433.

- GAROFALO, E., CERADINI, S. & WINTER, M. (2004) The use of diffusive gradients in thin-film (DGT) passive samplers for the measurement of bioavailable metals in river water. *Annali Di Chimica*, 94, 515-520.
- GAVRIIL, A. M. & ANGELIDIS, M. O. (2006) Metal diagenesis in a shallow semi-enclosed marine system in the Aegean Sea, Greece. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 70, 487-498.
- GERRINGA, L. J. A. (1990) Aerobic degradation of organic-matter and the mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine sediment slurries. *Marine Chemistry*, 29, 355-374.
- GIMENOGARCIA, E., ANDREU, V. & BOLUDA, R. (1995) Distribution of heavy-metals in rice farming soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 29, 476-483.
- GLEYZES, C., TELLIER, S. & ASTRUC, M. (2002) Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 21, 451-467.
- GOBEIL, C., SILVERBERG, N., SUNDBY, B. & COSSA, D. (1987) Cadmium diagenesis in laurentian trough sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 51, 589-596.
- GOH, K. H. & LIM, T. T. (2005) Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment. *Applied Geochemistry*, 20, 229-239.
- GOMEZ-ARIZA, J. L., GIRALDEZ, I., SANCHEZ-RODAS, D. & MORALES, E. (1999) Metal readsorption and redistribution during the analytical fractionation of trace elements in oxic estuarine sediments. *Analytica Chimica Acta*, 399, 295-307.
- GOMMY, C., PERDRIX, E., GALLOO, J. C. & GUILLERMO, R. (1998) Metal speciation in soil: Extraction of exchangeable cations from a calcareous soil with a magnesium nitrate solution. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 72, 27-45.
- GOUWS, K. & COETZEE, P. P. (1997) Determination and partitioning of heavy metals in sediments of the Vaal Dam system by sequential extraction. *Water SA*, 23, 217-226.
- GRAYBEAL, A. L. & HEATH, G. R. (1984) Remobilization of transition-metals in surficial pelagic sediments from the Eastern Pacific. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 48, 965-975.
- GREENBERG, A. E., CLESCERI, L. S. & EATON, A.D. (1992) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition, APHA-AWWA-WPCF.
- GRIGGS, G. B., GRIMANIS, A. P. & GRIMANI, M. V. (1978) Bottom sediments in a polluted marine-environment, upper Saronikos Gulf, Greece. *Environmental Geology*, 2, 97-106.
- GUEVARA-RIBA, A., SAHUQUILLO, A., RUBIO, R. & RAURET, G. (2005) Effect of chloride on heavy metal mobility of harbour sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, 353-359.
- GUNDERSEN, P. & STEINNES, E. (2003) Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers. *Water Research*, 37, 307-318.
- GUST, G. (1991) Fluid velocity measurement instrument. US patent 4, 986,122.

- HAGOPIAN-SCHLEKAT, T., CHANDLER, G. T. & SHAW, T. J. (2001) Acute toxicity of five sediment-associated metals, individually and in a mixture, to the estuarine meiobenthic harpacticoid copepod *Amphiascus tenuiremis*. *Marine Environmental Research*, 51, 247-264.
- HAIDER, K. M., GUGGENBERGER, G. & DANIEL, H. (2005) Organic matter | Genesis and Formation. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Oxford, Elsevier.
- HANSEN, D. J., BERRY, W. J., MAHONY, J. D., BOOTHMAN, W. S., DITORO, D. M., ROBSON, D. L., ANKLEY, G. T., MA, D., YAN, Q. & PESCH, C. E. (1996a) Predicting the toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial concentration of metals and acid-volatile sulfide normalizations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 2080-2094.
- HANSEN, D. J., MAHONY, J. D., BERRY, W. J., BENYI, S. J., CORBIN, J. M., PRATT, S. D., DITORO, D. M. & ABEL, M. B. (1996b) Chronic effect of cadmium in sediments on colonization by benthic marine organisms: An evaluation of the role of interstitial cadmium and acid-volatile sulfide in biological availability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 2126-2137.
- HARE, L., CARIGNAN, R. & HUERTADIAZ, M. A. (1994) A field-study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates - implications for the Acid Volatile Sulfide (AVS) model. *Limnology and Oceanography*, 39, 1653-1668.
- HARE, L., TESSIER, A. & WARREN, L. (2001) Cadmium accumulation by invertebrates living at the sediment-water interface. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 880-889.
- HE, Y. T., FITZMAURICE, A. G., BILGIN, A., CHOI, S., O'DAY, P., HORST, J., HARRINGTON, J., REISINGER, H. J., BURRIS, D. R. & HERING, J. G. (2010) Geochemical processes controlling arsenic mobility in groundwater: A case study of arsenic mobilization and natural attenuation. *Applied Geochemistry*, 25, 69-80.
- HEASMAN, L., VAN DER SLOOT, H.A., QUEVAUVILLER PH. (1997) *Harmonization of Leaching/Extraction Tests*, Amsterdam, Elsevier Science B.V.
- HEIDRICH, S., WEISS, H. & KASCHL, A. (2004) Attenuation reactions in a multiple contaminated aquifer in Bitterfeld (Germany). *Environmental Pollution*, 129, 277-288.
- HEIJERICK, D. G., DE SCHAMPHELAERE, K. A. C. & JANSSEN, C. R. (2002) Biotic ligand model development predicting Zn toxicity to the alga *Pseudokirchneriella subcapitata*: possibilities and limitations. *Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology*, 133, 207-218.
- HEIRI, O., LOTTER, A. F. & LEMCKE, G. (2001) Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, 25, 101-110.
- HELTAI, G., PERCSICH, K., FEKETE, I., BARABAS, B. & JOZSA, T. (2000) Speciation of waste water sediments. *Microchemical Journal*, 67, 43-51.
- HETTIARACHCHI, G. M., PIERZYNSKI, G. M. & RANSOM, M. D. (2001) In situ stabilization of soil lead using phosphorus. *Journal of Environmental Quality*, 30, 1214-1221.

- HIMMELHEBER, D. W., PENNELL, K. D. & HUGHES, J. B. (2007) Natural attenuation processes during in situ capping. *Environmental Science & Technology*, 41, 5306-5313.
- HIRST, J. M. & ASTON, S. R. (1983) Behaviour of copper, zinc, iron and manganese during experimental resuspension and reoxidation of polluted anoxic sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 16, 549-558.
- HLAVAY, J., PROHASKA, T., WEISZ, M., WENZEL, W. W. & STINGEDER, G. J. (2004) Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions - (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 76, 415-442.
- HO, M. D. & EVANS, G. J. (2000) Sequential extraction of metal contaminated soils with radiochemical assessment of readsorption effects. *Environmental Science & Technology*, 34, 1030-1035.
- HO, M. D. & EVANS, G. J. (1997) Operational speciation of cadmium, copper, lead and zinc in the NIST standard reference materials 2710 and 2711 (Montana soil) by the BCR sequential extraction procedure and flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Communications*, 34, 363-364.
- HODREJARV, H. & VAARMANN, A. (1999) Pseudo-total analysis for metallic elements in siliceous soil by acid digestion and flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 396, 293-301.
- HOUWING, E. J. & VAN RIJN, L. C. (1998) In Situ Erosion Flume (ISEF): determination of bed-shear stress and erosion of a kaolinite bed. *Journal of Sea Research*, 39, 243-253.
- HOWARI, F. M. & BANAT, K. M. (2001) Assessment of Fe, Zn, Cd, Hg and Pb in the Jordan and Yarmouk River sediments in relation to their physicochemical properties and sequential extraction characterization. *Water Air and Soil Pollution*, 132, 43-59.
- HUBNER, R., BRIAN ASTIN, K. & HERBERT, R. J. H. (2009) Comparison of sediment quality guidelines (SQGs) for the assessment of metal contamination in marine and estuarine environments. *Journal of Environmental Monitoring*, 11.
- HUERTA-DIAZ, M. A., TESSIER, A. & CARIGNAN, R. (1998) Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochemistry*, 13, 213-233.
- IARC, International Agency for Research on Cancer, Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-102.
- IRMM (2007) Institute for Reference Materials and Measurements, Certified Reference Material BCR-320R, Joint Research Centre, European Commission.
- ISO 11074:2005 Soil quality- Vocabulary.
- JACKSON, B. P. & MILLER, W. P. (2000) Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides. *Soil Science Society of America Journal*, 64, 1616-1622.
- JAMALI, M. K., KAZI, T. G., ARAIN, M. B., AFFIDI, H. I., JALBANI, N., KANDHRO, G. A., SHAH, A. Q. & BAIG, J. A. (2009) Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1157-1164.
- JARAULA, C. M. B., KENIG, F., DORAN, P. T., PRISCU, J. C. & WELCH, K. A. (2008) SPME-GCMS study of the natural attenuation of aviation diesel spilled on the

- perennial ice cover of Lake Fryxell, Antarctica. *Science of the Total Environment*, 407, 250-262.
- JOHNSON, C. A., BRANDENBERGER, S. & BACCINI, P. (1995) Acid neutralizing capacity of municipal waste incinerator bottom ash. *Environmental Science & Technology*, 29, 142-147.
- JOHNSON, C. A., KERSTEN, M., ZIEGLER, F. & MOOR, H. C. (1996) Leaching behaviour and solubility -Controlling solid phases of heavy metals in municipal solid waste incinerator ash. *Waste Management*, 16, 129-134.
- JOHNSTON, S. G., BURTON, E. D., KEENE, A. F., BUSH, R. T., SULLIVAN, L. A. & ISAACSON, L. (2009) Pore Water Sampling in Acid Sulfate Soils: A New Peep Method. *Journal of Environmental Quality*, 38, 2474-2477.
- KANG, J. H., LEE, Y. G., LEE, K. Y., CHA, S. M., CHO, K. H., LEE, Y. S., KI, S. J., YOON, I. H., KIM, K. W. & KIM, J. H. (2009) Factors affecting metal exchange between sediment and water in an estuarine reservoir: A spatial and seasonal observation. *Journal of Environmental Monitoring*, 11, 2058-2067.
- KARANASIOU, A. A., THOMAIDIS, N. S., ELEFThERiADIS, K. & SISKOS, P. A. (2005) Comparative study of pretreatment methods for the determination of metals in atmospheric aerosol by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 65, 1196-1202.
- KARTAL, S., AYDIN, Z. & TOKALIOGLU, S. (2006) Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. *Journal of Hazardous Materials*, 132, 80-89.
- KASASSI, A., RAKIMBEI, P., KARAGIANNIDIS, A., ZABANIOTOU, A., TSIΟΥVARAS, K., NASTIS, A. & TZAFEIROPOULOU, K. (2008) Soil contamination by heavy metals: Measurements from a closed unlined landfill. *Bioresource Technology*, 99, 8578-8584.
- KATSIRI, A., PANTAZIDOU, M., DAMIKOUKA, I., KONTOGIORGI, CH. & TRINGALI, A. (2009) Disposal Options for Dredged Marine Sediments based on Physicochemical and Toxicological Characterization, *Journal of Global Network for Environmental Science and Technology*, Vol.11, No 4
- KELDERMAN, P. & OSMAN, A. A. (2007) Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). *Water Research*, 41, 4251-4261.
- KENNEDY, L. G., EVERETT, J. W. & GONZALES, J. (2006) Assessment of biogeochemical natural attenuation and treatment of chlorinated solvents, Altus Air Force Base, Altus, Oklahoma. *Journal of Contaminant Hydrology*, 83, 221-236.
- KENNEDY, L. G., EVERETT, J. W., DEWERS, T., PICKINS, W. & EDWARDS, D. (1999) Application of mineral iron and sulfide analysis to evaluate natural attenuation at fuel contaminated site. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 125, 47-56.
- KENNEDY, V. H., SANCHEZ, A. L., OUGHTON, D. H. & ROWLAND, A. P. (1997) Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. *Analyst*, 122, R89-R100.
- KERSTEN, M. & FORSTNER, U. (1986) Chemical fractionation of heavy-metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technology*, 18, 121-130.

- KERSTEN, M. & FORSTNER, U. (1987) Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy-metals - Implications for the study of early diagenetic processes. *Marine Chemistry*, 22, 299-312.
- KERSTEN, M. & FORSTNER, U. (1991) Geochemical characterization of the potential trace-metal mobility in cohesive sediments. *Geo-Marine Letters*, 11, 184-187.
- KHEBOIAN, C. & BAUER, C. F. (1987) Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Analytical Chemistry*, 59, 1417-1423.
- KIRATLI, N. & ERGIN, M. (1996) Partitioning of heavy metals in surface Black Sea sediments. *Applied Geochemistry*, 11, 775-788.
- KIRKELUND, G. M., JENSEN, P. E., VILLUMSEN, A. & OTTOSEN, L. M. (2010) Test of electro-dialytic upgrading of MSWI APC residue in pilot scale: focus on reduced metal and salt leaching. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 1049-1060.
- KITANO, Y., SAKATA, M. & MATSUMOTO, E. (1980) Partitioning of heavy-metals into mineral and organic fractions in a sediment core from Tokyo bay. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 44, 1279-1285.
- KOVARIKOVA, V., DOCEKALOVA, H., DOCEKAL, B. & PODBORSKA, M. (2007) Use of the diffusive gradients in thin films technique (DGT) with various diffusive gels for characterization of sewage sludge-contaminated soils. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389, 2303-2311.
- KRAUS, U. & WIEGAND, J. (2006) Long-term effects of the Aznalcollar mine spill - heavy metal content and mobility in soils and sediments of the Guadiamar river valley (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 367, 855-871.
- KRISHNA, A. K., MOHAN, K. R. & MURTHY, N. N. (2010) Monitored natural attenuation as a remediation tool for heavy metal contamination in soils in an abandoned gold mine area. *Current Science*, 99, 628-635.
- KRISHNAMURTI, G. S. R., HUANG, P. M., VANREES, K. C. J., KOZAK, L. M. & ROSTAD, H. P. W. (1995) Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability. *Analyst*, 120, 659-665.
- KROM, M. D., DAVISON, P., ZHANG, H. & DAVISON, W. (1994) High-resolution pore-water sampling with a gel sampler. *Limnology and Oceanography*, 39, 1967-1972.
- KRONE, R. B. (1962) Flume studies on the transport of sediment in estuarine shoaling processes. Final Report to San Francisco District U.S. Army Corps of Engineers, Washington D.C.
- KUBOVA, J., MATUS, P., BUJDOS, M., HAGAROVA, I. & MEDVED, J. (2008) Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands. *Talanta*, 75, 1110-1122.
- KURILOV, P. I., KRUGLYAKOVA, R. P., SAVITSKAYA, N. I. & FEDOTOV, P. S. (2009) Fractionation and speciation analysis of heavy metals in the Azov Sea bottom sediments. *Journal of Analytical Chemistry*, 64, 738-745.
- LACHICA, M. & BARAHONA, E. (1993) The determination of trace-elements by flame atomic-absorption spectrometry - effect of the composition of standard solution matrices. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 219-221.

- LAGER, T., HAMER, K. & SCHULZ, H. D. (2005) Mobility of heavy metals in harbour sediments: an environmental aspect for the reuse of contaminated dredged sediments. *Environmental Geology*, 48, 92-100.
- LAGREGA, M. D., BUCKINGHAM, P.L. & EVANS, J.C. (1994) *Stabilisation and Solidification, Hazardous Waste Management*, McGraw-Hill.
- LAND, M., OHLANDER, B., INGRI, J. & THUNBERG, J. (1999) Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. *Chemical Geology*, 160, 121-138.
- LANDMEYER, J. E., CHAPPELLE, F. H., PETKEWICH, M. D. & BRADLEY, P. M. (1998) Assessment of natural attenuation of aromatic hydrocarbons in groundwater near a former manufactured-gas plant, South Carolina, USA. *Environmental Geology*, 34, 279-292.
- LANNO, R., WELLS, J., CONDER, J., BRADHAM, K. & BASTA, N. (2004) The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57, 39-47.
- LARNER, B. L., PALMER, A. S., SEEN, A. J. & TOWNSEND, A. T. (2008) A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. *Analytica Chimica Acta*, 608, 147-157.
- LARNER, B. L., SEEN, A. J. & TOWNSEND, A. T. (2006) Comparative study of optimised BCR sequential extraction scheme and acid leaching of elements in the certified reference material NIST 2711. *Analytica Chimica Acta*, 556, 444-449.
- LEE, B. G., LEE, J. S., LUOMA, S. N., CHOI, H. J. & KOH, C. H. (2000) Influence of acid volatile sulfide and metal concentrations on metal bioavailability to marine invertebrates in contaminated sediments. *Environmental Science & Technology*, 34, 4517-4523.
- LEE, K., WOHLGESCHAFFEN, G., TREMBLAY, G. H., JOHNSON, B. T., SERGY, G. A., PRINCE, R. C., GUENETTE, C. C. & OWENS, E. H. (2003) Toxicity evaluation with the Microtox (R) Test to assess the impact of in situ oiled shoreline treatment options: Natural attenuation and sediment relocation. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8, 273-284.
- LEIPE, T., KERSTEN, M., HEISE, S., POHL, C., WITT, G., LIEHR, G., ZETTLER, M. & TAUBER, F. (2005) Ecotoxicity assessment of natural attenuation effects at a historical dumping site in the western Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 446-459.
- LERNER, D. N., THORNTON, S. F., SPENCE, M. J., BANWART, S. A., BOTTRELL, S. H., HIGGO, J. J., MALLINSON, H. E. H., PICKUP, R. W. & WILLIAMS, G. M. (2000) Ineffective natural attenuation of degradable organic compounds in a phenol-contaminated aquifer. *Ground Water*, 38, 922-928.
- LESVEN, L., GAO, Y., BILLON, G., LEERMAKERS, M., OUDDANE, B., FISCHER, J. C. & BAEYENS, W. (2008) Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved trace metals in three riverine sediment columns. *Science of the Total Environment*, 407, 447-459.

- LESVEN, L., LOURINO-CABANA, B., BILLON, G., RE COURT, P., OUDDANE, B., MIKKELSEN, O. & BOUGHRIET, A. (2010) On metal diagenesis in contaminated sediments of the Deule river (northern France). *Applied Geochemistry*, 25, 1361-1373.
- LI, L. Y., HALL, K., YUAN, Y., MATTU, G., MCCALLUM, D. & CHEN, M. (2009a) Mobility and Bioavailability of Trace Metals in the Water-Sediment System of the Highly Urbanized Brunette Watershed. *Water Air and Soil Pollution*, 197, 249-266.
- LI, W. J., WANG, F. Y., ZHANG, W. H. & EVANS, D. (2009b) Measurement of Stable and Radioactive Cesium in Natural Waters by the Diffusive Gradients in Thin Films Technique with New Selective Binding Phases. *Analytical Chemistry*, 81, 5889-5895.
- LIBER, K., CALL, D. J., MARKEE, T. P., SCHMUDE, K. L., BALCER, M. D., WHITEMAN, F. W. & ANKLEY, G. T. (1996) Effects of acid-volatile sulfide on zinc bioavailability and toxicity to benthic macroinvertebrates: A spiked-sediment field experiment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 2113-2125.
- LIONS, J., VAN DER LEE, J., GUERIN, V., BATAILLARD, P. & LABOUDIGUE, A. (2007) Zinc and cadmium mobility in a 5-year-old dredged sediment deposit: experiments and modelling. *Journal of Soils and Sediments*, 7, 207-215.
- LISS, W. & AHLF, W. (1997) Evidence from whole-sediment, porewater, and elutriate testing in toxicity assessment of contaminated sediments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 36, 140-147.
- LO, J. M. & SAKAMOTO, H. (2005) Comparison of the acid combinations in microwave-assisted digestion of marine sediments for heavy metal analyses. *Analytical Sciences*, 21, 1181-1184.
- LOPEZ-SANCHEZ, J. F., SAHUQUILLO, A., FIEDLER, H. D., RUBIO, R., RAURET, G., MUNTAU, H. & QUEVAUVILLER, P. (1998) CRM 601, A stable material for its extractable content of heavy metals. *Analyst*, 123, 1675-1677.
- LOPEZSANCHEZ, J. F., RUBIO, R. & RAURET, G. (1993) Comparison of 2 sequential extraction procedures for trace-metal partitioning in sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 113-121.
- LOPEZSANCHEZ, J. F., RUBIO, R., SAMITIER, C. & RAURET, G. (1996) Trace metal partitioning in marine sediments and sludges deposited off the coast of Barcelona (Spain). *Water Research*, 30, 153-159.
- LORAH, M. M. & OLSEN, L. D. (1999) Natural attenuation of chlorinated volatile organic compounds in a freshwater tidal wetland: Field evidence of anaerobic biodegradation. *Water Resources Research*, 35, 3811-3827.
- LORES, E. M. & PENNOCK, J. R. (1998) The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter. *Chemosphere*, 37, 861-874.
- LU, X. Q., HANNA, J. V. & JOHNSON, W. D. (2000) Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state ¹³C CP/MAS NMR and Py-GC/MS Study. *Applied Geochemistry*, 15, 1019-1033.
- LUFF, R. & MOLL, A. (2004) Seasonal dynamics of the North Sea sediments using a three-dimensional coupled sediment-water model system. *Continental Shelf Research*, 24, 1099-1127.

- LUOMA, S.N. & BRYAN, G.W. (1981) A statistical assessment of the form of trace-metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants, *Science of the Total Environment*, 17 (2), 165-196
- LUOMA, S. N. (1983) Bioavailability of trace metals to aquatic organisms -- A review. *Science of the Total Environment*, 28, 3-22.
- LUOMA, S. N. (1989) Can we determine the biological availability of sediment-bound trace-elements. *Hydrobiologia*, 176, 379-396.
- LYONS, W. B., GAUDETTE, H. E. & SMITH, G. M. (1979) Pore water sampling in anoxic carbonate sediments - Oxidation artifacts. *Nature*, 277, 48-49.
- MAA, J. P. Y., WRIGHT, L. D., LEE, C. H. & SHANNON, T. W. (1993) VIMS Sea Carousel - A field instrument for studying sediment transport. *Marine Geology*, 115, 271-287.
- MACKLE, B. M. & JAFFE, P. R. (2004) Natural attenuation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in tidal discharge wetland sediments. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 228.
- MAHAN, K. I., FODERARO, T. A., GARZA, T. L., MARTINEZ, R. M., MARONEY, G. A., TRIVISONNO, M. R. & WILLGING, E. M. (1987) Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead, and zinc in sediments. *Analytical Chemistry*, 59, 938-945.
- MAHONY, J. D., DITORO, D. M., GONZALEZ, A. M., CURTO, M., DILG, M., DEROSA, L. D. & SPARROW, L. A. (1996) Partitioning of metals to sediment organic carbon. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 2187-2197.
- MALFERRARI, D., BRIGATTI, M. F., LAURORA, A. & PINI, S. (2009) Heavy metals in sediments from canals for water supplying and drainage: Mobilization and control strategies. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 723-729.
- MANAKA, M., YANASE, N., SATO, T. & FUKUSHI, K. (2007) Natural attenuation of antimony in mine drainage water. *Geochemical Journal*, 41, 17-27.
- MARIN, B., VALLADON, M., POLVE, M. & MONACO, A. (1997) Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 342, 91-112.
- MARTIN, J. M., NIREL, P. & THOMAS, A. J. (1987) Sequential extraction techniques - promises and problems. *Marine Chemistry*, 22, 313-341.
- MASINI, J. C. (1993) Evaluation of neglecting electrostatic interactions on the determination and characterization of the ionizable sites in humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 283, 803-810.
- MATOCHA, C. J. & DANIEL, H. (2005) Oxidation-reduction of contaminants. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Oxford, Elsevier.
- MAYER, K. U., BENNER, S. G., FRIND, E. O., THORNTON, S. F. & LERNER, D. N. (2001) Reactive transport modeling of processes controlling the distribution and natural attenuation of phenolic compounds in a deep sandstone aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53, 341-368.
- MCBRIDE, M. B. (1980) Chemisorption of Cd²⁺ on calcite surfaces. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 26-28.

- MCDONALD, S., BISHOP, A. G., PRENZLER, P. D. & ROBARDS, K. (2004) Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 527, 105-124.
- MCGRATH, D. (1996) Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *Science of the Total Environment*, 178, 37-44.
- MCGRATH, S. P. & CEGARRA, J. (1992) Chemical extractability of heavy-metals during and after long-term applications of sewage-sludge to soil. *Journal of Soil Science*, 43, 313-321.
- MCLAREN, R. G. & CRAWFORD, D. V. (1973) Studies on soil copper .1. Fractionation of copper in soils. *Journal of Soil Science*, 24, 172-181.
- MCLEAN, J. E. & BLEDSOE B.E., (1992) Ground Water Issue - Behavior of Metals in Soils. IN AGENCY, U. S. E. P. (Ed.) *EPA/540/S-92/018*. Washington.
- MECK, M. L., MASAMBA, W. R. L., ATLHOPHENG, J. & RINGROSE, S. (2011) Natural attenuation of mining pollutants in the transboundary Save River. *Physics and Chemistry of the Earth*, 36, 836-841.
- MESTER, Z., ANGELONE, M., BRUNORI, C., CREMISINI, C., MUNTAU, H. & MORABITO, R. (1999) Digestion methods for analysis of fly ash samples by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 395, 157-163.
- MESTER, Z., CREMISINI, C., GHIARA, E. & MORABITO, R. (1998) Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples. *Analytica Chimica Acta*, 359, 133-142.
- MORSE, J. W. (1994) Interactions of trace-metals with authigenic sulfide minerals - Implications for their bioavailability. *Marine Chemistry*, 46, 1-6.
- MORSE, J. W., MILLERO, F. J., CORNWELL, J. C. & RICKARD, D. (1987) The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth-Science Reviews*, 24, 1-42.
- MOTELICA-HEINO, M., NAYLOR, C., ZHANG, H. & DAVISON, W. (2003) Simultaneous release of metals and sulfide in lacustrine sediment. *Environmental Science & Technology*, 37, 4374-4381.
- MULLIGAN C.M. & YONG R.N. (2004) Natural attenuation of contaminated soils. *Environment International*, 30, 587-601.
- MUNKSGAARD, N. C. & PARRY, D. L. (2003) Monitoring of labile metals in turbid coastal seawater using diffusive gradients in thin-films. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 145-149.
- NASCIMENTO, I. A. (2007) Key issues on sediment quality assessment: A review of South American research with emphasis on Brazil. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 10, 9-22.
- NAYLOR, C., DAVISON, W., MOTELICA-HEINO, M., VAN DEN BERG, G. A. & VAN DER HEIJDT, L. M. (2004) Simultaneous release of sulfide with Fe, Mn, Ni and Zn in marine harbour sediment measured using a combined metal/sulfide DGT probe. *Science of the Total Environment*, 328, 275-286.
- NEMATI, K., ABU BAKAR, N. K., ABAS, M. R. B., SOBHANZADEH, E. & LOW, K. H. (2010) Comparative study on open system digestion and microwave assisted digestion methods for metal determination in shrimp sludge compost. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 453-459.

- NEN (1994) NEN 7343-Determination of leaching behaviour of granular materials in a column test.
- NGIAM, L. S. & LIM, P. E. (2001) Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes. *Science of the Total Environment*, 275, 53-61.
- NIREL, P. M. V. & MOREL, F. M. M. (1990) Pitfalls of sequential extractions. *Water Research*, 24, 1055-1056.
- NRCNAS (2003) National Research Council, National Academy of Sciences. Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments, Processes, Tools and Applications, Committee on Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments, Washington, D.C..
- NYER, E. K. & DUFFIN, M. E. (1997) The state of the art of bioremediation. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 17, 64-69.
- NYSDE (1999) New York State, Department of Environmental Conservation, Technical Guidance for Screening Contaminated sediments.
- OAKLEY, S. M., NELSON, P. O. & WILLIAMSON, K. J. (1981) Model of trace-metal partitioning in marine-sediments. *Environmental Science & Technology*, 15, 474-480.
- ODZAK, N., KISTLER, D., XUE, H. B. & SIGG, L. (2002) In situ trace metal speciation in a eutrophic lake using the technique of diffusion gradients in thin films (DGT). *Aquatic Sciences*, 64, 292-299.
- OLIVEIRA, J. L., EUGENIO, A., DE AZEVEDO, J. C. R. & NOZAKI, J. (2006) Influence of metal oxides in the colorimetric determination of acid volatile sulfide in sediments. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*, 34, 383-388.
- PAALMAN, M. A. A., VANDERWEIJDEN, C. H. & LOCH, J. P. G. (1994) Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions - Competition and complexation with major sea-water ions. *Water Air and Soil Pollution*, 73, 49-60.
- PAKDEESUSUK, U., LEE, C. M., COATES, J. T. & FREEDMAN, D. L. (2005) Assessment of natural attenuation via in situ reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in sediments of the twelve mile creek arm of Lake Hartwell, SC. *Environmental Science & Technology*, 39, 945-952.
- PANTAZIDOU, M., KATSIRI, A. & REDDY, K.R. (2009) Evaluating Management Options for the Disposal of Dredged Sediments, *Journal of American Society for Testing and Materials International*, Vol.6, No.6.
- PANTSARKALLIO, M. & MANNINEN, P. K. G. (1997) Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. *Science of the Total Environment*, 204, 193-200.
- PAPADOPOULOS, D., PANTAZI, C., SAVVIDES, C., HARALAMBOUS, K. J., PAPADOPOULOS, A. & LOIZIDOU, M. (1997) A study on heavy metal pollution in marine sediments and their removal from dredged material. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*, 32, 347-360.
- PARTHENAIDES, E. (1965) Erosion and deposition of cohesive soils. *Journal of the Hydraulics Division*, Proceedings of the ASCE, 91, no. HY1, 105-139.
- PAQUIN, P. R., GORSUCH, J. W., APTE, S., BATLEY, G. E., BOWLES, K. C., CAMPBELL, P. G. C., DELOS, C. G., DI TORO, D. M., DWYER, R. L., GALVEZ,

- F., GENSEMER, R. W., GOSS, G. G., HOGSTRAND, C., JANSSEN, C. R., MCGEER, J. C., NADDY, R. B., PLAYLE, R. C., SANTORE, R. C., SCHNEIDER, U., STUBBLEFIELD, W. A., WOOD, C. M. & WU, K. B. (2002) The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology*, 133, 3-35.
- PARDO, R., BARRADO, E., PEREZ, L. & VEGA, M. (1990) Determination and speciation of heavy-metals in sediments of the Pisuerga river. *Water Research*, 24, 373-379.
- PATERSON, D. M. (1989) Short-term changes in the erodibility of intertidal cohesive sediments related to the migratory behavior of epipelagic diatoms. *Limnology and Oceanography*, 34, 223-234.
- PELTIER, E., DAHL, A. L. & GAILLARD, J. F. (2005) Metal speciation in anoxic sediments: When sulfides can be construed as oxides. *Environmental Science & Technology*, 39, 311-316.
- PENG, J. F., SONG, Y. H., YUAN, P., CUI, X. Y. & QIU, G. L. (2009) The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 633-640.
- PERELO, L. W. (2010) Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 81-89.
- PEREZ-CID, B., LAVILLA, I. & BENDICHO, C. (1998) Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Analytica Chimica Acta*, 360, 35-41.
- PEREZ-CID, B., LAVILLA, I. & BENDICHO, C. (1999a) Application of microwave extraction for partitioning of heavy metals in sewage sludge. *Analytica Chimica Acta*, 378, 201-210.
- PEREZ-CID, B., LAVILLA, I. & BENDICHO, C. (1999b) Comparison between conventional and ultrasound accelerated Tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 363, 667-672.
- PERIN, G., FABRIS, R., MANENTE, S., WAGENER, A. R., HAMACHER, C. & SCOTTO, S. (1997) A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical. *Water Research*, 31, 3017-3028.
- PERKIN ELMER (1984) Analytical Techniques for Graphite Furnace AAS, Documentation B)10-0180 (B332 I E) Release A3.0/Jan.84.
- PERKINS, J. & BORNHOLDT, R. A. (1977) Corrosion product morphology found on sacrificial zinc anodes. *Corrosion Science*, 17, 377-384.
- PERRY, R.H. & GREEN, D.W. (1997) Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th Edition, McGraw-Hill.
- PESCH, C. E., HANSEN, D. J., BOOTHMAN, W. S., BERRY, W. J. & MAHONY, J. D. (1995) The role of acid volatile sulfide and interstitial water metal concentrations in determining bioavailability of cadmium and nickel from contaminated sediments to the marine polychaete *Neanthes arenaceodentata*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, 129-141.

- PETRUCCI, E., MONTANARO, D. & MERLI, C. (2011) Sequential extraction analysis provides decision-making tools for the use of contaminated sediments. *Chemistry and Ecology*, 27, 107-118.
- PICKERING, W. F. (1986) Metal ion speciation-Soils and sediments (A review). *Ore Geology Reviews*, 1, 83-146.
- PIOU, S., BATAILLARD, P., LABOUDIGUE, A., FERARD, J. F. & MASFARAUD, J. F. (2009) Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a Zn and Cd contaminated dredged sediment over time after land disposal. *Environmental Research*, 109, 712-720.
- PRESLEY, B. J., NISSENBA.A, KAPLAN, I. R. & KOLODNY, Y. (1972) Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich inlet, British-Columbia .2. Trace-element distribution in interstitial water and sediment. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 36.
- POWELL, S. M., HARVEY, P. M., STARK, J. S., SNAPE, I. & RIDDLE, M. J. (2007) Biodegradation of petroleum products in experimental plots in Antarctic marine sediments is location dependent. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 434-440.
- PROSI, F. (1989) Factors controlling biological availability and toxic effects of lead in aquatic organisms. *The Science of the Total Environment*, 79, 157-169.
- PRUSTY, B. G., SAHU, K. C. & GODGUL, G. (1994) Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India .1. Contamination of stream sediments. *Chemical Geology*, 112, 275-291.
- PUEYO, M., RAURET, G., LUCK, D., YLI-HALLA, M., MUNTAU, H., QUEVAUVILLE, P. & LOPEZ-SANCHEZ, J. F. (2001) Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring*, 3, 243-250.
- PINILLA, S., BORDAS, F. & BOLLINGER, J.-C. (2005) Sequential heavy metals extraction from polluted solids: Influence of sulfate overconcentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 20-28.
- QUEVAUVILLER, P., RAURET, G. & GRIEPINK, B. (1993) Conclusions of the workshop - single and sequential extraction in sediments and soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 231-235.
- QUEVAUVILLER, P., RAURET, G., LOPEZSANCHEZ, J. F., RUBIO, R., URE, A. & MUNTAU, H. (1997) Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Science of the Total Environment*, 205, 223-234.
- QUEVAUVILLER, P., RAURET, G., MUNTAU, H., URE, A. M., RUBIO, R., LOPEZSANCHEZ, J. F., FIEDLER, H. D. & GRIEPINK, B. (1994) Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace-metal contents in sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 349, 808-814.
- QUEVAUVILLER, P., VANDERSLOOT, H. A., URE, A., MUNTAU, H., GOMEZ, A. & RAURET, G. (1996) Conclusions of the workshop: Harmonization of leaching extraction tests for environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 178, 133-139.

- RAKSASATAYA, M., LANGDON, A. G. & KIM, N. D. (1996) Assessment of the extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods. *Analytica Chimica Acta*, 332, 1-14.
- RAMAMOORTHY, S. & RUST, B. R. (1978) Heavy-metal exchange processes in sediment - water-systems. *Environmental Geology*, 2, 165-172.
- RAMOS, L., GONZALEZ, M. J. & HERNANDEZ, L. M. (1999) Sequential extraction of copper, lead, cadmium, and zinc in sediments from Ebro River (Spain): Relationship with levels detected in earthworms. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 62, 301-308.
- RAO, C. R. M., SAHUQUILLO, A. & SANCHEZ, J. F. L. (2008) A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air and Soil Pollution*, 189, 291-333.
- RAPIN, F., TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C. & CARIGNAN, R. (1986) Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environmental Science & Technology*, 20, 836-840.
- RASMUSSEN, P. E., VILLARD, D. J., GARDNER, H. D., FORTESCUE, J. A. C., SCHIFF, S. L. & SHILTS, W. W. (1998) Mercury in lake sediments of the Precambrian Shield near Huntsville, Ontario, Canada. *Environmental Geology*, 33, 170-182.
- RAURET, G. (1998) Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46, 449-455.
- RAURET, G., LOPEZ-SANCHEZ, J. F., SAHUQUILLO, A., BARAHONA, E., LACHICA, M., URE, A. M., DAVIDSON, C. M., GOMEZ, A., LUCK, D., BACON, J., YLI-HALLA, M., MUNTAU, H. & QUEVAUVILLER, P. (2000) Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 228-233.
- RAURET, G., LOPEZ-SANCHEZ, J. F., SAHUQUILLO, A., RUBIO, R., DAVIDSON, C., URE, A. & QUEVAUVILLER, P. (1999) Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 57-61.
- RAURET, G., RUBIO, R. & LOPEZSANCHEZ, J. F. (1989) Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 36, 69-83.
- REEBURGH, W. S. (1967) An improved interstitial water sampler. *Limnology and Oceanography*, 12.
- RENDELL, P. S. & BATLEY, G. E. (1980) Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environmental Science & Technology*, 14, 314-318.
- RIBA, I., DEL VALLS, T. A., FORJA, J. M. & GOMEZ-PARRA, A. (2004) The influence of pH and salinity on the toxicity of heavy metals in sediment to the estuarine clam *Ruditapes philippinarum*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 1100-1107.

- RIBA, I., GARCIA-LUQUE, E., BLASCO, J. & DELVALLS, T. A. (2003) Bioavailability of heavy metals bound to estuarine sediments as a function of pH and salinity values. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 15, 101-114.
- RICHMOND, S. A., LINDSTROM, J. E. & BRADDOCK, J. F. (2001) Assessment of natural attenuation of chlorinated aliphatics and BTEX in subarctic groundwater. *Environmental Science & Technology*, 35, 4038-4045.
- RICKARD, D. & MORSE, J. W. (2005) Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry*, 97, 141-197.
- RILEY, J. P. & TAYLOR D. (1968) Chelating resins for the concentration of trace elements from sea water and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta*, 40, 479-485.
- RIOS, S. M. & NUDELMAN, N. S. (2008) Natural attenuation of oil spills in patagonian soils. Characterization by H-1 NMR spectroscopy. *Environmental Technology*, 29, 23-33.
- ROBBINS, J. A. & GUSTINIS, J. (1976) Squeezer for efficient extraction of pore water from small volumes of anoxic sediment. *Limnology and Oceanography*, 21, 905-909.
- ROMAGUERA, F., BOLUDA, R., FORNES, F. & ABAD, M. (2008) Comparison of three sequential extraction procedures for trace element partitioning in three contaminated Mediterranean soils. *Environmental Geochemistry and Health*, 30, 171-175.
- ROMERO, F. M., PROL-LEDESMA, R. M., CANET, C., ALVARES, L. N. & PEREZ-VAZQUEZ, R. (2010) Acid drainage at the inactive Santa Lucia mine, western Cuba: Natural attenuation of arsenic, barium and lead, and geochemical behavior of rare earth elements. *Applied Geochemistry*, 25, 716-727.
- ROULIER, J. L., BELAUD, S. & COQUERY, M. (2010) Comparison of dynamic mobilization of Co, Cd and Pb in sediments using DGT and metal mobility assessed by sequential extraction. *Chemosphere*, 79, 839-843.
- ROUSSEAU, C., BARAUD, F., LELEYTER, L. & GIL, O. (2009) Cathodic protection by zinc sacrificial anodes: Impact on marine sediment metallic contamination. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 953-958.
- ROZENBAHA, I., ODHAM, G., JÄRNBERG, U., ALSBERG, T. & KLAVINS, M. (2002) Characterisation of humic substances by acid catalysed transesterification. *Analytica Chimica Acta*, 452, 105-114.
- RUBIO, R. & URE, A. M. (1993) Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 205-217.
- RUELLO, M. L., SILENO, M., SANI, D. & FAVA, G. (2008) DGT use in contaminated site characterization. The importance of heavy metal site specific behaviour. *Chemosphere*, 70, 1135-1140.
- RUIZ-CORTES, E., REINOSO, R., DIAZ-BARRIENTOS, E. & MADRID, L. (2005) Concentrations of potentially toxic metals in urban soils of Seville: relationship with different land uses. *Environmental Geochemistry and Health*, 27, 465-474.
- SAEKI, K., OKAZAKI, M. & MATSUMOTO, S. (1993) The chemical-phase changes in heavy-metals with drying and oxidation of the lake-sediments. *Water Research*, 27, 1243-1251.

- SAHA, J. K., MONDAL, A. K., HAZRA, G. C. & MANDAL, B. (1991) Depthwise distribution of copper fractions in some ultisols. *Soil Science*, 151, 452-458.
- SAHUQUILLO, A., BOSCH, H., RAURET, G. & MUNTAU, H. (1998) Certified reference materials for extractable trace metals in soils: effect of the particle size. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 360, 304-307.
- SAHUQUILLO, A., LOPEZ-SANCHEZ, J. F., RUBIO, R., RAURET, G., THOMAS, R. P., DAVIDSON, C. M. & URE, A. M. (1999) Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382, 317-327.
- SAHUQUILLO, A., RIGOL, A. & RAURET, G. (2002) Comparison of leaching tests for the study of trace metals remobilisation in soils and sediments. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 1003-1009.
- SAHUQUILLO, A., RIGOL, A. & RAURET, G. (2003) Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 22, 152-159.
- SALOMONS, W. (1995) Environmental-impact of metals derived from mining activities - processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 52, 5-23.
- SALOMONS, W., DEROOIJ, N. M., KERDIJK, H. & BRIL, J. (1987) Sediments as a source for contaminants. *Hydrobiologia*, 149, 13-30.
- SAMANIDOU, V. & FYTIANOS, K. (1987) Partitioning of heavy-metals into selective chemical-fractions in sediments from rivers in Northern Greece. *Science of the Total Environment*, 67, 279-285.
- SANDRONI, V. & SMITH, C. M. M. (2002) Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 468, 335-344.
- SANGI, M. R., HALSTEAD, M. J. & HUNTER, K. A. (2002) Use of the diffusion gradient thin film method to measure trace metals in fresh waters at low ionic strength. *Analytica Chimica Acta*, 456, 241-251.
- SANTAMARIA-FERNANDEZ, R., CAVE, M. R. & HILL, S. J. (2003) The effect of humic acids on the sequential extraction of metals in soils and sediments using ICP-AES and chemometric analysis. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 929-934.
- SANTSCHI, P., HOHENER, P., BENOIT, G. & BUCHHOLTZTENBRINK, M. (1990) Chemical processes at the sediment water interface. *Marine Chemistry*, 30, 269-315.
- SAOUTER, E., RIBEYRE, F., BOUDOU, A. & MAURYBRACHET, R. (1991) *Hexagenia-rigida* (ephemeroptera) as a biological model in aquatic ecotoxicology - Experimental studies on mercury transfers from sediment. *Environmental Pollution*, 69, 51-67.
- SARMIENTO, A. M., OLIAS, M., NIETO, J. M., CANOVAS, C. R. & DELGADO, J. (2009) Natural attenuation processes in two water reservoirs receiving acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 407, 2051-2062.
- SATAWATHANANONT, S., PATRICK, W. H. & MOORE, P. A. (1991) Effect of controlled redox conditions on metal solubility in acid sulfate soils. *Plant and Soil*, 133, 281-290.

- SASTRE, J., SAHUQUILLO, A., VIDAL, M. & RAURET, G. (2002) Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*, 462, 59-72.
- SCALLY, S., DAVISON, W. & ZHANG, H. (2006) Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta*, 558, 222-229.
- SCHALSCHA, E. B., ESCUDERO, P. & AHUMADA, I. (1999) Concentration and fractionation of Cu, Cr, Ni and Zn in montmorillonitic and allophanic soils: Comparison of two different extraction methods. *Agrochimica*, 43, 126-136.
- SCHINTU, M., KUDO, A., SARRITZU, G. & CONTU, A. (1991) Heavy-metal distribution and mobilization in sediments from a drinking-water reservoir near a mining area. *Water Air and Soil Pollution*, 57-8, 329-338.
- SCHNITZER, M. & DANIEL, H. (2005) Organic matter | Principles and Processes. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Oxford, Elsevier.
- SCHUBAUERBERIGAN, M. K., DIERKES, J. R., MONSON, P. D. & ANKLEY, G. T. (1993) pH-dependent toxicity of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn to ceriodaphnia-dubia, pimephales-promelas, hyalella-azteca and lumbriculus-variegatus. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 1261-1266.
- SCHULTZ, M. K., BURNETT, W., INN, K. G. W. & SMITH, G. (1998) Geochemical partitioning of actinides using sequential chemical extractions: Comparison to stable elements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 234, 251-256.
- SCHUSTER, E. (1991) The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - A review of the literature. *Water Air and Soil Pollution*, 56, 667-680.
- SCHWAB, A. P., HE, Y. H. & BANKS, M. K. (2005) The influence of organic ligands on the retention of lead in soil. *Chemosphere*, 61, 856-866.
- SCOULLOS, M. J. (1986) Lead in coastal sediments - The case of the Elefsis gulf, Greece. *Science of the Total Environment*, 49, 199-219.
- SCOW, K. M. & HICKS, K. A. (2005) Natural attenuation and enhanced bioremediation of organic contaminants in groundwater. *Current Opinion in Biotechnology*, 16, 246-253.
- SEKALY, A. L. R., MANDAL, R., HASSAN, N. M., MURIMBOH, J., CHAKRABARTI, C. L., BACK, M. H., GREGOIRE, D. C. & SCHROEDER, W. H. (1999) Effect of metal/fulvic acid mole ratios on the binding of Ni(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), and Al(III) by two well-characterized fulvic acids in aqueous model solutions. *Analytica Chimica Acta*, 402, 211-221.
- SHAW, T. J., GIESKES, J. M. & JAHNKE, R. A. (1990) Early diagenesis in differing depositional-environments - the response of transition-metals in pore water. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 54, 1233-1246.
- SHERWOOD, J. E., BARNETT, D., BARNETT, N. W., DOVER, K., HOWITT, J., II, H., KEW, P. & MONDON, J. (2009) Deployment of DGT units in marine waters to assess the environmental risk from a deep sea tailings outfall. *Analytica Chimica Acta*, 652, 215-223.

- SHIOWATANA, J., MCLAREN, R. G., CHANMEKHA, N. & SAMPHAO, A. (2001a) Fractionation of arsenic in soil by a continuous-flow sequential extraction method. *Journal of Environmental Quality*, 30, 1940-1949.
- SHIOWATANA, J., TANTIDANAI, N., NOOKABKAEW, S. & NACAPRICHA, D. (2001b) A flow system for the determination of metal speciation in soil by sequential extraction. *Environment International*, 26, 381-387.
- SHIOWATANA, J., TANTIDANAI, N., NOOKABKAEW, S. & NACAPRICHA, D. (2001c) A novel continuous-flow sequential extraction procedure for metal speciation in solids. *Journal of Environmental Quality*, 30, 1195-1205.
- SHUMAN, L. M. (1979) Zinc, manganese, and copper in soil fractions. *Soil Science*, 127, 10-17.
- SIBLEY, P. K., ANKLEY, G. T., COTTER, A. M. & LEONARD, E. N. (1996) Predicting chronic toxicity of sediments spiked with zinc: An evaluation of the acid-volatile sulfide model using a life-cycle test with the midge *Chironomus tentans*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 2102-2112.
- SIMPSON, S. L., APTE, S. C. & BATLEY, G. E. (2000) Effect of short-term resuspension events on the oxidation of cadmium, lead, and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments. *Environmental Science & Technology*, 34, 4533-4537.
- SIMPSON, S. L., PRYOR, I. D., MEWBURN, B. R., BATLEY, G. E. & JOLLEY, D. (2002) Considerations for capping metal-contaminated sediments in dynamic estuarine environments. *Environmental Science & Technology*, 36, 3772-3778.
- SIMPSON, S. L. & KING, C. K. (2005) Exposure-pathway models explain causality in whole-sediment toxicity tests. *Environmental Science & Technology*, 39, 837-843.
- SMITH, B. J., MCALISTER, J. J., ROE, H. M. & ROYLE, S. A. (2011) Metal and oxalate contamination in a suburban watershed in the greater Toronto area: The benefits of combining acid leach and selective extraction procedures. *Journal of Environmental Management*, 92, 848-858.
- SMITH, F. E. & ARSENAULT, E. A. (1996) Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry. *Talanta*, 43, 1207-1268.
- SNAPE, I., FERGUSON, S. H., HARVEY, P. M. & RIDDLE, M. J. (2006) Investigation of evaporation and biodegradation of fuel spills in Antarctica: II - Extent of natural attenuation at Casey Station. *Chemosphere*, 63, 89-98.
- SOCHACZEWSKI, L., DAVISON, W., ZHANG, H. & TYCH, W. (2009) Understanding small-scale features in DGT measurements in sediments. *Environmental Chemistry*, 6, 477-485.
- SOCHACZEWSKI, L., TYCH, W., DAVISON, B. & ZHANG, H. (2007) 2D DGT induced fluxes in sediments and soils (2D DIFS). *Environmental Modelling & Software*, 22, 14-23.
- SOGN, T. A., EICH-GREATOREX, S., ROYSET, O., OGAARD, A. F. & ALMAS, A. R. (2008) Use of diffusive gradients in thin films to predict potentially bioavailable selenium in soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 39, 587-602.
- SPARKS, D. L. & DANIEL, H. (2005) Sorption | Metals. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Oxford, Elsevier.

- SRACEK, O., FILIP, J., MIHALJEVIC, M., KRIBEK, B., MAJER, V. & VESELOVSKY, F. (2011) Attenuation of dissolved metals in neutral mine drainage in the Zambian Copperbelt. *Environmental Monitoring and Assessment*, 172, 287-299.
- STAPLETON, R. D. & SAYLER, G. S. (1998) Assessment of the microbiological potential for the natural attenuation of petroleum hydrocarbons in a shallow aquifer system. *Microbial Ecology*, 36, 349-361.
- STENEKER, R. C. H., VANDERSLOOT, H. A. & DAS, H. A. (1988) Leaching studies on dredged material in oxidized and reduced state. *Science of the Total Environment*, 68, 11-23.
- STEPHENS, S. R., ALLOWAY, B. J., PARKER, A., CARTER, J. E. & HODSON, M. E. (2001) Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution*, 114, 407-413.
- STOLLENWERK, K. G., BREIT, G. N., WELCH, A. H., YOUNT, J. C., WHITNEY, J. W., FOSTER, A. L., UDDIN, M. N., MAJUMDER, R. K. & AHMED, N. (2007) Arsenic attenuation by oxidized aquifer sediments in Bangladesh. *Science of the Total Environment*, 379, 133-150.
- STONE, M. & DROPPA, I. G. (1996) Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of southern Ontario, Canada. *Environmental Pollution*, 93, 353-362.
- STONE, M. & MARSALEK, J. (1996) Trace metal composition and speciation in street sediment: Sault Ste Marie, Canada. *Water Air and Soil Pollution*, 87, 149-169.
- STORDAL, M. C., GILL, G. A., WEN, L. S. & SANTSCHI, P. H. (1996) Mercury phase speciation in the surface waters of three Texas estuaries: Importance of colloidal forms. *Limnology and Oceanography*, 41, 52-61.
- STURCHIO, N. C., CLAUSEN, J. L., HERATY, L. J., HUANG, L., HOLT, B. D. & ABRAJANO, T. A. (1998) Chlorine isotope investigation of natural attenuation of trichloroethene in an aerobic aquifer. *Environmental Science & Technology*, 32, 3037-3042.
- SUN, L., PERDUE, E. M., MEYER, J. L. & WEIS, J. (1997) Use of elemental composition to predict bioavailability of dissolved organic matter in a Georgia river. *Limnology and Oceanography*, 42, 714-721.
- SURIJA, B. & BRANICA, M. (1995) Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka river estuary obtained by sequential extraction. *Science of the Total Environment*, 170, 101-118.
- SUTHERLAND, R. A. (2010) BCR (R)-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. *Analytica Chimica Acta*, 680, 10-20.
- SUTHERLAND, R. A., TACK, F. M. G., TOLOSA, C. A. & VERLOO, M. G. (2000) Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii. *Journal of Environmental Quality*, 29, 1431-1439.
- SVETE, P., MILACIC, R. & PIHLAR, B. (2001) Partitioning of Zn, Pb and Cd in river sediments from a lead and zinc mining area using the BCR three-step sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring*, 3, 586-590.

- TACK, F. M., CALLEWAERT, O. & VERLOO, M. G. (1996) Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Environmental Pollution*, 91, 199-208.
- TACK, F. M. & VERLOO, M. G. (1996) Impact of single reagent extraction using NH₄OAc-EDTA on the solid phase distribution of metals in a contaminated dredged sediment. *Science of the Total Environment*, 178, 29-36.
- TACK, F. M. G., SINGH, S. P. & VERLOO, M. G. (1999) Leaching behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in surface soils derived from dredged sediments. *Environmental Pollution*, 106, 107-114.
- TACK, F. M. G. & VERLOO, M. G. (1995) Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy-metal analysis - A review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 59, 225-238.
- TACK, F. M. G., VOSSIUS, H. A. H. & VERLOO, M. G. (1996b) A comparison between sediment metal fractions, obtained from sequential extraction and estimated from single extractions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 63, 61-66.
- TAM, N. F. Y. & YAO, M. W. Y. (1999) Three digestion methods to determine concentrations of Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, Mn, and Fe in mangrove sediments from Sai Keng, Chek Keng, and Sha Tau Kok, Hong Kong. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 62, 708-716.
- TANKERE-MULLER, S., ZHANG, H., DAVISON, W., FINKE, N., LARSEN, O., STAHL, H. & GLUD, R. N. (2007) Fine scale remobilisation of Fe, Mn, Co, Ni, Cu and Cd in contaminated marine sediment. *Marine Chemistry*, 106, 192-207.
- TEASDALE, P. R., BATLEY, G. E., APTE, S. C. & WEBSTER, I. T. (1995) Pore-water sampling with sediment peepers. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 14, 250-256.
- TEMPLETON, D. M., ARIESE, F., CORNELIS, R., DANIELSSON, L. G., MUNTAU, H., VAN LEEUWEN, H. P. & LOBINSKI, R. (2000) Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry*, 72, 1453-1470.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C. & BISSON, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C. & BISSON, M. (1982) Particulate trace-metal speciation in stream sediments and relationships with grain-size - implications for geochemical-exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 16, 77-104.
- TESSIER, A., COUILLARD, Y., CAMPBELL, P. G. C. & AUCLAIR, J. C. (1993) Modeling cd partitioning in oxic lake-sediments and Cd concentrations in the fresh-water bivalve *anodonta-grandis*. *Limnology and Oceanography*, 38, 1-17.
- TESSIER, A., FORTIN, D., BELZILE, N., DEVITRE, R. R. & LEPPARD, G. G. (1996) Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60, 387-404.
- THOMAS, R. P., URE, A. M., DAVIDSON, C. M., LITTLEJOHN, D., RAURET, G., RUBIO, R. & LOPEZSANCHEZ, J. F. (1994) 3-stage sequential extraction

- procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica Chimica Acta*, 286, 423-429.
- THURMAN, E. M., WERSHAW, R. L., MALCOLM, R. L. & PINCKNEY, D. J. (1982) Molecular size of aquatic humic substances. *Organic Geochemistry*, 4, 27-35.
- TOKALIOGLU, S., KARTAL, S. & BIROL, G. (2003) Comparison of three sequential extraction procedures for partitioning of heavy metals in car park dusts. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 468-476.
- TOKALIOGLU, S., KARTAL, S. & ELCI, L. (2000) Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 413, 33-40.
- TOLHURST, T. J., BLACK, K. S., PATERSON, D. M., MITCHENER, H. J., TERMAAT, G. R. & SHAYLER, S. A. (2000) A comparison and measurement standardisation of four in situ devices for determining the erosion shear stress of intertidal sediments. *Continental Shelf Research*, 20, 1397-1418.
- TOWNSEND, T., JANG, Y. C. & TOLAYMAT, T. (2002) Leaching Tests for Evaluating Risk in Solid Waste Management Decision.
- TRIMM, D. L., BEIRO, H. H. & PARKER, S. J. (1998) Comparison of digestion techniques in analyses for total metals in marine sediments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 60, 425-432.
- TU, Q., SHAN, X. Q. & NI, Z. M. (1994) Evaluation of a sequential extraction procedure for the fractionation of amorphous iron and manganese oxides and organic-matter in soils. *Science of the Total Environment*, 151, 159-165.
- TURNER, A., FITZER, S. & GLEGG, G. A. (2008) Impacts of boat paint chips on the distribution and availability of copper in an English ria. *Environmental Pollution*, 151, 176-181.
- TURNER, A., MILLWARD, G. E. & LE ROUX, S. M. (2004) Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. *Marine Chemistry*, 88, 179-192.
- TUZEN, M., SARI, H. & SOYLAK, M. (2004) Microwave and wet digestion procedures for atomic absorption spectrometric determination of trace metals contents of sediment samples. *Analytical Letters*, 37, 1925-1936.
- TWISS, M. R. & MOFFETT, J. W. (2002) Comparison of copper speciation in coastal marine waters measured using analytical voltammetry and diffusion gradient in thin-film techniques. *Environmental Science & Technology*, 36, 1061-1068.
- URE, A. M. (1991) Trace-element speciation in soils, soil extracts and solutions. *Mikrochimica Acta*, 2, 49-57.
- URE, A. M., BUTLER, L. R. P., SCOTT, R. O. & JENKINS, R. (1988) Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis .10. Preparation of materials for analytical atomic spectroscopy and other related techniques - (Recommendations 1988). *Pure and Applied Chemistry*, 60, 1461-1472.
- URE, A. M., QUEVAUVILLER, P., MUNTAU, H. & GRIEPINK, B. (1993) Speciation of heavy-metals in soils and sediments - An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of

- the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 135-151.
- USEPA (1971) Method 160.4, Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes (EPA/600/4-79/020).
- USEPA (1986) Recommended Protocols for Measuring Conventional Sediment Variables in Puget Sound. IN SOUND, O. O. P. (Ed.). Seattle, WA.
- USEPA (1992) Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP).
- USEPA (1995) Method 3051a, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, in: Test Methods for Evaluating Solid Waste, 3rd Edition, 3rd Update, US Environmental Protection Agency, Washington DC.
- USEPA (1996) Method 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.
- USEPA (1998) Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water, EPA/600/R-98/128, Office of Research and Development Washington DC 20460
- USEPA (1999) Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA, Corrective Action and Underground Storage Tank Sites, Office of Solid Waste and Emergency Response, Directive 9200 4-17P.
- USEPA (2001a) Monitored Natural Attenuation: USEPA Research Program-An EPA Science Advisory Board Review (1400A), EPA-SAB-EEC-01-004, Washington.
- USEPA (2001b) Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual, EPA-823-B-01-002, Washington.
- USEPA (2002) Methods for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Soils and Sediments, Ecological Risk, Assessment Support Center (ERASC), NCEA-C-1282, EMASC-001.
- USEPA (2003) Method 1310A: Extraction procedure (EP) toxicity test method and structural integrity test. SW846 On-line test methods for evaluation of solid wastes, physical chemical methods.
- USEPA (2004) Method 9045D, Soil and waste pH.
- USEPA (2005a) Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites, Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA-540-R-05-012.
- USEPA (2005b) Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organism; Metal mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver and Zinc), Office of Research and Development, EPA 600-R-02-011, Washington.
- USEPA (2008) Technical Guidelines for Environmental Dredging of Contaminated Sediments, Office of Solid Waste and Emergency Response, ERDC/EL TR-08-29, Washington.
- USEPA (2009) National Recommended Water Quality Criteria, Office of Water, Office of Science and Technology.
- USERO, J., GAMERO, M., MORILLO, J. & GRACIA, I. (1998) Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. *Environment International*, 24, 487-496.

- U.S. NOAA (1999) National Oceanographic and Atmospheric Administration, North America, US Department of Commerce
- USPHS (1999) U.S. Public Health Service, Toxicological profile for mercury, ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- USPHS (2004) U.S. Public Health Service, Toxicological profile for copper, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- USPHS (2005a) U.S. Public Health Service, Toxicological profile for zinc, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- USPHS (2005b) U.S. Public Health Service, Toxicological profile for nickel, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- USPHS (2007) U.S. Public Health Service, Toxicological profile for lead, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- USPHS (2008) U.S. Public Health Service, Toxicological profile for cadmium, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- VAN DEN BERG, G. A. & LOCH, J. P. G. (2000) Decalcification of soils subject to periodic waterlogging. *European Journal of Soil Science*, 51, 27-33.
- VAN DER GEEST, H. G. & PAUMEN, M. L. (2008) Dynamics of metal availability and toxicity in historically polluted floodplain sediments. *Science of the Total Environment*, 406, 419-425.
- VAN DER SLOOT, H. A. (1998) Quick techniques for evaluating the leaching properties of waste materials: their relation to decisions on utilization and disposal. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 17, 298-310.
- VAN DER SLOOT, H. A. (2002) Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment. *Waste Management*, 22, 181-186.
- VAN DER SLOOT, H. A., COMANS, R. N. J. & HJELMAR, O. (1996) Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *Science of the Total Environment*, 178, 111-126.
- VAN OPLOO, P., WHITE, I., MACDONALD, B. C. T., FORD, P. & MELVILLE, M. D. (2008) The use of peepers to sample pore water in acid sulphate soils. *European Journal of Soil Science*, 59, 762-770.
- VAN ROY, S., VANBROEKHOVEN, K., DEJONGHE, W. & DIELS, L. (2006) Immobilization of heavy metals in the saturated zone by sorption and in situ bioprecipitation processes. *Hydrometallurgy*, 83, 195-203.
- VANBREEMEN, N., MULDER, J. & DRISCOLL, C. T. (1983) Acidification and alkalization of soils. *Plant and Soil*, 75, 283-308.

- VASILE, G. G., TANASE, I. G. H. & DINU, C. (2010) The influence of the air-drying pretreatment of sediment samples for metallic element mobilities. *Analytical Letters*, 43, 1199-1206.
- VAZQUEZ, S., HEVIA, A., MORENO, E., ESTEBAN, E., PENALOSA, J. M. & CARPENA, R. O. (2011) Natural attenuation of residual heavy metal contamination in soils affected by the Aznalcollar mine spill, SW Spain. *Journal of Environmental Management*, 92, 2069-2075.
- VERES, D. S. (2002) a comparative study between loss on ignition and total carbon analysis on minerogenic sediments. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Geologia*, XLVII, 12.
- VILLALOBOS, M., GARCIA-PAYNE, D. G., LOPEZ-ZEPEDA, J. L., CENICEROS-GOMEZ, A. E. & GUTIERREZ-RUIZ, M. E. (2010) Natural Arsenic Attenuation via Metal Arsenate Precipitation in Soils Contaminated with Metallurgical Wastes: I. Wet Chemical and Thermodynamic Evidences. *Aquatic Geochemistry*, 16, 225-250.
- VROM (2000) Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment 'Circular on target values and intervention values for soil remediation', <http://www.vrom.nl/international>
- VIRKANEN, J., KORHOLA, A., TIKKANEN, M. & BLOM, T. (1997) Recent environmental changes in a naturally acidic rocky lake in southern Finland, as reflected in its sediment geochemistry and biostratigraphy. *Journal of Paleolimnology*, 17, 191-213.
- WADE (1995) Washington State, Department Of Ecology, Sediment management standards, WAC 173-204-320-420-520.
- WALLMANN, K., KERSTEN, M., GRUBER, J. & FORSTNER, U. (1993) Artifacts in the determination of trace-metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 187-200.
- WALLNER-KERSANACH, M., DE ANDRADE, C. F. F., ZHANG, H., MILANIA, M. R. & NIENCHESKI, L. F. H. (2009) In situ Measurement of Trace Metals in Estuarine Waters of Patos Lagoon using Diffusive Gradients in Thin Films (DGT). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20, 333-340.
- WALLSTEDT, T. & BORG, H. (2005) Metal burdens in surface sediments of limed and nonlimed lakes. *Science of the Total Environment*, 336, 135-154.
- WALLSTEDT, T., BORG, H., MEILI, M. & MORTH, C. M. (2008) Influence of liming on metal sequestration in lake sediments over recent decades. *Science of the Total Environment*, 407, 405-417.
- WANG, C., YEDILER, A., LIENERT, D., WANG, Z. & KETTRUP, A. (2002) Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. *Chemosphere*, 46.
- WANG, S. L. & MULLIGAN, C. N. (2006) Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 459-470.
- WARNKEN, K. W., LAWLOR, A. J., LOFTS, S., TIPPING, E., DAVISON, W. & ZHANG, H. (2009) In Situ Speciation Measurements of Trace Metals in Headwater Streams. *Environmental Science & Technology*, 43, 7230-7236.

- WARREN, L. A. & HAACK, E. A. (2001) Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Science Reviews*, 54, 261-320.
- WARREN, L. A., TESSIER, A. & HARE, L. (1998) Modelling cadmium accumulation by benthic invertebrates *in situ*: The relative contributions of sediment and overlying water reservoirs to organism cadmium concentrations. *Limnology and Oceanography*, 43, 1442-1454.
- WEBER, F. A., VOEGELIN, A., KAEGI, R. & KRETZSCHMAR, R. (2009) Contaminant mobilization by metallic copper and metal sulphide colloids in flooded soil. *Nature Geoscience*, 2, 267-271.
- WEBSTER, I. T., TEASDALE, P. R. & GRIGG, N. J. (1998) Theoretical and experimental analysis of peeper equilibration dynamics. *Environmental Science & Technology*, 32, 1727-1733.
- WEF (2002) Water Environment Federation, Handbook on Sediment Quality.
- WHALLEY, C. & GRANT, A. (1994) Assessment of the phase selectivity of the european-community bureau-of-reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. *Analytica Chimica Acta*, 291, 287-295.
- WILLIAMSON, H. & OCKENDEN, M. (1996) ISIS: An instrument for measuring erosion shear stress *in situ*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42, 1-18.
- WITT, M. E., KLECKA, G. M., LUTZ, E. J., EI, T. A., GROSSO, N. R. & CHAPELLE, F. H. (2002) Natural attenuation of chlorinated solvents at Area 6, Dover Air Force Base: groundwater biogeochemistry. *Journal of Contaminant Hydrology*, 57, 61-80.
- WU, F. C., EVANS, R. D. & DILLON, P. J. (2002) High-performance liquid chromatographic fractionation and characterization of fulvic acid. *Analytica Chimica Acta*, 464, 47-55.
- XU, B., GU, Z. Y., HAN, J. T., ZHANG, Y. H., CHEN, Y. F. & LU, Y. W. (2009) Sequential Extractions and Isotope Analysis for Discriminating the Chemical Forms and Origins of Pb in Sediment from Liaodong Bay, China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 57, 230-238.
- YANG, H., ZHAO, J. S. & HAWARI, J. (2009) Effect of 2,4-dinitrotoluene on the anaerobic bacterial community in marine sediment. *Journal of Applied Microbiology*, 107, 1799-1808.
- YANG, H., HALASZ, A., ZHAO, T. S., MONTEIL-RIVERA, F. & HAWARI, J. (2008) Experimental evidence for *in situ* natural attenuation of 2,4- and 2,6-dinitrotoluene in marine sediment. *Chemosphere*, 70, 791-799.
- YEBRA, D. M., KIIL, S. & DAM-JOHANSEN, K. (2004) Antifouling technology - past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*, 50, 75-104.
- YEBRA, D. M., KIIL, S., WEINELL, C. E. & DAM-JOHANSEN, K. (2006) Dissolution rate measurements of sea water soluble pigments for antifouling paints: ZnO. *Progress in Organic Coatings*, 56, 327-337.
- YOUNG, L. B., DUTTON, M. & PICK, F. R. (1992) Contrasting 2 methods for determining trace-metal partitioning in oxidized lake-sediments. *Biogeochemistry*, 17, 205-219.
- YOUNG, R. A. (1977) Seafume - device for *in situ* studies of threshold erosion velocity and erosional behavior of undisturbed marine muds. *Marine Geology*, 23, M11-M18.

- YU, K. S. H., WONG, A. H. Y., YAU, K. W. Y., WONG, Y. S. & TAM, N. F. Y. (2005) Natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mangrove sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 51, 1071-1077.
- YU, K. C., TSAI, L. J., CHEN, S. H. & HO, S. T. (2001a) Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Water Research*, 35, 4086-4094.
- YU, K. C., TSAI, L. J., CHEN, S. H. & HO, S. T. (2001b) Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. *Water Research*, 35, 2417-2428.
- ZEHL, K. & EINAX, J. W. (2005) Influence of atmospheric oxygen on heavy metal mobility in sediment and soil. *Journal of Soils and Sediments*, 5, 164-170.
- ZHANG, H. & DAVISON, W. (1995) Performance-characteristics of diffusion gradients in thin-films for the in-situ measurement of trace-metals in aqueous-solution. *Analytical Chemistry*, 67, 3391-3400.
- ZHANG, H., DAVISON, W., MILLER, S. & TYCH, W. (1995) In-situ high-resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59, 4181-4192.
- ZHANG, H. & YOUNG, S. D. (2005) Characterizing the availability of metals in contaminated soils. II. The soil solution. *Soil Use and Management*, 21, 459-467.
- ZHANG, L. & PLANAS, D. (1994) Biotic and abiotic mercury methylation and demethylation in sediments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 52, 691-698.
- ZHANG, M. K. & WANG, H. (2009) Concentrations and chemical forms of potentially toxic metals in road-deposited sediments from different zones of Hangzhou, China. *Journal of Environmental Sciences-China*, 21, 625-631.
- ZHONG, H. & WANG, W. X. (2008) Effects of sediment composition on inorganic mercury partitioning, speciation and bioavailability in oxic surficial sediments. *Environmental Pollution*, 151, 222-230.
- ZHOU, C. Y., WONG, M. K., KOH, L. L. & WEE, Y. C. (1995) Orthogonal array design for the optimization of closed-vessel microwave digestion parameters for determination trace-metals in sediments. *Analytica Chimica Acta*, 314, 121-130.
- ZHUANG, Y. Y., ALLEN, H. E. & FU, G. M. (1994) Effect of aeration of sediment on cadmium-binding. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, 717-724.
- ZORPAS, A. A., CONSTANTINIDES, T., VLYSSIDES, A. G., HARALAMBOUS, I. & LOIZIDOU, M. (2000) Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost. *Bioresource Technology*, 72, 113-119.
- ZOUMIS, T., SCHMIDT, A., GRIGOROVA, L. & CALMANO, W. (2001) Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the Total Environment*, 266, 195-202.
- ZWONITZER, J. C., PIERZYNSKI, G. M. & HETTIARACHCHI, G. M. (2003) Effects of phosphorus additions on lead, cadmium, and zinc bioavailabilities in a metal-contaminated soil. *Water Air and Soil Pollution*, 143, 193-209.

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

- ΚΛΙΝΗ, Μ. (2009) Διάβρωση και Εναπόθεση Συνεκτικών Ιζημάτων, Μεταπτυχιακή Εργασία για το Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΔΠΜΣ) «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Ε.Μ.Π.
- ΤΖΙΟΥΡΑ, Γ. (2010) Η επίδραση του pH στην έκλυση μετάλλων από θαλάσσια ιζήματα, Μεταπτυχιακή Εργασία για το Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΔΠΜΣ) «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Ε.Μ.Π.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

- DAMIKOUKA, I. & KATSIRI, A. (2009) Chemical Speciation and Heavy Metal Mobility in Contaminated Marine Sediments. *Journal of ASTM International (JAI)*, 6.
- KATSIRI, A., PANTAZIDOU, M., DAMIKOUKA, I., KONTOGIORGI, C. & TRINGALI, A. (2009) Disposal Options for Dredged Marine Sediments based on Physicochemical and Toxicological Characterization. *Journal of Global Network for Environmental Science and Technology*, Vol.11, No 4.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΔΙΕΘΝΩΝ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ

- DAMIKOUKA, I. & KATSIRI, A. (2011) Comparative Study for the Assessment of Heavy Metal Mobility in Marine Sediments. *12th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes Island, Greece.*
- DAMIKOUKA, I., KATSIRI, A. & TZIOURA, G. (2010) The Role of Dissolved Oxygen and pH on Metal Mobility at the Seawater Sediment Interface. *6th International Symposium on Environmental Hydraulics, Athens, Greece, June, 2010.*
- DAMIKOUKA, I. & KATSIRI, A. (2009) Chemical Speciation and Heavy Metal Mobility in Contaminated Marine Sediments. *ASTM Fourth International Symposium on Contaminated Sediments: Sustainable Management and Remediation, Trinity College, Dublin, Ireland.*
- KATSIRI, A., PANTAZIDOU, M., DAMIKOUKA I. & KONTOGIORGI, C. (2008) A decision-making methodology for the management of dredged sediments on the basis of chemical and toxicological data. *5th International SedNet Conference, Urban Sediment Management and Port Redevelopment and Sediment in River Basin Management Plans, Oslo, Norway.*
- KATSIRI, A., PANTAZIDOU, M., DAMIKOUKA I., KONTOGIORGI, C. & TRINGALI, A. (2007) Physicochemical and Toxicological Characterization of Marine Sediments. *10th International Conference on Environmental Science and Technology, Kos, Greece.*

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ

ΚΑΤΣΙΡΗ, Α., ΘΕΟΧΑΡΗΣ, Ι., ΔΑΜΙΚΟΥΚΑ, Ι. & ΚΟΝΤΟΓΙΩΡΓΗ, Χ. (2011) Ποιοτική Αξιολόγηση Ιζημάτων Λιμένα Πειραιά. *5^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Διαχείρισης και Βελτίωσης Παράκτιων Ζωνών*, Αθήνα, Νοέμβριος 2011.

ΚΑΤΣΙΡΗ, Α., ΚΟΝΤΟΓΙΩΡΓΗ, Χ., ΠΑΝΤΑΖΙΔΟΥ, Μ. & ΔΑΜΙΚΟΥΚΑ, Ι. (2006) Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιζημάτων λιμένα Πειραιά. *4^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Λιμενικών*, Αθήνα, Νοέμβριος 2006.