

**פיתוח שיטה לאומדן שחרור סלניום, ונדיום ובורון**

**מאפר פחם מרחף המוצנע בקרקע**

**מוגש למינהלת אפר הפחם**

**ע"י**

**רמי קרן וסיגל צעידי-נתיב**

**המכון למדעי הקרקע, המים והסביבה**

**מינהל המחקר החקלאי**

**מרכז וולקני**

**ת.ד. 6, בית דגן**

**2005**

## סקירת ספרות

### מבוא

בתהליך הפקת אנרגיה מפחם נוצרים מספר תוצרי לוואי עיקריים: אפר מרחף, אפר תחתי ותחמוצות גופרית הנפלטות בצורה גזית. אפר מרחף הוא תוצר שריפה הנכנס לארובות, ונאסף ברובו ע"י מסננים מכנים, קולטנים אלקטרוסטטים ואילו חלקו הקטן משתחרר לאטמוספירה. אפר תחתי הינו תוצר הלוואי הנשאר בתחתית מערכת השריפה ומורכב מגרגירים דקים וגסים (Carlson and Adriano, 1993). כמות אפר הפחם שנצברה בישראל מ-1982 ועד סוף 1998 הייתה 8.6 מליון טון (כ-90% מוגדר כאפר מרחף). הפעלת יחידות כוח נוספות בעתיד הקרוב תעלה את כמות האפר הנוצרת בשנה ל-1.2 מיליון.

לאפר הפחם המרחף קיים כיום ביקוש בתעשייה ובתחום התשתיות. בתחום התעשייה השימושים העיקריים הם: 1. מלט- אפר הפחם המרחף משמש כתחליף לקלינקר בתעשיית המלט. לצורך כך ניתן להשתמש רק באפר מרחף בעל איכות גבוהה עם ריכוז פחמן בלתי שרוף נמוך מ-8%. האפר המרחף משמש גם כתחליף לחרסית כחלק מהתערובת המוכנסת לכבשן לצורך יצור הקלינקר. לצורך כך, ניתן להשתמש באפר מרחף ללא מגבלות איכות. בשנים 1997 עד 1999 רב האפר המרחף (90%) שימש ליצור מלט; 2. בטון- השימוש באפר פחם מרחף בייצור בטון החל להתרחב רק בשנים האחרונות ובשנת 1999 ניצלו 87000 טון אפר בתחום זה.

בתחום התשתיות השימושים העיקריים הם: 1. סלילת כבישים- אפר פחם מרחף מהווה תחליף לחומר חציבה המשמש לבניית תשתית בכביש או ליצוב תשתית חרסיתית המצויה בשטח הניסלל; 2. חקלאות- אפר מרחף משמש לאחרונה מצע גידול לצמחים וגם תוספת לקרקעות חוליות כדי לשפר את תאחיזת המים בפרופיל הקרקע באזור בית השורשים (Sims et al, 1998)

על פי ההנחיות הסביבתיות בישראל להסדרת השימוש באפר מרחף (סלילה, מילוי יבשתי) ניתן להשתמש בו רק באזור רגישות נמוכה (בהתייחסות לזהום מי תהום) ואילו באזורים רגישים ניתן להשתמש באפר למטרות אלה רק עם קבלת אישור מהמשרד לאיכות הסביבה (משרד איכות הסביבה, 1999).

### מאפייני אפר פחם המרחף

תכונותיו הפיסיקליות, הכימיות והמינרולוגיות של האפר המרחף תלויות בהרכב הפחם המקורי, תנאי השריפה, סוג המערכת למניעת פליטה של חלקיקים מתחנת הכוח, איחסון וטיפול באפר מרחף.

אפר מרחף הוא חומר הטרוגני המורכב מפאזה גבישית ופאזה אמורפית (Page et al., 1979; Mattigod et al., 1990) והוא נחשב בדרך כלל למינרל ברזל - אלומוסיליקטי. המינרלים המרכיבים את האפר הם בעיקר סיליקטים (בעלי מבנה זכוכיתי, מוליט), תחמוצות

ברזל, ובכמות פחותה יותר, תחמוצות של יסודות אפרוריים (earth oxides) ומלחים קרבונטים (Mattigod et al., 1990).

קיימים שני סוגים של אפר מרחף: (1) אפר מרחף מסוג F הנוצר בעיקר משרפת פחם שמקורו anthracite, bituminous, שבו תכולת ה-lime נמוכה (> 7%) והוא מכיל בעיקר סיליקה, אלומיניום ותחמוצות ברזל; ו- (2) אפר מרחף מסוג C שמקורו בשריפת פחם lignite או-sub bituminous והוא בעל תכולת lime גבוהה (15-30%) המוגדר כמינרל סידן אלומוסיליקט (Iyer.R., 2002; Iyer and Scott, 2001; Manz, 1999). חברת חשמל בישראל שורפת ביחידותיה רק פחם מסוג ביטומיני, שמיובא לארץ מהמקורות הבאים: דרום אפריקה (55.6%), קולומביה (18.9%), אוסטרליה (10.8%), ארה"ב (6.5%), אינדונזיה (6.5%) ו- פולין (1.7%) (מצגר, 2000).

האפר המרחף הוא חומר Pozzolan (על פי הגדרת הרשויות בארה"ב). Pozzolan הינו חומר סיליקטי או אלומוסיליקטי, שמקטעו הדק בתנאי לחות ובתוספת  $\text{Ca(OH)}_2$  מקבל תכונות צמנטיות, תהליך זה מתאפשר כאשר הפאזה הסיליקטית הינה בעיקר בעלת מבנה אמורפי (Iyer and Scott, 2001; Manz, 1999). אפר מרחף מסוג C מכיל CaO באחוז גבוה ולפיכך אינו מתנהג כחומר pozzolan מאחר ותכונותיו הצמנטיות מתקבלות ללא תוספת קלציום הידרוקסיד (Iyer and Scott, 2001).

הצורה הבסיסית של חלקיקי האפר היא כדורית (Dodus et al., 1984). הצורה הכדורית מתהווה בעת קירור תוצרי הפחם שנשרף והם מתחלקים לארבע קבוצות על-פי מיבנם: 1. חלקיקים כדוריים מלאים; 2. חלקיקים כדוריים חלולים (cenospheres), חלקיקים אלו בדרי"כ גדולים ובעלי דפנות עבות; 3. חלקיקים כדוריים חלולים המכילים בתוכם חלקיקים קטנים יותר הקשורים לשטח הפנים שלהם או כלואים בתוכם ללא מגע ישיר (pleurospheres); 4. חלקיקים לא כדוריים הקשורים לחלקיקים שלא נשרפו בתהליך שריפת הפחם (Gutierrez et al., 1993; Mohapatra and Rao., 2001; Page et al., 1979). ביעבוע גז בתהליך השריפה ומפל הטמפרטורה בין החלק החיצוני והפנימי של חלקיקי הפחם הם הגורמים למבנה ה-pleurospheres (Page et al., 1979). מגוון צורות האפר המרחף נובע מזמני ההוצרות שונים במהלך השריפת הפחם (El-Mogazi et al., 1988).

מינרלי חרסית, פיריט, סידיריט, קלציט וקוורץ הנוכחים בפחם הם המקור ליצירת המינרלים המתקבלים באפר מרחף בהתאם לתנאי שריפתו והרכבו המקורי של הפחם (Page et al., 1979). הקוורץ הינו המרכיב העיקרי בכל סוגי האפרים המרחפים. במהלך השריפה הוא משתתף בראקציות יחד עם מינרלים אלומוסיליקטים אחרים כגון: ביוטיט, סודיום אלומינוסיליקט וכו'. מינרל המוליט, שמקורו במינרל הקאוליניט שבפחם, נוצר בטמפרטורות גבוהות מ- $1000^{\circ}\text{C}$  (Swapan et al., 1998).

הפאזה המגנטית של האפר המרחף כוללת בעיקר את המינרלים: מגנטיט, המטיט, פיריט ותחמוצות נוספות של ברזל. פאזה זו היא בעלת הפוטנציאל הגדול ביותר לשחרור יסודות רעילים

לסביבה (El-Mogazi et al., 1988). מינרל ההמטיט מתגבש מפיריט במהלך שריפת הפחם בתחום הטמפרטורות  $400-700^{\circ}\text{C}$  ומומר למגנטיט בטמפרטורה של  $1390^{\circ}\text{C}$ . נוכחות פחמן לא שרוף והמטיט באפר המרחף מצביע על זמן שריפה קצר ואילו נוכחות ביוטיט באפר המרחף מצביע על התחברות של תחמוצות ברזל בפאזה מותכת של סיליקטים במהלך השריפה בטמפרטורות גבוהות, והשארותם בשכבה האלומוסיליקטית של חלקיקי האפר מרחף (Swapan et al., 1998). בשריפת פחם המכיל גיר נוצרת תחמוצת הסיידן (CaO) שבבואה במגע עם מים ו- $\text{CO}_2$  הופך לגיר ( $\text{CaCO}_3$ ). בתחום טמפרטורות של  $900-1200^{\circ}\text{C}$  ובנוכחות  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , מומר CaO לקלציום אלומואוקסיהידרט ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

גודל החלקיקים האופייני של האפר המרחף, נע בטווח של  $0.01-120 \mu\text{m}$  (Adriano et al., 1980; Gutierrez et al., 1993). Gutierrez et al. (1993) בחנו את התפלגות גודל החלקיקים בשיטות שונות, ומצאו שרוב החלקיקים נמצאים במקטע הסיליטי ( $2-50 \mu\text{m}$ ) (Dodus et al., 1984; El-Mogazi et al., 1988; Gutierrez et al., 1993; Page et al., 1979). האפר המרחף בעלי קוטר קטן מ- $75 \mu\text{m}$  נע בטווח של  $1.27-0.45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (El-Mogazi et al., 1988). התפלגות גודל החלקיקים משפיע על פרמטרים פיסיקלים של האפר מרחף כגון: מירקם האפר המרחף, תכולת רטיבותו, שטח פניו והמוליכות הידראולית בקרקע המכילה אפר פחם (Page et al., 1979) ועל פרמטרים כימיים כגון: קצב התמוססות בורון (Hollis et al., 1988). המינרלים הנפוצים באפר המרחף בישראל (שמקורם בפחם מקולומביה ודרום אפר אפריקה) הם בעיקר: תחמוצות סיליקה, אלומוסיליקטים ופירואלומוסיליקטים (Foner et al., 1999; Nathan et al., 1999).

הנוסחה האמפירית הבסיסית של אפר מרחף היא (Adriano et al., 1980; Iyer and Scott, 2001; Page et al., 1979):



pH תמיסה מימית במגע עם אפר מרחף נע בין 4.5 ל-12 כתלות בתכולת ה-S ו-Ca בפחם. פחם בעל ריכוז S גבוה יצור בדר"כ אפר מרחף חומצי בעוד פחם בעל ריכוז S נמוך וריכוז גבוה של Ca יצור אפר מרחף בעל תכונות אלקליות שריכוזי הסיידן והמגנזיום בו גבוהים (Adriano et al., 1980; Carlson and Adriano, 1993). אלקליות באפר מרחף מסוג C נובע בעיקר מהתמוססות של בסיס מסיס כגון: CaO ו- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . באפרים אלו ריכוז יוני הסיידן ו-OH מהווים כ-90% מסה"כ ריכוז היונים הכללי בתמיסה (Elsewi et al., 1980). אפר מרחף הינו מוצק, ובמגע עם מים הוא משחרר יסודות שונים. ריכוז יסוד-מיקרו הנשטף מהאפר המרחף תלוי בתכולתו הכוללת באפר, בצורתו הכימית, במיקומו בחלקיק האפר, בסוג הנוזל הממצה, ביחס נוזל/אפר מרחף, pH, מספר המיצויים, משך המיצוי ובאפיניותו למרכיבי האפר המרחף (Hollis et al., 1988; El-Mogazi et al., 1988; Swapan et al., 1998).

אחד הגורמים הקובעים את מידת הנזק של האפר המרחף לסביבה הוא הרכבו הכימי. יסודות המיקרו באפר מרחף גבוהים יותר מאשר ריכוזם בפצלי הפחם המקוריים והם בעלי יכולת מסיסות בדרגות שונות התלויה בהרכב הפחם, בתנאי שריפתו ובתנאי הסביבה (Adriano et al., 1979; Van Hook, 1979; Sharma et al., 1989; Page et al., 1980; לכן, יש לקבוע את הרכבו הכימי הספציפי של כל אפר מרחף (ממקור פחם ותנאי שריפה נתונים) לפני ישומו. המרכיבים העיקריים של אפר מרחף הם: תחמוצות של היסודות K, Na, S, P ; (95-99%) Si, Al, Fe, Ca (0.5-3.5%) והיתר הם כל יסודות הקורט (Iyer. R., 2002). (El-Mogazi et al. (1988). בחנו את מיקום היסודות השונים במבנה ובהתפלגות החלקיקים. הם מצאו שהיסודות As, Se, Mo, Cd, ו-Zn נמצאים בעיקר בשכבה הקרובה לשטח הפנים של חלקיק האפר, הניקל, מתרכז במרכז החלקיק ואילו היסודות Cu, Cr, ו-Pb נמצאים בכל חלקי החלקיק במידה שווה. מיקום היסוד בחלקיק האפר וריכוזו הם הגורמים העיקריים המאפשרים (או המגבילים) את ניידותו לסביבה. ריכוזי היסודות Zn, Tl, Sb, S, Mo, Ga, Cu, Cr, Ni, Cd, Se, ו-Pb בחלקיק האפר המרחף עולה ככל שגודל החלקיק קטן. (Page et al., 1979; El-Mogazi et al., 1988). התלות בין קוטר חלקיקי אפר הפחם לבין מיצוי הבורון המסיס במים ב-pH 7 נבחנה לאחר טלטול אפר פחם מרחף במים מזוקקים ביחס של 1 ל-5 למשך 24 שעות. כמות הבורון שהתמוססה עלתה ככל שקוטר חלקיקי האפר קטן (Hollis et al, 1988).

ליחס המיהול מוצק-נוזל קיימת השפעה על מידת המיצוי של יסודות מאפר מרחף לתמיסה (Iyer. R., 2002). ריכוזי היסודות Na, K ו-Cl ויסודות קורט שונים כגון: ברזל, ומנגן, עולה ככל שיחס מוצקים-נוזלים עולה (Elsewi et al., 1980; Page et al., 1979; Swapan et al., 1998). לעומת זאת ריכוזם של היסודות Ca, Mg, OH ו-SO<sub>4</sub> נשאר קבוע בכל יחסי המיהול השונים. יסודות אלו נמצאים בשיווי משקל (רשף, 1998). לפיכך, לא ניתן להעריך את פוטנציאל שחרור יסודות מאפר מרחף ע"פ יחס מיהול אחד (Elsewi et al., 1980).

ל-pH תמיסת המיצוי השפעה ניכרת על מידת התמוססות יסודות מהאפר. אפרים מרחפים מבריטניה שנבחנו בשיטות שונות הראו שעליהם ב-pH מ-4.9 ל-9.3 גרמה לירידה של ריכוזי הבורון, Al ו-Cu ועליה בריכוז הארסן. (Swapan et al. (1998). בחנו את השפעת המדיום הממצה על מיצוי היסודות הרעילים Cr, Cu, Zn, Cd, Pb, ו-Ni מארבעה אפרים מרחפים אלקליניים (FA1, FA2, FA3, FA4) בתמיסות מיצוי שונות, ביחס מוצק/נוזל 0.05, בטמפרטורת רתיחה (טבלה 1). ריכוזי הארסן והעופרת במיצוי במים היו גבוהים יחסית לשאר מיצויי היסודות בתמיסה מאחר והם בעלי אפיניות גבוהה לפאזה הבלתי-מגנטית ומתרכזים בעיקר בשטח הפנים החיצוני של חלקיקי האפר מרחף, לכן הם משתחררים בקלות לתמיסה במיצוי מימי. פאזה מגנטית אינה מסיסה במים במידה ניכרת, לכן יסודות בעלי אפיניות לפאזה זו הם בעלי מידת מסיסות נמוכה במיצוי מימי. ריכוזי יסודות Ni, Cu, Cr וברזל היו גבוהים בסדרי גודל במיצוי האפר מרחף בחומצה מאשר במיצוי במים מזוקקים באותם תנאים. מיצוי אפר מרחף בחומצה מגדיל את ריכוז הברזל בתמיסת המיצוי בכל האפרים המרחפים ובעקבות כך את היסודות

הקשורים לפאזה המגנטית כגון: Mn, Cr, Ni, לעומת מיצוי בבסיס בו ריכוז היסודות הנ"ל קטן יותר. תוצאות דומות נצפו במחקרים נוספים (Page et al., 1979; Swapan et al., 1998).

רשף (1998) בחן את שיעור השחרור של יסודות-הקורט מאפר מרחף מפחם משני מקורות (קולומביה ודרום אפריקה) למים מזוקקים ביחס אפר מרחף/מים 1/6. על פי תוצאותיו ניתן לחלק את יסודות-המיקרו הנשטפים מהאפר המרחף לשלוש קבוצות: 1. יסודות ששטיפתם מהאפר המרחף היא קטנה ( $> 1\%$  מתכולתם הכוללת באפר מרחף) לקבוצה זו שייכים היסודות: Zn, Mn, As ו-Cd; 2. יסודות ששטיפתם מהאפר מרחף היא בינונית (בין  $1\%$  ל-  $10\%$  מתכולתם הכוללת באפר מרחף). לקבוצה זו שייכים היסודות: Cr, Ba, Cu, Co, Pb, Be ו-Ni; 3. יסודות ששטיפתם מהאפר מרחף היא גדולה ( $< 10\%$  מתכולתם הכוללת באפר מרחף). לקבוצה זו שייכים היסודות: B, V, Se ו-Mo, כאשר ה-B הוא היסוד השטף ביותר. תוצאות דומות נתקבלו במחקרים מקבילים באפר מרחפים נוספים (El-Mogazi et al., 1988).

טבלה 1: השפעת סוג התמיסה השוטפת על ריכוזי היסודות הנשטפים מאפר מרחף. (תנאי השטיפה:  $200\text{cm}^3$  נפח תמיסה שוטפת, יחס מוצקים נוזלים 1:20, משך טילטול=4 שעות, בלחץ 1 אטמוספירה, בטמפרטורה  $100^\circ\text{C}$ ) (Swapan et al., 1998).

ריכוז המתכת הנשטף מ"ג/ליטר									תמיסה שוטפת	אפר מרחף
Zn	Ni	Cd	Cu	Cr	Pb	As	Mn	Fe		
ND	0.05	0.21	0.07	0.31	0.6	6.81	2.18	ND	מים מזוקקים	FA1
0.99	2.45	0.32	1.18	1.37	2.3	12.17	10.15	112	1M $\text{H}_2\text{SO}_4$	
1.02	0.65	0.45	1.17	1.13	2.25	9.16	NDT	140	2M HCl	
0.92	1.2	0.56	1.06	0.96	1.75	11.02	5.95	70	2M $\text{HNO}_3$	
0.13	0.15	0.28	0.09	0.28	0.53	19.03	ND	ND	1M NaOH	
0.07	0.05	0.32	0.1	0.42	1.3	7.67	2.16	ND	מים מזוקקים	FA2
2.5	3.25	0.53	1.28	1.67	2.62	12.1	24.85	245	1M $\text{H}_2\text{SO}_4$	
0.24	0.19	0.33	0.15	0.5	1.2	20.06	0.88	ND	1M NaOH	
0.87	2.47	0.28	1.21	0.83	2.02	11.27	7.88	91.88	1M $\text{H}_2\text{SO}_4$	FA3
0.1	0.12	0.07	0.12	0.19	0.49	16.08	0.14	ND	1M NaOH	
0.92	2.96	0.32	0.94	0.83	2.42	11.02	13.48	154	1M $\text{H}_2\text{SO}_4$	FA4
0.16	0.16	0.14	0.08	0.09	0.55	17.16	0.14	ND	1M NaOH	

non detectable - ND

not determined -NDT

## אפר מרחף באינטראקציה עם קרקע

נוכחות אפר מרחף בקרקע יכולה לשנות מספר תכונות פיזיקליות כגון: צפיפות הקרקע, תאחיזת מים ושינוי במוליכות ההידראולית (Chang et al., 1977; El-Mogazi et al., 1988). מרבית מחלקיקי האפר המרחף הינם בעלי גודל גרגר בתחום הסילטי ולפיכך תוספת אפר מרחף לקרקע משנה את מירקמה. מירקמן של קרקעות חוליות וחרסיתיות שהוסף להן אפר מרחף, שונה לסייני כבר בתכולות נמוכות. שינוי מרקם הקרקע גורם לשינוי בצפיפות הגושית של הקרקע. צפיפות גושית של קרקעות חקלאיות יכולה לגדול או לקטון כתוצאה מתוספת אפר מרחף לקרקע כתלות בצפיפות הקרקע התחילית לפני הוספת אפר הפחם (Sharma et al., 1989).

Chang et al. (1977) דיווחו על עליה בצפיפות גושית של חמש קרקעות בעלות מרקם סייני-חרסיתי בתחום מ- $0.89 \text{ gr/m}^3$  ל- $1.01 \text{ gr/m}^3$  בתוספת משתנות של אפר מרחף, ובקרקעות חוליות ואורגניות-חרסיתיות בתוספת של 20% קרקע על בסיס נפחי, בעוד שתוספת אפר פחם לקרקעות בעלות צפיפות גושית בתחום  $1.25\text{-}1.6 \text{ gr/m}^3$ , גורמת לירידה בצפיפות הגושית עם הוספת האפר המרחף. תוצאות דומות התקבלו ע"י Kalra et al. (1998).

מירקם הקרקע וצפיפותה משפיעים ישירות על תאחיזת המים בקרקע ותוספת של אפר מרחף מגדילה את תאחיזת המים שלה (Adriano et al., 1980; Carlson et al., 1993; Chang et al., 1977). Kalra et al. (2000) בחנו את תאחיזת המים של קרקעות בעלות מרקם שונה לאחר הוספת אפר מרחף. בכל הקרקעות (למעט קרקע חרסיתית) ניכרה עליה בתאחיזת המים כתלות בשעור ההוספה של אפר מרחף. שיפור בתכולת תאחיזת המים בקרקע מיוחסת למבנה הסילטי של האפר המגדיל את מידת הנקבוביות של הקרקע ומקטין את גודל הנקבובים (Carlson et al., 1993; Ghodrati et al., 1995; Sharma et al., 1989).

Chang et al. (1977) מצאו שתוספת קטנה של אפר מרחף לקרקע (>10%) לא שינתה את תאחיזת המים בקרקעות שנבחנו למעט קרקע Reyes silt clay, לעומת זאת תוספת גדולה של אפר מרחף לקרקע הגדילה את תכולת המים בקרקע באותו פוטנציאל מים. כמות המים הזמינה לצמח תלויה בכוחות תאחיזת המים של חלקיקי הקרקע. למרות הגדלת קיבול תאחיזת המים של קרקע בתוספת באפר מרחף, מים אלו לא היו זמינים לצמח. (Adriano et al., 1980; Chang et al., 1977; El-Mogazi et al., 1988). אי זמינות המים לצמח נובעת מהתכונות הצמנטיות של האפר המרחף (Sharma et al., 1989). גם Ghodrati et al. (1995) הבחינו בתופעה דומה בקרקעות להן הוסף אפר מרחף מסוג F.

Chang et al. (1977) בחנו את השינוי במוליכות ההידראולית של קרקעות בתוספת אפר מרחף ברוויה. המוליכות ההידראולית עלתה למקסימום בתוספת כמות קטנה של אפר מרחף אך ירדה עם העליה בכמות האפר. ל- $\text{pH}$  הקרקע השפעה רבה על מידת השינוי במוליכות ההידראולית כפונקציה של תכולת האפר מרחף. בקרקעות חומציות Merced  $\text{pH}=6.5$ , Redding  $\text{pH}=5.8$ , Reyes  $\text{pH}=4.1$  נוכחות אפר מרחף בקרקע בשעורים גבוהים מ-10% פוגעת ביכולת

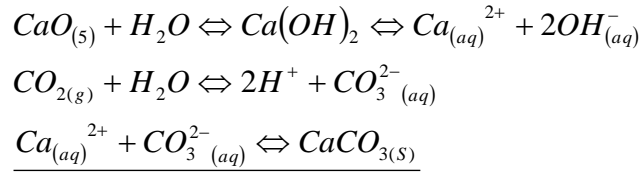


תנועת המים בעוד שהמוליכות ההידראולית בקרקעות נטרליות או בסיסיות ( Domino pH=7.8-7.1 Greenfield) עולה למקסימום בתכולת אפר מרחף של כ- 20-25%. תוצאות דומות דווחו גם ע"י (Andriano et al. 1980).

השינויים העיקריים בטווח הקצר החלים בקרקע עם הוספת אפר מרחף הם: (1) שינוי ב-pH ו- (2) עליה בריכוז האלקטרוליטים בתמיסת הקרקע (EC). שינוי ה-pH תלוי בסוג האפר והקרקע (חומצי או בסיסי) (Carlson et al., 1993; El-Mogazi et al., 1988). אפר מרחף מסוג C מכיל כמויות גדולות של CaO. בבואו במגע עם מים חלים בו תהליכי הידרוליזה ושיחרור הידרוקסיל לתמיסת הקרקע (Sharma et al., 1989). Page et al. (1979) בחנו את השינוי ב-pH, בקרקע גירית ובקרקע חומצית כתוצאה מנוכחות אפר מרחף בקרקע בשעורים שונים. תוספת אפר מרחף העלתה את ה-pH לערכים שבין 8 ל-10.8 בקרקע גירית ובין 5.4 ל-5.5 בקרקע חומצית. בקרקע גירנית חלה ירידה ב-pH עם הזמן לאחר הוספת אפר הפחם ל-pH הקרקע המקורית. ירידה זו נבעה מראקציה בסיסית הסידן עם דו תחמוצת הפחמן המומס במים ליצירת גיר. לעומת זאת השינוי ב-pH הקרקע החומצית נשמר לאורך זמן. תוצאות דומות דווחו גם ע"י (Carlson et al. 1993). הוספת אפר מרחף אלקלי לקרקעות חומציות הינו יעיל אך יכול להיות מגביל לצמחים. תוספת בשעור גבוה מ-10% אפר לקרקע מעלה את ריכוז הבורון לרמות רעילות לצמחים רגישים (Carlson et al., 1993). כמו כן, עליה בשיעור האפר המוסף לקרקע מעלה את ריכוז המלחים הכללי. אפר מרחף טרי מכיל מלחים שמסיסותם משתנה כתלות במכפלת מסיסותם ורטיבות הקרקע. בתערובות קרקע-אפר מוליכות חשמלית של תמיסת הקרקע בשיעור של 3ds/m הינה הגבול העליון לגידולים חקלאים רגישים.

כל השינויים הפיסיקלים בקרקע שהוזכרו לעיל מתיחסים להשפעה הישירה של האפר המרחף בטווח הקצר. השפעות אלו נובעות בעיקר עקב המבנה הכדורי הדק של חלקיקי האפר. בטווח ארוך חלים באפר תהליכי הידרוליזה ושקיעה של  $\text{CaCO}_3$  אשר יוצרים אפקט של תלכוד בין חלקיקי הקרקע בעת ההרטבה והיבוש. אפקט זה יוצר איטום חלקי של דרכי מעבר המים ומכאן הקטנה במוליכות ההידראולית, יצוב מחודש של הקרקע, והפרעה להתפתחות השורשים ע"י יצירת אזורים בעלי צפיפות גבוהה בדרגת קושי גבוה בקרבת שטח פנים של אפר מרחף במגע עם הקרקע (Carlson et al., 1993; Chang et al., 1977; El-Mogazi et al., 1988). הוספת כמויות גדולות של אפר מרחף לקרקע מגבירה את האפקט הצמנטי של האפר ושקיעה של  $\text{CaCO}_3$ , ובכך קטנה המוליכות ההידראולית של הקרקע.

ניתן להפחית את השפעת בסיסיות האפר המרחף על תכונות הקרקע ע"י שטיפתו טרם יישומו. בשטיפה זו ממצים את המלחים קלי התמס ובחשיפתו לאטמוספירה חלים התהליכים הבאים:



בתום תהליך זה מתקבל אפר הנקרא אפר מרוחח **weathered fly ash** (Adriano et al., 1989; Page et al., 1979; Carlson et al., 1993; shamara et al., 1989) לפני השימוש בו בקרקע מקטינה את הסיכון (Mohapatra and Rao, 2001). יש לסייג את האמור לעיל בגלל המבנה הכדורי של האפר אשר מכיל יסודות בעלי פוטנציאל זיהום רב הנמצאים בליבת החלקיק (בשטח הפנים הפנימי או בחלקיקים כלואים), היכולים להיחשף לסביבה בעת שחיקת המעטפת החיצונית של חלקיק האפר.

אפר מרחף בקרקע מעשיר אותה במספר רב של יסודות קורט. לעיתים ריכוזי היסודות בתמיסת הקרקע שמקורם מהאפר המרחף המוסף יכולים להוות סכנה לסביבה. ההשפעה של כל יסוד תלויה בצורתו באפר המרחף במידת רעילותו, ניידותו וזמינותו במערכת הקרקע (El-Mogazi et al., 1988). תנאי הסביבה בהם שרוי האפר מהווים גורם חשוב מאוד בקביעת מסיסות יסודות קורט השונים מאפר הפחם. Fulekar and Dave (1991) חקרו שטיפה של יסודות קורט (Pb, Ni, Mn, Cr) דרך עמודות של אפר/קרקע ע"י שטיפה במי גשם חומציים. ריכוזי המתכות במי התשטיפ הצביעו על כך שה-pH הוא הגורם המרכזי המשפיע על השינויים בכמות המתכות הכללית והזמינה בקרקע. כמו כן, הצטברות המתכות בקרקע ושחרורם לתשטיפ היתה תלויה בתכולת החומר האורגני, קיבול הקטיונים החליפים ותהליכי ספיחה ו/או שקיעה של אותן מתכות. אחוז גבוה מהארסן המשתחרר מאפר פחם מרחף במיצוי הוא בדרגת חמצון +5, As(5), שהיא הצורה שאינה רעילה לבעלי חיים ואילו ארסן בדרגת חימצון +3, שהוא אינו רעיל, נמצא בריכוז נמוך בטווח רחב של pH. בתנאים אנארוביים מתרחש מעבר מדרגת חימצון +5 לדרגת חימצון +3 (El-Mogazi et al., 1988). Sim et al. (1995) בחנו את השפעת שני סוגי אפרים אלקלים על התכונות הכימיות של הקרקע חומצית. נוכחות האפר בשיעור של 10%-20% העלתה את ריכוז ה-P ו-K מרמות בינוניות בקרקע ללא אפר (P=26 K=47 מ"ג/ק"ג) לערכים הנחשבים אופטימלים לגידולים (P=35, K=40 מ"ג/ק"ג).

מידת שחרור יסודות מהאפר המרחף לקרקע תלויה גם בטמפרטורת הסביבה. כאשר האפר המרחף משמש למילוי מחצבות, יש לקחת בחשבון את עומק הטמנת האפר המרחף בקביעת פוטנציאל הזיהום שלו. שחרור היסודות ברזל, אשלגן, נתרן, מנגן, נחושת, עופרת, כרום ואבץ גדל כפונקציה של עלית הטמפרטורה לעומת זאת ריכוז הסידן יורד עם עלית הטמפרטורה בטווח של 300-800 °C. ירידה בריכוז הסידן כתלות בטמפרטורה יכולה לנבוע מעליה בריכוז או משקיעת גבס (Swapan et al., 1998).

שימוש באפר מרחף מותנה בכך שמידת הזיהום הפוטנציאלי ביסודות קורט רעילים יהיה נמוך מתקן שנקבע בשיטה נתונה. השיטות המקובלות כיום בארה"ב ובאירופה הן EPA-TCLP

(Toxicity Characteristic Leaching Procedure) ו-EP (Extraction Procedure) הבודקות שחרור יסודות קורט מהאפר מרחף במיצי עם חומצה אצטית. ושיטת ה-ASTM (American Society of Testing and Materials) הבודקת את שחרור יסודות קורט מהאפר המרחף במיצי במים מזוקקים. השוואה בין השיטות והתאמתן לתנאי שדה, מובאות בטבלה 2 (Egemen and Yurteri, 1996). בניסוי השוואתי שנערך בין השיטות האמריקאיות השונות (ASTM, EP, TCLP) למיצי יסודות הקורט נמצא ש-pH התמיסה הממצה הינו הגורם העיקרי המשפיע על שיחרור יסודות הקורט מהאפר. (Egemen and Yurteri, 1996). מצאו שריכוז היסודות הנשטפים בשיטות TCLP ו-EP היו הגבוהים ביותר, אך השיטה ASTM (מיצי במים מזוקקים) היתה השיטה הטובה ביותר להערכה והדמיה של שחרור יסודות קורט מהאפר בקרקע אלקלית. ההנחיות הסביבתיות לשימוש וטיפול באפר פחם שאומצו ע"י המשרד לאיכות הסביבה כוללת דרישה למעקב בדיקת זמינות יסודות קורט באפר לסביבה ע"י מבחן השטיפה הנהוג בארה"ב (TCLP). בטבלה 3 נתונה התפלגות יסודות הקורט הנשטפים מאפר פחם מישראל בשיטת TCLP בהשוואה לתקן המותר. מיצי יסודות מאפר מרחף בערכי pH נמוכים מגדיל את יכולת מיצי יסודות הקורט ולפיכך אינו מיצג את פוטנציאל הזיהום מאפר מרחף אלקלני בסביבות אלקליות ו/או נטרליות (Swapan et al., 1998).

השיטות המקובלות כיום לקביעת רעילות האפר המרחף אינן מאפשרות הערכת פוטנציאל הזיהום שלו ביסודות קורט בסביבת הקרקע הן בגלל העדר התיחסות להשפעות הקרקע והן בגלל שיטות הקביעה הנהוגות שאינן מותאמות כלל לתנאי הקרקע. ברוב אופציות הסילוק היבשתי של האפר קיים מגע בין האפר לקרקע או בין תוצרי השטיפה שלו והקרקע, תוך הרטבתו במי גשם או במי השקיה. יחסי הגומלין בין האפר והקרקע יכולים לגרום למספר שינויים שישפיעו על שיעור השחרור והתנועה של יסודות-קורט בקרקע. רשף (1998) בחן את השפעת הקרקעות חמרה, לס וורטיסול על שיעור שיחרור יסודות קורט מאפר פחם בסיסי שמקורו בפחם מקולומביה ומדרום אפריקה. הוספת אפר פחם לשלושת הקרקעות גרמה לשינוי בריכוז יסודות-קורט בתמיסת התערובת אפר/קרקע, כאשר יסודות אלה חולקו לשתי קבוצות עיקריות על-פי ריכוזם בתמיסה: 1. יסודות-קורט שריכוזם בתמיסת תרחיף התערובת היה נמוך מסכום ריכוזם בתמיסת תרחיף האפר ובתמיסת הקרקע בנפרד. לקבוצה זו שייך ה-Li, שמייצג את יסודות-קורט הנמצאים בתמיסה מימית כקטיונים; 2. יסודות-קורט שריכוזם בתמיסת תרחיף התערובת היה גבוה מסכום ריכוזם בתמיסת תרחיף האפר ובתמיסת הקרקע בנפרד. לקבוצה זו שייכים היסודות: B, V, Cr, Mo ו-Se, שהצורונים שלהם בתמיסה מימית הם בדרך כלל אוקסיאניונים. רשף (1998) הציע שהשינויים בריכוז יסודות-קורט עקב יחסי הגומלין בין האפר והקרקע נובעים משלושה גורמים עיקריים: 1. ירידה ב-pH תמיסת התערובת הגורמת להמסה מוגברת של המינרלים המכילים את יסודות-קורט וע"י כך ריכוזם בתמיסה עולה; 2. השקעה משנית של יסודות-קורט עם יסודות-מאקרו המשתחררים מהאפר או מהקרקע המקטינה את ריכוז יסודות-קורט בתמיסה; ו-3. ספיחה של יסודות-קורט שמתחררים מהאפר למרכיבי הקרקע השונים.

טבלה 2 : השוואה בין שיטות המיצוי המקובלות (Egemen and Yurteri. 1996).

תנאים	השיטה	תנאי השיטה	רלוונטיות לתנאי שדה
יחס נוזלים: מוצקים	EP	1: 20	מתאים
	TCLP	1: 20	מתאים
	ASTM	1: 4	אומדן יתר
תמיסת המיצוי	EP	חומצה אצטית 0.5 N	קיצוני
	TCLP	חומצה אצטית	קיצוני
	ASTM	מים מזוקקים	מתאים
זמן מיצוי	EP	24 שעות	הערכה נמוכה
	TCLP	18 שעות	הערכה נמוכה
	ASTM	48 שעות	הערכה נמוכה
pH מבוקר	EP	5	קיצוני
	TCLP	2.88 או 4.93	קיצוני
	ASTM	אין	מתאים
טמפרטורה מבוקרת	EP	20-40°C	מתאים
	TCLP	19-25°C	מתאים
	ASTM	19-25°C	מתאים
מספר מיצויים	EP	1	הערכה נמוכה
	TCLP	1	הערכה נמוכה
	ASTM	1	הערכה נמוכה

\*אפר חומצי - pH החומצה האצטית היה 4.93 ובאפר אלקלי - 2.88.

טבלה 3: יסודות קורט בתשטיפי TCLP מדוגמאות אפר מרחף מייצג שנאספו בתחנות הכח בתקופה ספטמבר – דצמבר 1998. הריכוזים נתונים ב-ppb בתשטיף (מצגר א. 2000).

ריכוזים מירביים מותרים		תחנת כוח רוטנברג	תחנת כוח מ"ד ב'	תחנת כוח מ"ד א'	יסוד
קריטריון EPA <sup>2</sup>	אפר "בר שימוש" <sup>1</sup>				
מזהמים עיקריים					
5000	2000	520	<2	19	As
100000	*	140	1170	680	Ba
1000	100	1.3	0.4	0.7	Cd
5000	2000	340	410	450	Cr
200	25	1.5	2	0.9	Hg
5000	150	1.2	0.5	0.5	Pb
1000	700	120	31	150	Se
מזהמים מישניים					
*	20 <sup>(4)</sup>	8500	6250	9050	B
500	<2	<2	<2	<2	Mn
*	220	150	150	300	Mo
*	1750 <sup>(3)</sup>	350	350	900	V
5000	*	24	24	35	Zn

תחנות הכוח מ"ד א' ומ"ד ב' נמצאות באתר "אורות רבין"

\*לא מוגדר

1. ערכים מירביים מותרים עפ"י הנחיות סביבתיות להסדרת השימוש והטיפול באפר פחם ע"פ הנחיות המשרד לאיכות הסביבה.
2. קריטריוני EPA לרעילות להגדרת פסולת לא מסוכנת.
3. ערך זמני- עדיין לא נקבע סופית.
4. לשימוש בחקלאות יקבע ערך סף נפרד.

## ספיחת יסודות קורט לקרקע

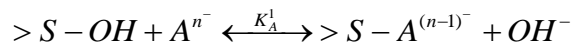
יסודות קורט מגיבים באופן שונה למרכיבי הקרקע השונים. Fritz and (1988) Hall בחנו ספיחת Se למקטע החול, הסילט והחרסית, לחומר האורגני, לתחמוצות אמורפיות שונות ולגיר בקרקע על-ידי הוספת יוני  $\text{SeO}_3^{2-}$  לקרקעות שהוסרו מהן מרכיבי הקרקע השונים באופן הדרגתי. בעבודה זו נמצאה ירידה חדה בספיחת Se בקרקע לאחר הסרת תחמוצות הברזל. מכאן, Fritz and Hall (1988) הסיקו ש-Se, בצורתו היונית  $\text{SeO}_3^{2-}$ , נספח בעיקר לתחמוצות הברזל. Goldberg and Glaubig, (1988) מצאו הבדלים בשיעור הספיחה של Se לקרקע גירנית מונטמורילוניטית מקליפורניה לעומת הספיחה למינרלים סטנדרטיים כגון: מונטמורילוניט, קאוליניט וקלציט כתלות ב-pH. שיא הספיחה של  $\text{SeO}_3^{2-}$  בקאוליניט היה גדול פי 2 משיא הספיחה למונטמורילוניט בגלל שטח פנים הגדול יותר בקצוות הקאוליניט. תוצאות דומות התקבלו בניסוי שנערך ע"י Dhillon and Dhillon (1999), בקרקעות המכילות קאוליניט כמינרל דלומיטי וקרקעות גיריות בעלות מינרלי סמקטיט. קרקעות בעלות מינרלי הדלומיט ספחו יותר Se מאלו המכילות מינרלי סמקטיט.

Se בקרקע מופיע כ-  $\text{SeO}_3^{2-}$  (Selenite) או  $\text{SeO}_4^{2-}$  (Selenate) כתלות ב-pH סביבת הקרקע.  $\text{SeO}_3^{2-}$  הינו צורן הנספח בחוזקה לקרקע ובכך מאבד מזמינותו לצמח, לעומת זאת ה- $\text{SeO}_4^{2-}$  נשטף בקלות בתמיסת הקרקע (Neal and Sposito, 1989). הספיחה למינרלי החרסית גדולה ב-pH נמוכים וקטנה עם עליית ה-pH. ספיחת ה- $\text{SeO}_3^{2-}$  לקלציט גדלה בתחום pH שבין 6 ל-9, והספיחה המקסימלית הינה ב-pH שבין 8 ל-9. לעומת זאת, ספיחת ה- $\text{SeO}_3^{2-}$  לקרקע הינה מקסימלית ב-pH 3, ויורדת באופן חד ב-pH 6 ומתיצבת לערך קבוע בערכי pH < 7. הסרת הקלציט מהקרקע גרמה להמשך הירידה בספיחת  $\text{SeO}_3^{2-}$  גם בערכי pH גבוהים מ-7 (Goldberg and Glaubig, 1988).

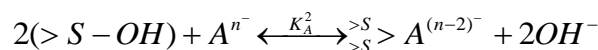
ספיחת Se בקרקע תלויה בריכוזי האניונים הנוספים שבתמיסת הקרקע. צורוני האניונים S, N, P משפיעים על ספיחת Se לקרקע מאחר והם מתחרים על אותם אתרי ספיחה. קבוע הקשר בין Se לקרקע הגדול מעיד על ספיחתו לאתרים ספציפים בנוכחות S בעוד שבתחרות עם N-ו חלה תחרות גם על אתרים אלו (Dhillon and Dhillon, 2000; Singh et al 1981). ה-V, בצורן האניוני שלו, נספח לקצוות לוחות מינרלי החרסית תחמוצות השונות בעיקר לתחמוצות הברזל (Taylor and Giles, 1970). התפלגות צורוני ה-V תלויים ב-pH סביבת הקרקע. Mikkonen and Tummaviuri, (1994) בחנו ספיחת V לשלוש קרקעות שונות, ומצאו שספיחה מקסימלית מתקבלת ב-pH=4. ב-pH זה צורוני ה-V הדומיננטים הם  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  ו- $\text{H}_3\text{VO}_4$ . בקרקע חרסיתית גירנית נשמר ערך הספיחה המקסימלית בטווח ה-pH < 4 לעומת שאר הקרקעות בהן חלה ירידה בספיחה.

התמוססות יסודות הקורט מאפר הפחם לתמיסת הקרקע תלויה במידת ההשפעה של מרכיבי הקרקע השונים על pH המערכת ושיעור ספיחתם של יסודות הקורט על מרכיבי הקרקע השונים. לדוגמא, השפעת החרסית על התמוססות יסודות-הקורט מאפר בסיסי יכולה לחול בעקבות שינוי ב-pH התערובת עקב ספיחת יוני ה-OH לקצוות החרסית. ירידה זו ב-pH התערובת יכולה לגרום להמסה מוגברת של המינרלים באפר המכילים יסודות-קורט, וע"י כך להגדיל את ריכוזם בתמיסת התערובת. אולם, במקביל החרסית סופחת את יוני יסודות-הקורט המשתחררים מהאפר, תהליך המקטין את ריכוזם בתמיסה.

ב-pH נמוך מה- point of zero charge (PZC) עבור תחמוצות מתכת נתונה (אמפוטרי) מטען השטח שלה הוא חיובי ואילו בסביבה בה ה- $PZC < pH$ , מטען נטו של שטח הפנים הוא שלילי (Stumm and Morgan.,1970). ספיחת V לתחמוצות ברזל ותחמוצות מנגן גדלה עם ה-pH בתחום ערכים גבוהים מ- PZC (Blackmore et al.,1996). עליה זו בספיחה מעידה שמנגנון הספיחה של V בתחום  $PZC > pH$  אינו קשור במטען האלקטרוסטטי של שטח הפנים. ריכוז גבוה של V בקרקע יכול לגרום לרעילות של צמחים. הריכוז המירבי המותר להשקיה לטווח ארוך ע"פ ה-EPA (Environmental Protection Agency) האמריקאי הוא 0.1 חלקי מיליון. ספיחת אוקסיאניונים לאתרי ספיחה בתחמוצות אלומיניום וברזל יכולה להתקיים דרך מנגנון של חילוף ליגנדים. קבוצות אלו נמצאות בתחמוצות ברזל ואלומיניום וגם בקצוות שטחי הפנים של הלוחות מינרלי החרסית. ספיחה לתחמוצות ברזל יכולה להיות כקומפלקס חד מולקולרי  $(FeO_3)$  או דו-מולקולרי  $(FeO_2)_2OFe$  בה המתכת (Me) בצורתה האניונית נספחת ומהווה גשר בין שתי מולקולות של קבוצות פעילות ( binuclear bridging complex).



או לראקציה binuclear :

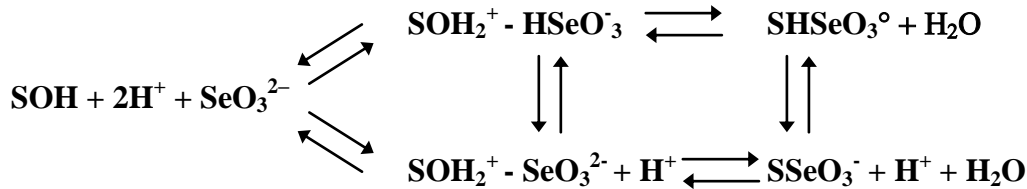


כאשר A הוא אניון מתכתי A בעל מטען (n-); S-OH היא קבוצת ההידרוקסיל הפעילה הקשורה ליסוד המתכת S (Fritz and Hall, 1988; Hingston et al., 1968; Parfitt et al., 1978).

ספיחת ה-Se על פני שטח התחמוצות מתוארת במודל המבוסס על מנגנון חילוף ליגנדים (Van Der Hoek and Comans, 1996; Hingston et al.,1968). בראקציה זו נוצרים שני סוגי קומפלקסים: נטרלים וטעונים שלילי. שני שלבים מעורבים בתהליך ראקציה הספיחה: האחד, הוצרות של קומפלקס מעטפת חיצוני (outer sphere complex)  $(SOH_2^+ - HSeO_3^-)$  ו- $SOH_2^+$  הוצרות של קומפלקס מעטפת חיצוני  $(SeO_3^{2-} - (S-OH))$  ו- $SeO_3^{2-}$  קשר אלקטרוסטטי בין שטח פנים של קבוצת ההידרוקסיל (S-OH) ו- $HSeO_3^-$  והפרוטון. בשלב השני, אניונים חד ערכיים ודו ערכיים של Se מחליפים מולקולות מים

מאתר הספיחה של תחמוצות הברזל מקומפלקס מעטפת הפנימי ( inner sphere complex ) (Parida et al., 1997).

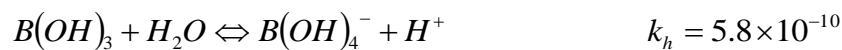
סכמה 1 מתארת את תהליכי הספיחה והשחרור של Se החלים בתחמוצות ברזל ושטחי פנים של תחמוצות המושפעים מהגורמים הבאים: נוכחות קבוצות הידרוקסילים בפני השטח, pH, ריכוז אתרי ספיחה זמינים וריכוז סלניט בשיווי משקל (Parida et al., 1997).



סכמה 1: פוטנציאל חילופי ליגנדים של Se עם קבוצות הידרוקסיל בשטחי פנים של תחמוצות (Parida et al., 1997).

בורון הינו יסוד המצוי באפר המרחף ושחרורו לתמיסת הקרקע בריכוזים גבוהים יכול לגרום נזק לצמחים. לעומת זאת הוא יסוד הכרחי לצמח בריכוזים נמוכים ומעורב במספר רב של תהליכים פיזיולוגיים. תחום הריכוזים האופטימלי בתמיסת הקרקע הוא נע בין 0.5 - 2 מ"ג/ל'. אפר מרחף מכיל כמויות גדולות של בורון הנשטפות לתמיסה באחוז גבוה יחסית. לפיכך יש לבחון כמותית את מידת שחרורו מאפר מרחף המוסף לקרקע על מנת למנוע רעילות צמחים (El-) (Mogazi et al., 1988).

התפלגות צורוני הבורון ( $\text{B(OH)}_3$ ,  $\text{B(OH)}_4^-$ ) בסוספנסיה בשיווי משקל תלויה ב-pH. החומצה הבורית מתנהגת כחומצת לואיס חלשה כמתואר במשוואה (Keren and Bingham 1985):



צורוני הבורון (יוני הבורט וחומצה בורית) בתמיסה נספחים לחרסית ולתחמוצות הקרקע במנגנון של חילוף ליגנדים. אפיניות הפזה הסופחת ליון הבורט היא גדולה מזו לחומצה הבורית למרות היותו בעל מטען חשמלי שלילי. האפיניות גבוהה ליוני הבורט נובעת מנוכחות 4 קבוצות הידרוקסיליות לכל אטום בורון שהמרחק בין שתי קבוצות הידרוקסילים מתאים למרחק בין הקבוצות ההידרוקסיליות במבנה שריג המינרל בשטחי הפנים בקצוות (Keren and Sparks, 1994). לפיכך, ספיחת הבורון על קרקע תלויה ב-pH תמיסת הקרקע, בריכוזו וביכולת הספיחה של הפאזות השונות בקרקע (Keren and Bingham, 1985; Keren and Gast, 1983). ב-pH נמוכים מ-7 מרבית הבורון נמצא כחומצה בורית חסרת מטען ומידת ספיחתו לפאזות השונות קטנה, ואילו ב-pH גבוהים גדל ריכוזו של יון הבורט הטעון שלילי בתמיסת הקרקע וכתוצאה מכך עולה ריכוזו הספוח. ערך ה-pH בו חלה ספיחה מקסימלית של בורון תלוי בסוג המינרל



ואפנייתו לבורון. חומר אורגני מהווה גם הוא פאזה סופחת לבורון ומנגנון הספיחה הוא חילוף ליגנדים. ספיחתו לקרקע לס גדלה עם העליה בתכולת החומר האורגני (Yermiyahu et al., 1988). תרומת החומר האורגני שהיה באינטראקציה עם מינרל המונטמורילוניט לספיחת בורון נבחנה ע"י ירמיהו (1988). נמצא, שכמות הבורון הספוח על תערובת מונטמורילוניט וחומר אורגני היתה גדולה מהספיחה המחושבת על בסיס שני המרכיבים בנפרד בשעורי 1:1 חומר אורגני:מונטמורילוניט. מאידך, (Mezuman and Keren, 1981), לא מצאו השפעה של החומר האורגני בקרקע (ללא תוספת חומר אורגני טרי) על ספיחת בורון. מידת מסיסות הבורון בקרקע וזמינותו לצמח תלויה גם במרקם הקרקע ותכונותיה (Keren et al., 1985; Mezuman and Keren, 1981). (Keren, 1981) בחנו את ספיחת הבורון לקרקעות בעלות מרקמים שונים. הם מצאו שכמות הבורון הנספחת על קרקעות בעלות מרקם חרסיתי היתה גבוהה ביחס לקרקעות בעלות תכולת חרסית נמוכה. כמו כן, בהשוואת תכולת התחמוצות בקרקעות נמצא שככל שתכולתן גדלה, כך גם גדלה ספיחת הבורון. ספיחת בורון לחרסית מתרחשת על אתרי ספיחה ספציפיים ופוטנציאל הספיחה שלה תלוי בסוג החרסית. בהשוואת ספיחת בורון על מונטמורילוניט, קאוליניט ואיליט, נמצא שאיליט הינו המינרל בעל כושר הספיחה הגדול ביותר (Keren and Mezuman, 1981).

בורון הנמצא בפיצלי הפחם בצורת בוראט ממוים (hydrourate) מתחמצן לתחמוצת בורון ( $B_2O_3$ ) במהלך שריפת הפחם ומתרכז על שטח הפנים החיצוני של חלקיקי האפר (Dodus and Warren, 1987). שיחרור בורון מאפר פחם מרחף תלוי ב-pH התמיסה השוטפת (Elseewi et al., 1988; Hollis et al., 1980), בצורת המלח בו הוא נמצא באפר (קל או קשה תמס) ובמיקומו באפר. עיקר הבורון באפר מרחף מתמצה כבר לאחר שטיפה ראשונה במים מזוקקים ב- $pH < 9$  (Hollis et al., 1988). (Hollis et al., 1988) ו- (El-Mogazi et al., 1988) בחנו אפרים מרחפים שנשטפו ב-pH שונים בתחום שבין 4.9 ל-9.3 ומצאו ירידה בריכוז הבורון הנשטף עם עליית ה-pH. מרבית מתחמוצות הבורון נמצאות על שטח פני האפר ולכן הם חשופים למגע עם התמיסה והתמוססות מידית לעומת תחמוצות הכלואות בתוך חלקיקי האפר ששיחרורם לתמיסה תלוי בהתמוססות המעטפת החיצונית של החלקיק וחשיפת שטח הפנים הפנימי של האפר לתמיסה (Dodus and Warren, 1987; Elseewi et al., 1980).

בעבר, שארית האפר המרחף שלא נוצלה בתעשייה שימשה בחלקה לבניית סוללות בתחנת הכוח "אורות רבין" בחדרה ובחלקה סולקה לים. עקב הסכמים בין לאומיים הופסק סילוק האפר המרחף לים ואילו הקמת הסוללות באתר "אורות רבין" הסתיימה. לפיכך, קיים מצורך במציאת שימושים מועילים באפר המרחף תוך מזעור הזהום לסביבה (Foner et al., 1999; Nathan et al., 1999). המשד לאיכות הסביבה קבע שאפר פחם מרחף הינו חומר בר-השבה הטעון פיקוח סביבתי ופירסם בשנת 1998 הנחיות בדבר השימושים בו. בעקבות פירסום זה נבחנו ויושמו מספר שימושים (מצגר, 2000). שימושים נוספים נבחנים עתה אך ישימותם מותנת במיזעור השפעתם על הסביבה.

כאמור לעיל קיימים מספר פתרונות סילוק לאפר מרחף במדינת ישראל: 1. מרכיב במלט; 2. מרכיב בבטון; 3. תשתית לכבישים; ו-4. שיקום מחצבות נטושות. הבעיה המרכזית המלווה סילוק האפר המרחף בשימושים אלה היא זיהום הסביבה (קרקע, ומקורות מים עיליים ותת קרקעיים), ביסודות קורט. בשימושי אפר מרחף בהם קיים מגע בין האפר והקרקע יתכנו שינויים כימיים ופיסיקלים של הקרקע ושל האפר אשר להם השלכות סביבתיות רבות.

אפר מרחף מכיל יסודות קורט רעילים לצמח ולבעלי חיים, המשתחררים לסביבה ותנועתם בקרקע לכיוון מקורות המים תלויה במידת שחרורם לתמיסת הקרקע, ספיחתם לקרקע קליטתם ע"י צמחים ותנועתם בקרקע לכיוון מי תהום. על-מנת להעריך את פוטנציאל זיהום הקרקע ומקורות המים ביסודות קורט שמקורם באפר פחם מרחף, יש ללמוד את ההשפעה היחסית של מרכיבי הקרקע (חרסית, תחמוצות ברזל ואלומיניום, חומר אורגני וגיר), על שחרור יסודות קורט מאפר הפחם וספיחתם על מרכיבי קרקע אלה.

### **מטרות העבודה**

מטרות המחקר הנוכחי הן:

(1) לבחון את השפעת מרכיבי הקרקע השונים (חרסית, תחמוצות ברזל ואלומיניום, חומר אורגני וגיר), על שיחרור יסודות קורט (Se, V, B) לתמיסת התערובת אפר-קרקע-מים בתנאי סביבה קבועים (pH=7.5, בתמיסה הנמצאת בשיווי משקל עם הלחץ החלקי של CO<sub>2</sub> באטמוספירה).

(2) לפתח מדדים להערכת פוטנציאל זיהום הסביבה של אפר פחם מרחף ביסודות אלה בבואו במגע עם קרקע.

יסודות אלה נבחרו משום שלכמותם בקרקע ובמאגרי המים השפעה ישירה על המערכת האקולוגית של בעלי החי והצומח.

## ניסיונות מקדימים

לבחינת יחסי הגומלין בין מרכיבי הקרקע (חרסית, תחמוצות ברזל ואלומניום, חומר אורגני וגיר), לבין אפר מרחף והשפעתם על ריכוז יסודות הקורט בתמיסת התערובת של אפר/קרקע נדרשת מערכת מבודדת מגורמים העלולים להוות גורמים מגבילים כגון: פעילות מיקרוביאלית באפר או בקרקע שכתוצאה ממנה תיתכן התמוססות  $\text{CO}_2$  בתמיסת הקרקע אשר תשפיע על שחרור וספיחת היסודות.

במהלך הניסויים המקדימים נבחנה המערכת בשיווי משקל ובתנאי סביבה קבועים. לצורך כך נבחנו התנאים להשגת  $\text{pH}$  7.5 ונבחנו זמן השגת שיווי משקל בתהליך שיחרור יסודות הקורט מהאפר בנוכחות קרקע בתנאי הסביבה הקבועים.

## פעילות מיקרוביאלית בקרקע

שיחרור יסודות-קורט מאפר מרחף לתמיסת הקרקע וקביעת פוטנציאל הזיהום שלו לקרקע ולסביבה ב- $\text{pH}$  7.5 מצריך בידוד המערכת מהאטמוספירה למניעת קליטת  $\text{CO}_2$ . ראוי לציין ש- $\text{pH}$  תמיסת קרקע גירית (תמיסת מיצוי של עיסה רוויה) הוא בסביבת ה- $\text{pH}$  שנבחן. ריכוז  $\text{CO}_2$  בתמיסת תערובת קרקע/אפר בסיסי גורם לשינוי  $\text{pH}$  וע"י כך משפיע הן על מידת התמוססות יסודות הקורט והן על שקיעה משנית של חלק מהיסודות המתמוססים. ריכוז ה- $\text{CO}_2$  בתמיסה מושפע מהתמוססות  $\text{CO}_2$  מאטמוספירה (הניתן לחישוב באמצעות חוק הנרי), ומשחרור  $\text{CO}_2$  שנוצר במהלך נשימת חיידקים בקרקע. כדי לבחון את השפעת מרכיבי הקרקע השונים על התמוססות יסודות הקורט מאפר מרחף יש להפריד ולבודד את הגורמים המשפיעים על התמוססות זו ( $\text{CO}_2$  ו- $\text{pH}$ ). מאחר שעיקור הקרקע באדי מים או בחומרים כימיים משנה את תכונותיה הכימיות והפיסיקליות, יש צורך לבחון את מידת השפעת הפעילות המיקרוביאלית על המערכת הבסיסית אפר מרחף-קרקע. נתוני בדיקה זו יאפשרו לקבוע האם ניתן להזניח פרמטר זה ובכך להמנע מפעולת החיטוי.

## מהלך הניסוי

20 גר' קרקע ורטיסול (Typic Chromoxerert) משדה יואב שנדגמה מאופק A בשדה חקלאי, יובשה למצב יבש אוויר, נכתשה ידנית ונופתה לגודל חלקיקים  $> 2$  מ"מ. לקרקע הוספו: 35 מ"ל תמיסת סודיום אזיד ( $\text{NaN}_3$ ) בריכוז 0.00154M (הריכוז הותאם לעיכוב התפתחות מיקרוביאלית ל-72 שעות) וליחידת הביקורת הוספו- 35 מ"ל מים מזוקקים פעמיים בלבד. כל אחד מהטיפולים התבצע במבחנות בנפח 50 מ"ל סגורות לאטמוספירה. תרחיפי הקרקע טולטלו למשך 24 שעות במטלטלת סיבובית  $360^\circ$  במהירות 30 סל"ד. בתום הטילטול, סוננו תרחיפי הדוגמאות ובמיצויי הקרקעות נקבעו הפרפרטרים  $\text{pH}$  וקרבונטים (שנקבעו ע"י חומצה  $\text{H}_2\text{SO}_4$  בריכוז 0.01N).

## תוצאות

רמת הפעילות המיקרוביאלית במערכת נאמדה ע"פ סכום ריכוז הביקרבונט והקרבונט בתמיסת הקרקע לעומת ריכוזו בתמיסת קרקע לה הוספו מים מזוקקים בלבד (טבלה 4). ריכוז הקרבונטים וערכי ה-pH בתמיסת הקרקע הושפעו רק במעט מנוכחות סודיום אזיד. ריכוז הקרבונטים עלה ב 0.5 מ"א לליטר בעוד שה-pH ירד ב 0.3 יחידות pH. במידה ולפעילות החידקים היתה השפעה ניכרת אזי ריכוז יוני הקרבונט היה צריך להיות גבוה יותר במערכת קרקע-מים בהעדר נתרן אזיד מאשר בנוכחותו. נתונים אלה מעידים על כך שפעילות החידקים בקרקע בתנאי הניסוי היתה זניחה, ולפיכך ניתן היה לבחון את השפעת הקרקע על התמוססות יסודות שמקורם באפר הפחם ללא צורך בטיפול לעכוב הפעילות המיקרוביאלית.

טבלה 4: השפעת טיפול העיקור על pH וריכוז קרבונטים

ריכוז קרבונטים בשיווי משקל meq L <sup>-1</sup>	pH בשיווי משקל	סוג טיפול
3.75	6.8	קרקע ורטיסול+תמיסת סודיום אזיד
3.25	7.1	קרקע ורטיסול+מים

## פעילות מיקרוביאלית באפר

הפעילות המיקרוביאלית באפר שמקורו בפחם מקולומביה נבחנה בשיטות מיקרוביולוגיות. נערכו שתי בדיקות אינזמטיות: (1) FDA המהווה מדד לרמת הפעילות ההידרוליטית ו- (2) אנזים ה-DEHYDROGENASE המורה על רמת הפעילות הנשימתית. אנזימים אלו מאפיינים את מרבית האוכלוסיות המיקרוביאליות. לא נמצאה כל פעילות הידרוליטית (טבלה 5). רמה נמוכה של CO<sub>2</sub> נמצאה בבדיקת פעילות מיקרוביאלית נשימתית. מצע זמין של גלוקוז הוסף לאפר הפחם המרחף על-מנת לבדוק את הפעילות הפוטנציאלית המיקרוביאלית ע"י מדידת ה-CO<sub>2</sub> (תוספת הגלוקוז מהווה מקור סובסטרט זמין שמטרתו לעודד פעילות מיקרוביאלית) הפעילות המיקרוביאלית עלתה, אך העליה היתה קטנה. לסיכום - רמת הפעילות המיקרוביאלית הכללית באפר פחם מרחף שמקורו בפחם מקולומביה נמוכה וזניחה.

טבלה 5 : תוצאות בדיקות רמת פעילות מיקרוביאלית באפר המרחף.

C-CO <sub>2</sub> WITH GLUCOSE mg/kg		C-CO <sub>2</sub> mg/kg		DEHIDROGENA SE ACTIVITY mg/kg		FDA ACTIVITY mg/kg	
<b>ממוצע</b>	91.20	<b>ממוצע</b>	72	<b>ממוצע</b>	3.28	0	אפר
82.8	74.40	64.8	57.6	2.44	1.62	0	קולומביה
					3.14		
					1.73		

### זמן השגת שיווי משקל במערכת קרקע-אפר

השפעת מרכיבי הקרקע על היסודות המשתחררים מהאפר נבחנה בטווח זמן המאפשר למערכת להגיע לשיווי משקל מבחינת תהליכי שיחרור היסודות מהאפר וספיחתם למרכיבי הקרקע. שיחרור היסודות מהאפר מתאפיין בשני שלבים עיקריים: 1. שיחרור יסודות מהקליפה החיצונית של חלקיקי האפר, 2. התמוססות יסודות מחלקו הפנימי של חלקיק האפר.

### שיטות

14 גר' קרקע ורטיסול (Typic Chromoxerert) משדה יואב שנדגמה מאופק A בשדה חקלאי, יובשה למצב יבש אוויר, נכתשה ידנית ונופתה לגודל חלקיקים > 2 מ"מ. לקרקע הוספו 35 מ"ל מים מזוקקים פעמים שהורתחו ובודדו מהאטמוספירה בעזרת לוכד CO<sub>2</sub>, ו-3 גר' אפר פחם שמקורו בקולומביה. התערובת טולטלה במטלטלת סיבובית 360° במהירות 40 סל"ד. דוגמאות נלקחו בפרקי זמן שונים (9, 24, 48, 72 שעות) על-מנת לקבוע את זמן הגעת המערכת לשיווי משקל. תמיסת התערובת של הדוגמאות שטולטלו במטלטלת סיבובית הופרדה ע"י שחרור בצנטריפוגה במהירות 6000 סל"ד למשך 5 דקות ולאחר מכן סוננה התמיסה במשפך ביכנר עם נייר סינון 42. מערכת הניסוי היתה סגורה לאטמוספירה והניסוי בוצע ב-3 חזרות. בתום הניסוי נקבעו בתמיסת התרחיפים: pH, מוליכות חשמלית, ריכוז קרבונטים (ע"י חומצה H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> בריכוז 0.01N), ריכוז היסודות Ca, K, Mg, Na ו- Na ויסודות הקורט Cr, Mo, Se, V, Li ו- B (באמצעות ICP-MS).

### תוצאות

בתערובת אפר מרחף-קרקע שטולטלה במשך 72 שעות נמצא ש- pH המערכת עולה במהלך 24 שעות ראשונות עקב שחרור הידרוקסילים מהאפר. מאחר והתערובת היתה סגורה לאטמוספירה ותכולת ה-CO<sub>2</sub> המומס במים היתה מינימלית, לא חל שינוי נוסף לאחר מכן

והמערכת התייצבה לאחר 24 שעות ב- pH 9.5 (טבלה 4). תוצאות ה- pH שהתקבלו בחזרות לאחר 48 שעות היו ללא שינוי מאלו שהתקבלו לאחר 24 שעות.

מוליכות חשמלית הינה מדד לריכוז הכולל של האלקטרוליטים בתמיסת המערכת. במהלך 72 שעות לא נצפה שינוי במוליכות החשמלית של המערכת אלא בתחום שגיאת מכשיר המדידה ושגיאת הניסוי (1.1%). לכן ניתן להסיק שהחוזק היוני במערכת מגיע לערכו הסופי לאחר 9 שעות ואינו משתנה במהלך 72 שעות (איור 1).

שינוי בריכוז הקרבונטים בתמיסת המערכת יכול להצביע על קיום תהליכי המסה ושקיעה של גיר. ריכוז הקרבונטים לאחר 9 שעות היה גבוה והוא ירד לאחר 24 שעות, שינויים אלה מעידים על שקיעתו עם יוני סידן שמקורם מהאפר (טבלה 6).

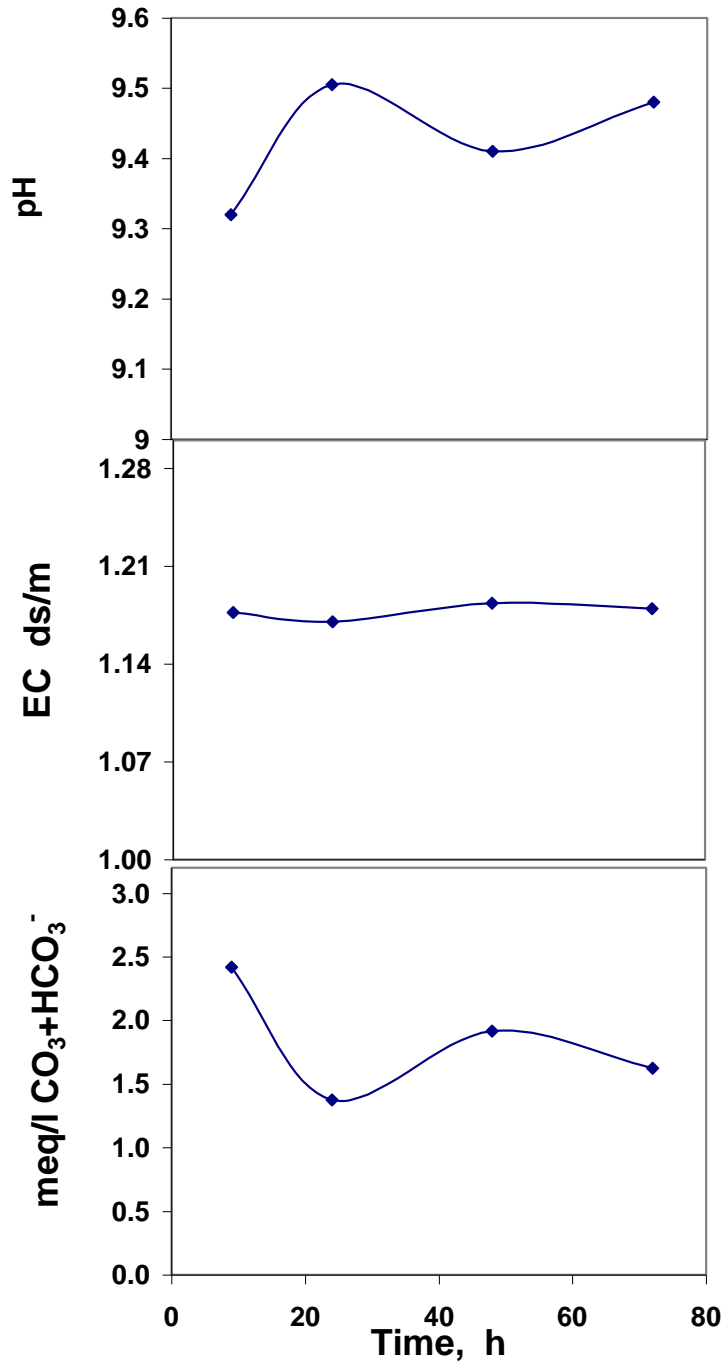
לאחר ערבוב הקרקע עם האפר חלים תהליכי המסה, שקיעה, ספיחה ושחרור של יסודות באופן סימולטני עם מרכיבי המערכת השונים. יסודות קורט משתחררים לתמיסה מתחלקים לארבע קבוצות עיקריות וכל קבוצה מגיעה לשיווי משקל בזמן שונה (טבלה 7): 1. יסודות שהגיעו לשיווי משקל לאחר 9 שעות ולא חלו שינויים בריכוזם במשך הניסוי (K, Mo, S); 2. נתרן הגיע לשיווי משקל לאחר 24 שעות; 3. יסודות שזמן הגעתן לשיווי משקל חל לאחר 48 שעות (Ba, V); 4. יסודות שלא הגיעו לשיווי משקל גם לאחר 72 שעות (Ca, Li, Mg). בכל אחת מהקבוצות חלו שינויים בריכוז של עד 5% במשך הזמן. השינוי בריכוזי הסידן והמגנזיום בתמיסה היה תלוי בקצב המסתם מהאפר ובקצב שקיעתם עם יוני הקרבונט.

טבלה 6: ריכוז קרבונטים, מוליכות חשמלית ו- pH במערכת קרקע/אפר במהלך 72 שעות.

שעות	pH	EC ds/m	ריכוז קרבונטים meq L <sup>-1</sup>
9	9.32	1.18	2.42
24	9.51	1.17	1.38
48	9.41	1.18	1.92
72	9.48	1.18	1.63

טבלה 7 : ריכוזי יסודות-קורט במהלך 72 שעות במערכת קרקע/אפר.

ריכוזי היסודות בתמיסה, ppm														זמן (שעות)
Se	S	Si	V	P	Mo	Fe	B	Ba	Al	K	Mg	Ca	Na	
0.267	157.7	3.434	0.215	0.2215	0.654	0.0755	3.975	0.0732	0.1665	8.37	3.987	148.3	110.13	9
0.241	163.1	3.523	0.247	0.2225	0.721	0.1428	4.2315	0.0812	0.3136	7.62	3.262	131.4	105.45	24
0.209	168.3	3.0813	0.278	0.2505	0.7693	0.0942	4.4931	0.897	0.2475	8.31	2.65	138.7	108.13	48
0.203	163.2	3.0185	0.276	0.2406	0.7202	0.0920	4.4918	0.0922	0.2399	7.98	2.362	102.2	107.33	72



איור 1 : מוליכות חשמלית, ריכוז קרבונטים כללי ו-pH כתלות בזמן.



## התאמת pH אפר הפחם המרחף ל- pH הקרקע - בידוד תכונות משתנות של המערכת

במערכת אפר-קרקע-מים חלים תהליכי שיחרור של יסודות מהקרקע ומהאפר תוך אינטראקציה בינם לבין עצמם ועם הקרקע. כתוצאה מתהליכים אלה חלים שינויים בסביבת התערובת. שינויי pH התערובת לאחר בידודה מהשפעת CO<sub>2</sub> אטמוספרי, נובע מהתרכבות תחמוצת הסיידן שבאפר עם מים ליצירת בסיס הסיידן. ליסודות קורט צורונים שונים בערכי pH שונים והשינוי ב- pH משפיע על מידת התמוססות היסודות. במטרה לבחון את פוטנציאל שחרור יסודות הקורט לתמיסת התערובת בתנאי הקרקע יש לקבע את ה- pH במערכת לערך המיצג את הקרקע (7.5-8.5). בערכי pH גבוהים יותר שעור ההתמוססות של בורון, לדוגמה, הוא נמוך יותר והוא הולך וקטן עם עליתו.

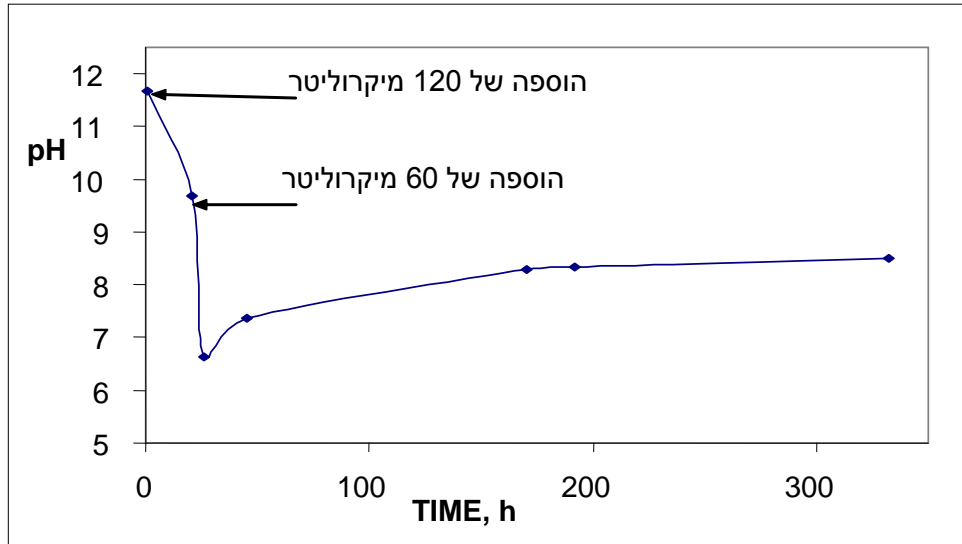
### חומרים ושיטות

3.5 גר' אפר מרחף שמקורו בפחם המיובא מקולומביה הוכנס למבחנות צנטריפוגה 50 מ"ל בתוספת 30 מ"ל מים מזוקקים פעמיים. לאחר טלטול המבחנות למשך שעה נקבע pH התמיסה. לאחר זאת הוספו 120 מיקרוליטר חומצה כלורית HCl מרוכזת 37%. לאחר 20 שעות נקבע pH התמיסה והוספה תמיסת חומצה כלורית HCl מרוכזת 37% בנפח 60 מיקרוליטר ונפח הנוזלים הושלם ל- 35 מ"ל. pH התמיסה נקבע בפרקי זמן נוספים ( 45.5, 170.5 ו- 192 שעות) ללא תוספת חומצה ונקבע הזמן הדרוש להשגת שיווי משקל. למבחנה המכילה כמות אפר הזהה לזו המצויינת לעיל הוספו מים מזוקקים וחומצה כלורית בריכוז 0.044 נורמל (בהתאם לריכוז המחושב מתוספת 180 מיקרוליטר) בנפח סופי של 35 מ"ל. המבחנה טולטלה במשך 4 ימים. pH התמיסה נקבע בפרקי זמן שונים (1, 3.5, 21.5, 28.5, 45.5, 52.5, 68.5, 93.5 שעות) ונקבע הזמן הדרוש להשגת שיווי משקל.

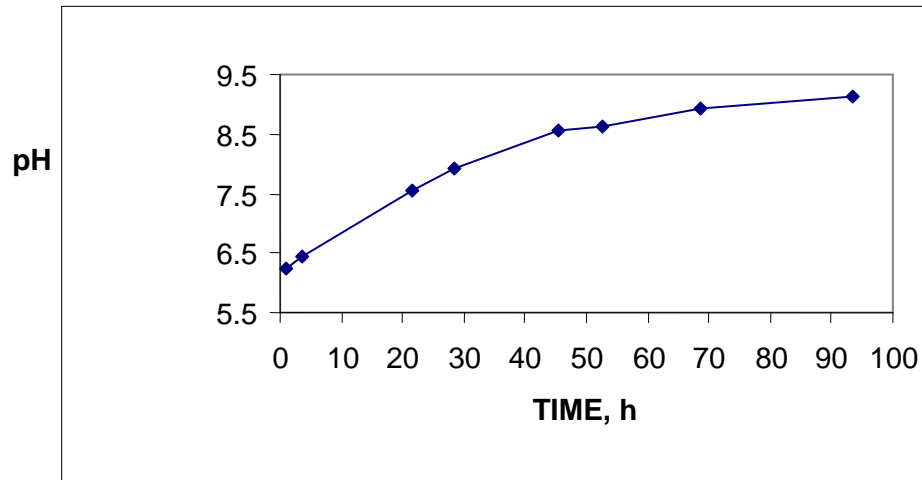
### תוצאות

הוספת חומצה כלורית מרוכזת לתמיסת האפר הורידה את ה- pH לערכים נמוכים מהתמיסה המקורית ללא חומצה. pH תמיסת האפר לפני הוספת חומצה היה 11.7. pH התמיסה ירד ל- 9.7 לאחר הוספת תמיסת חומצת מלח מרוכזת בנפח של 120 מיקרוליטר וטלטול למשך 20 שעות. ערך זה היה גבוה מ- pH הקרקע ללא אפר (איור 2). תוספת נוספת של חומצה מרוכזת בנפח של 60 מיקרוליטר גרמה באופן מידי לירידה חדה של pH התמיסה אך לאחר כשבוע חלה עליה והתייצבות לטווח הערכים המאפיין את הקרקעות הנבחנות. תוספת חומצה מרוכזת לתמיסת האפר גורמת לשינוי סביבת האפר בתערובת באופן קיצוני במגע הראשוני שלו עם יוני

המימן ולפיכך יכול להשפיע על שחרור אלמנטים ושקיעה משנית לאחר העליה המחודשת של ה-pH. בניסוי אחר הוכנה מראש חומצה מהולה בריכוז מתאים שחושב ע"פ תוצאות הניסוי הקודם. נמצא שערך ה-pH בתמיסת אפר הפחם לאחר כ- 90 שעות (איור 3) היה גבוה ב- 0.5 יחידת pH מהערך שהתקבל בניסוי הקודם אך זמן השגת שיווי משקל היה מהיר יותר.



איור 2: השתנות pH תרחיף אפר מרחף כתלות בזמן בטיטור חומצה כלורית מרוכזת.



איור 3: השתנות pH תרחיף אפר מרחף כתלות בזמן בתוספת חומצה כלורית מהולה.

## מסקנות

בניסויים המקדימים הוגדרו התנאים לניסויים בעבודת המחקר הנוכחית. הניסויים שימשו לבנית מערכת ניסויית בה בודדו הגורמים הנבחנים. נמצא שרמת הפעילות המיקרוביאלית באפר המרחף בתנאי מערכת סגורה לאטמוספירה היא זניחה. לפיכך לא היה צורך לעקר את הקרקע לפני הניסוי. למניעת חשיפתה של המערכת ל- $\text{CO}_2$  האטמוספרי יש לבצע ביעבוע של חנקן גזי לתמיסה למניעת מגע עם ה- $\text{CO}_2$  הגזי שבאוויר כאשר נדרש הדבר..

על פי תוצאות הניסויים המקדימים שנועדו לבחון את זמני השגת שיווי משקל במערכת אפר-קרקע ב- $\text{pH}$  7.5, נקבע ש- $\text{pH}$  האפר יותאם ל-7.5 לפני הוספת הקרקע ע"י חומצה כלורית מרוכזת במנות למניעת over shooting. כמו כן, נמצא שהזמן הדרוש להשגת שיווי משקל במערכת אפר-קרקע-מים הוא 72 שעות מזמן הוספת הקרקע לתרחיף האפר. התאמת ה- $\text{pH}$  בתרחיף אפר הפחם המרחף לפני הוספת הקרקע יבוצע תוך ביעבוע חנקן גזי למניעת התמוססות ה- $\text{CO}_2$  מהאטמוספירה לתרחיף.

## חומרים ושיטות

### קרקע

קרקע ורטיסול (Typic Chromoxerert) משדה יואב מאופק A בשדה חקלאי וקרקע חמרה מאיזור בית דגן מאופק B נבחרו למחקר זה. קרקע ורטיסול מאיזור ניצני עוז, שימשה כקרקע בוחן לבחינת מודל הספיחה ליסודות שנבחנו. הקרקעות יובשו לתכולת רטיבות ביובש אויר, נכתשו ונופו לגודל תלכידים  $> 2$  מ"מ. שתי קרקעות הראשונות נשטפו בתמיסת  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$  ב-SAR האופייני להן ונקבע הרכב הקטיונים החליפים. קרקע ורטיסול משדה יואב וחמרה נשטפו בתמיסות בעלות SAR 4.6 ו-0.3, בהתאמה. בתום השטיפות יובשו הקרקעות בליאופיליזר נכתשו ונופו בנפה של 2 מ"מ ואוחסנו בדיסקטור בטמפרטורת החדר. אפיון הקרקעות כלל את המדידות הבאות: הרכב מכני בשיטת ההידרומטר, קיבול קטיונים חליפים בשיטת "אמון אצטט" (Rhoades., 1982), תכולת חומר אורגני בשיטת השריפה היבשה, בדיקת תכולת הגיר בשיטת הקלצימטר וקביעת תכולת תחמוצות ברזל ואלומיניום בשיטת סודיום דיטיוניט (Jackson, 1956) התוצאות מובאות בטבלה 8.

טבלה 8: תכונות פיסיקליות וכימיות של הקרקעות

תחמוצות ברזל ואלומיניום %	חומר אורגני %	קק"ח מא"ק ב-100 ג' קרקע	תכולת CaCO <sub>3</sub> בקרקע %	התפלגות גודל חלקיקים %			קרקע
				חול	סילט	חרסית	
1.2	2.1	27.3	15.8	37.7	17.3	45	ורטיסול (שדה יואב)
1.1	<0.5	4.4	<0.5	92.5	0	7.5	חמרה
8.9	2.4	54	6	11	20	69	ורטיסול (ניצני עוז)

הרחקת מרכיבי הקרקע השונים בוצעה בשלבים, כאשר בכל שלב הורחק מרכיב נוסף לזה שהורחק בשלב קודם. שלבי הרחקת מרכיבי הקרקע מתוארים להלן:

**שלב 1: הרחקת הגיר מהקרקע-** למבחנת צנטריפוגה 250 מ"ל המכילה 20 ג' קרקע הוספו 200 מ"ל בופר סודיום אצטט בריכוז 1N ב-pH 5. לאחר תום הראקציה הראשונית של הקרקע עם הבופר חוממה התמיסה באמבט מים לטמפרטורת רתיחה למשך כחצי שעה תוך כדי ערבובה לסרוגין. התרחיף הופרד ע"י צנטריפוגה במהירות 8,000 סל"ד למשך 5 דקות. הליך זה בוצע פעם נוספת ובסופו נשטפה הקרקע בתמיסת בופר סודיום אצטט תוך טלטול והפרדת התרחיף בצנטריפוגה שלוש פעמים (Jackson, 1956).

**שלב 2: הרחקת החומר האורגני מהקרקע-** שארית הקרקע לאחר הרחקת הגיר (לאחר שלב 1) הועברה לכלי זכוכית והוספה תמיסת H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% ביחס 1:1 משקלי (שארית קרקע: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). תמיסת שארית הקרקע נבחשה למשך 10 דקות וכלי הזכוכית עם הסוספנסייה הועבר לאמבט מים בטמפרטורה של 80°C תוך כדי בקרה על הראקציה. תהליך זה בוצע פעם נוספת עד שהראקציה נחלשה. לשארית הקרקע הוספה תמיסת H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% בנפח 1:2 ממשקל שארית הקרקע, החומר האורגני אוכל למשך הלילה. בתום התהליך נשטפה הקרקע באופן הבא: שלוש שטיפות בתמיסת בופר סודיום אצטט 1N להסרת ודחיקת הקטיונים שהשתחררו ונספחו במהלך התהליך, שטיפה מהמלחים במתנול 99% ובמים מזוקקים (Jackson, 1956).

**שלב 3 :** הרחקת תחמוצות ברזל ואלומיניום מהקרקע- לשארית הקרקע, לאחר הרחקת גיר וחומר אורגני (שלבים 1-2) הוספה תמיסת סודיום ציטרט 0.3 M וסודיום ביקרבונט 1 M. תרחיף הקרקע חומם לטמפרטורה של  $80^{\circ}\text{C}$ . סודיום דיטיוניט בשיעור של 0.25 ג'ג' קרקע הוסף לתרחיף. התרחיף נבחש במערבל מגנטי וחומם לסרוגין במשך כ- 15 דקות במטרה להאיץ את ראקצית חיזור התחמוצות. התמיסה הורחקה לאחר סירכוז בצנטריפוגה במהירות 2,200 סל"ד למשך 5 דקות. תהליך החיזור בוצע פעמיים. בתום תהליך החיזור נשטפה שארית הקרקע (חרסית+סילט+חול) במים מזוקקים להרחקת המלחים המסיסים (Mehra and Jakson, 1969).

**הפקת חרסית מהקרקע-** תהליך הפקת החרסית מהקרקע התבצע בשיטת השפייה. למיכל בנפח 25 ליטר הוכנסה קרקע במשקל 300 ג' והוספו מים מזוקקים בנפח 20 ליטר. תרחיף הקרקע עורבב היטב. לאחר 7 שעות מזמן הערבוב (הזמן חושב על פי משואת סטוקס) נשפו 10 ס"מ עליונים של סוספנסית החרסית שהועברו למיכל 10 ליטר. למיכל זה הוסף 584.4 ג' נתרן כלורי (1N). לאחר יממה הופרדה החרסית, ששקעה בתמיסת המלח, לכלי נפרד ורכיבי הקרקע השונים המופיעים בפרקצית גודל חרסית הורחקו באופן שפורט לעיל (שלבים 1-3).

שארית הקרקע בתום כל שלב והחרסית שהופקה מהקרקע, נשטפו שלוש פעמיים בתמיסת  $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$  בריכוז כללי של 500 מא"קוליטר ב-SAR האופייני לקרקע ואחר כך נשטפה בתמיסה בה ריכוז האלקטרוליטים היה בהתאם לכמותם בקרקע (לפני הטיפולים) ליחידת משקל של קרקע. לאחר זאת הוקפאה הקרקע ויובשה בלאופיליזר. הקרקעות נכתשו ונופו בנפה של 2 מ"מ לאחר הרחקת רכיב קרקע נתון ונקבע הקק"ח של שארית הקרקע (טבלה 9) בשיטת "אמון אצטט" (Rhoades., 1982). בתום שלב הרחקת הגיר (שלב 1) נבדקה נוכחות שארית גיר בשיטת הקלצימטר ולאחר שלב הרחקת החומר האורגני (שלב 2) נבדקה נוכחות שארית חומר אורגני בשיטת השריפה היבשה. בשתי הבדיקות הנ"ל לא נמצאו שאריות גיר וחומר אורגני בשארית הקרקע.

קרקע ורטיסול טופלה בשלבים 1-3 בעוד שקרקע חמרה, טופלה רק בשלב 3 משום שהקרקע היא נטולת גיר וחומר אורגני.

טבלה 9: קיבול קטיונים חליפים לקרקעות לפני ואחרי הסרת הרכיבים השונים.

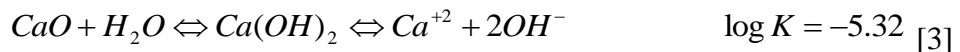
קיבול קטיונים חליפים		הטיפול
מא"ק 100 ג' קרקע או שארית קרקע		
חמרה	ורטיסול (שדה יואב)	
4.4	27.3	קרקע
-	30.5	קרקע ללא גיר
-	36.6	קרקע ללא גיר וחומר אורגני
5.2	36.7	קרקע ללא גיר, חומר אורגני ותחמוצות
לא נבדק*	69.5	חרסית

\*כמות החרסית בקרקע חמרה שהופקה היתה קטנה ולא ניתן היה לקבוע את קיבול הקטיונים החליפים שלה.

### אפר פחם מרחף

מקורו של אפר הפחם הוא בפחם מקולומביה המהווה את מרבית הפחם המנוצל כיום בישראל. דיגום האפר נעשה ישירות מתוך סילו האפר בתחנת הכוח "רוטברג", אשקלון לאחר 24 שעות רצופות של שריפת כל הפחם על מנת להבטיח ניקיון המערכת מזיהומים אחרים (משקע אלקטרוסטטי, מערכת פנואומטית וסילו האיחסון).

האפר המרחף בישראל הוא בסיסי משום התכולה הגבוהה של CaO שבו (טבלה 10) המקנה לתמיסה במגע עם האפר המרחף  $pH < 7$ . הראקציה שחלה בסביבה מימית היא כמתואר במשוואה [3] (Lindsay, W.L. 1979):



$pH$  התמיסה תלוי בתכולת תחמוצות הסיידן באפר המרחף וביחס אפר:מים ומשתנה כתלות בלחץ החלקי של  $CO_2$  במגע עם המערכת אפר פחם-מים. הבסיס  $Ca(OH)_2$  הוא אלקטרווליט קשה ומסיסותו היא  $9.3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $K_{sp} = 8.7 \times 10^{-9} (\text{mol/L})^2$ ). בנוכחות  $CO_2$  חלה שרשרת ראקציות המלווה בירידה ב- $pH$  ושקיעה של גיר.



בעבודה הנוכחית נסתרו יוני ההידרוקסיל ע"י פרוטון שהשתחרר מהחומצה שהוספה בטיפול המקדים, טרם הוספת הקרקע לסוספנסית אפר הפחם. לאחר מכן, נאטמה הסוספנסיה לאטמוספירה ובכך נמנעה שקיעת גיר והמערכת התייצבה ב- pH 7.5.

הרכב התחמוצות באפר הפחם, מובא בטבלה 10. מידת התמוססות יסודות מהאפר נבחנה ע"י שטיפות חוזרות במערכת מקבילה לתנאי הניסוי (3.5 ג' אפר מרחף ב- pH 7.5). האפר נשטף עד שריכוז היסודות שנבחנו בתמיסה היה נמוך מסף הקביעה של ה- ICP. כמות היסודות שהשתחררו מאפר הפחם לתמיסה בשטיפות נתונה בטבלה 11. pH סוספנסית האפר (3.5 ג') הותאם למערכת הניסוי (pH=7.5) בהוספת 35 מ"ל חומצה HCl מרוכזת שנמהלה במים מזוקקים פעמיים לקבלת ריכוז חומצה של 0.195%. הסוספנסיה טולטלה עד להשגת שיווי משקל (ללא שינוי pH). הקרקע או שארית הקרקע הוספה לסוספנסית האפר בתום תהליך התאמת ה-pH ע"פ השלבים המפורטים לעיל.

טבלה 10 : הרכב מינרלוגי של אפר פחם (דו"ח דיגום אפר פחם מרחף, 1995).

התחמוצות	אחוז מהאפר (על בסיס משקל)
SiO <sub>2</sub>	61.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.9
CaO	3.0
MgO	1.7
Na <sub>2</sub> O	0.6
K <sub>2</sub> O	1.7
SO <sub>3</sub>	3.3
TiO <sub>2</sub>	0.9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2

טבלה 11 : כמות היסודות המקסימלי שמוצה מ- 3.5 ג' אפר פחם מרחף לתמיסה.

יסוד	B	Se	V	K	Mg	Na	Ca
מ"ג	0.665	0.0143	0.055	0.229	7.038	0.573	53.17

### מיצוי היסודות מאפר הפחם לתמיסה וספיחתם למרכיבי הקרקע השונים

מרכיבי הקרקע השונים הוכנסו לתרחיף האפר המכיל 3.5 גרם אפר ו- 35 מ"ל מים מזוקקים ביחסים משקליים 1/1, 1/2 ו-1/4 קרקע (או שארית קרקע) ואפר. המערכת עברה ביעבוע של חנקן גזי למשך 10 דקות, נאטמה והועברה למטלטלת סיבובית ( $360^{\circ}$ ) במהירות של 30 סל"ד, למשך 3 ימים. המבחנות כללו קרקע (או שארית קרקע) בכמות 3.5, 7, 14 גרם ו- 35 מ"ל מים מזוקקים פעמיים ללא אפר או עם אפר בכמות של 3.5 גרם ב- pH 7.5.

בתום הטילטול, הופרדה התמיסה מהמוצק ע"י צנטריפוגה במהירות 8000 סל"ד למשך 5 דקות, וסוננה דרך נייר סינון Whatman 42. בתמיסת המיצוי נקבע ריכוז היסודות: V, Se ו- B באמצעות ICP-AS.

פוטנציאל שיחרור ה- V וה- Se מאפר הפחם נקבע בניסוי הזהה לניסוי ביקורת האפר שבסופו (לאחר 3 ימי טילטול) נשטף האפר שטיפות חוזרות במים מזוקקים פעמיים עד למיצוי מלא של היסודות הנבחנים. נערכה אנליזה בהתאם למפורט לעיל וחושבו הכמויות המקסימליות של ה- V וה- Se המשתחררות מ- 3.5 ג' אפר.

### חישובים

#### כמות ה- Se וה- V הנספחים למרכיבי הקרקע לאחר שחרורם מהאפר

כמות ה- Se וה- V הספוחים למרכיבי הקרקע השונים חושבו מתוך ההפרש שבין הכמות הממוצה מהאפר בתנאי הניסוי (בביקורת האפר) לכמותו בתמיסת התערובת אפר/קרקע (או שארית קרקע) באופן הבא:

$$Q_{ads} = (C_{control} - C_{eq}) * V_{sol} \quad [4]$$

כאשר:  $Q_{ads}$  הוא כמות היסוד הספוח  $C_{control}$ , mg, הוא ריכוז היסוד בתמיסה המשתחרר מהאפר (ללא קרקע) בשיווי משקל ( $mg L^{-1}$ ),  $C_{eq}$  הוא ריכוז היסוד בתמיסת התערובת בשיווי משקל ( $mg L^{-1}$ ) ו-  $V_{sol}$  הוא נפח תמיסה (0.035 ליטר).

כמות היסוד הספוח ליחידת מסה של החרסית חושבה מידיעת הכמות הספוחה לשארית קרקע המכילה חול, סילט וחרסית חלקי גרם חרסית נטו בדוגמא. כמות היסוד הספוח על תחמוצות חושבה מידיעת ההפרש שבין כמות היסוד הספוח בשארית קרקע המכילה חול, סילט, חרסית ותחמוצות לבין הכמות הספוחה לשארית קרקע המכילה חול, סילט וחרסית מחולק לתכולת התחמוצות בדוגמאת הקרקע. כמות היסוד הספוח על החומר האורגני חושבה מתוך ההפרש שבין הכמות הספוחה לקרקע בשלמותה לבין הכמות הספוחה לקרקע ללא מרכיב חומר אורגני, לגי חומר אורגני.



### כמות הבורון המשתחרר מהאפר והנספח למרכיבי הקרקע

הכמות הכללית של הבורון  $Q_{Total}$  המשתחרר מ- 3.5 ג' אפר בסוספנסיה עם קרקע הוא סכום של כמות הבורון הספוח לקרקע,  $Q_{ads}$ , המחושב מתוך משוואת הספיחה של קרן וכמותו בתמיסה ( $Q_{sol}$ ).

כמות הבורון הכללית שמוצתה מאפר הפחם בנוכחות קרקע חרסיתית (ורטיסול) הונחה ככמות המכסימלית של בורון למיצוי מאפר פחם.

משוואת ספיחה של קרן מבוססת על ההנחה שקיימת תחרות בין  $B(OH)_3$ ,  $B(OH)_4^-$  ו-  $OH^-$  על אותם אתרי ספיחה (Keren and Bingham, 1985):

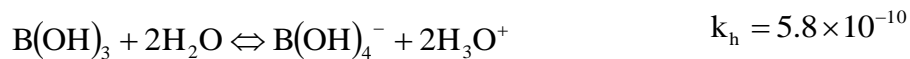
$$Q_{BT} = \frac{T[K_{HB}(HB) + K_B(B)]}{1 + K_{HB}(HB) + K_B(B) + K_{OH}(OH)} \quad [5]$$

כאשר,  $Q_{BT}$ , הוא כמות הבורון הספוח ליחידת משקל מספח (מול לג' קרקע),  $T$  הוא כמות הבורון המקסימלית הספוחה ליחידת משקל מספח (מול לג' קרקע),  $K_B$ ,  $K_{HB}$ , ו-  $K_{OH}$  הם קבועי האפיניות של המספח לשני הצורונים של בורון  $B(OH)_3$ ,  $B(OH)_4^-$  ו-  $OH^-$  בהתאמה (ליטר למול).

ערכי קבועי האפיניות חושבו לקרקעות הניסוי בהתאם לתכונות הקרקעות ותכולת החרסית בהן והם נתונים בטבלה 13 (Mezuman and Keren, 1981).  $(HB)$ ,  $(B)$  הם ריכוזי צורוני הבורון  $B(OH)_3$  ו-  $B(OH)_4^-$  בהתאמה, המסיסים בתמיסה וריכוזם בה בשיווי משקל מותנה ב-pH התמיסה.

התפלגות הצורונים של הבורון  $[B(OH)_3, B(OH)_4^-]$  בתמיסה הנמצאים בשיווי משקל

תלויה ב- pH :



[6]

קבועי האפיניות של הקרקעות לצורוני הבורון (חומצה בורית  $(HB)$  וליוני הבורט  $(B^-)$ ) וליוני הידרוקסיל  $(OH^-)$  שחושבו ממשוואת הספיחה שפותחה ע"י Keren et al., 1981 נתונים בטבלה 12..

טבלה 12. : קבועי הספיחה של צורוני בורון ויוני ההידרוקסיל לקרקעות ולחרסית.

קבועי אפיניות ליטר למול			ספיחה מקסימלית של בורון (T) מול לגרם קרקע	המספח
$K_{HB}$	$K_B^-$	$K_{OH}$		
225	7996	204840	$6.8 \times 10^{-6}$	קרקע ורטיסול – שדה יואב
222	4832	112159	$1.59 \times 10^{-6}$	קרקע חמרה
222	4832	112159	$2.17 \times 10^{-5}$	חרסית המופקת מחמרה
132	7065	247034	$1.49 \times 10^{-5}$	קרקע ורטיסול – ניצני עוז

ריכוז הבורון הספוח על שארית הקרקע בטיפולים השונים חושב מההפרש שבין כמות הבורון הכללי המשתחרר מהאפר בנוכחות קרקע  $Q_{Total}$  לבין כמות הבורון המצויה בתמיסת סוספנסית הקרקע/אפר בשיווי משקל.

## תוצאות ודין

### התמוססות אוקסיאניונים מאפר פחם מרחף בנוכחות מרכיבי קרקע שונים

היסודות באפר הפחם המרחף נמצאים בד"כ כתחמוצת כתוצאה מתהליך שריפת הפחם בטמפרטורות גבוהות בנוכחות חמצן. בסביבה מימית ובתנאי pH בסיסיים, מתמוססות התחמוצות בחלקן ועבור היסודות סלניום, ונדיום ובורון הם מופיעים בצורה של אוקסיאניונים. ספיחת האוקסאניונים המשתחררים מאפר הפחם המרחף על מרכיבי הקרקע השונים תלויה לא רק בריכוזם בתמיסה ובאופי הפאזה הסופחת אלא גם במבנה הצורון בו הם נמצאים בתנאי הסביבה הנתונים.

### סלניום Se

Se יכול להיות נוכח בתמיסה בשלוש דרגות חימצון כתלות ב-pH:  $Se^{2-}$  (selenid),  $Se^{4+}$  (selenit) ו-  $Se^{6+}$  (selenate). בסביבה אלקלית הצורון העיקרי הוא  $SeO_4^{2-}$  (selenate),

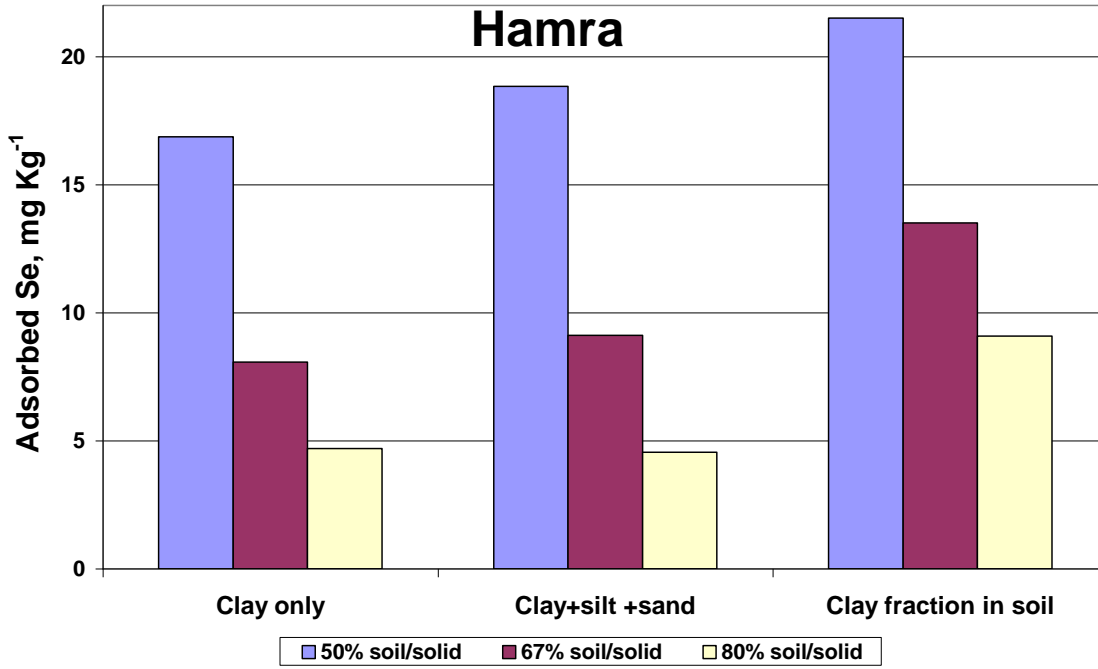
וחלקו נמצא גם בצורת  $\text{SeO}_3^{2-}$  (selenite) (Neal R.H., 1995; Pezzarossa and Petruzzelli., ) (2001). רעילות האניונים לצמחים ולבעלי חיים תלויה בדרגת החימצון שלהם. אפיניות הקרקע לצורן  $\text{SeO}_4^{2-}$  נמוכה מאשר לצורן  $\text{SeO}_3^{2-}$  (Pezzarossa and Petruzzelli., 2001).

כמות הסלניום הניתנת למיצוי מאפר הפחם המרחף לתמיסה מימית תלויה ב-pH. רשף (1998) מצא שכ- 64% מכלל ה-Se באפר המרחף נשטף במערכת פתוחה לאטמוספירה בתנאי pH משתנים ואילו במערכת סגורה ל-  $\text{CO}_2$  אטמוספרי ואילו במערכת פתוחה לאטמוספירה כמותו היתה נמוכה יותר. הבדל זה נבע מירידת ה-pH במהלך תהליך ההתמוססות. במחקר הנוכחי, שבו נשמר pH קבוע הקרוב ל-pH הקרקע, כמות ה-Se שמוצתה מאפר הפחם המרחף ב-pH 7.5 בשיטת השטיפות החוזרות היתה 4.08 גר' לק"ג אפר. כמות זו השתחררה כבר במחזור השטיפה הראשון. לפיכך, כמות זו שימשה כבסיס לחישובי הספיחת הסלניום על מרכיבי הקרקע השונים.

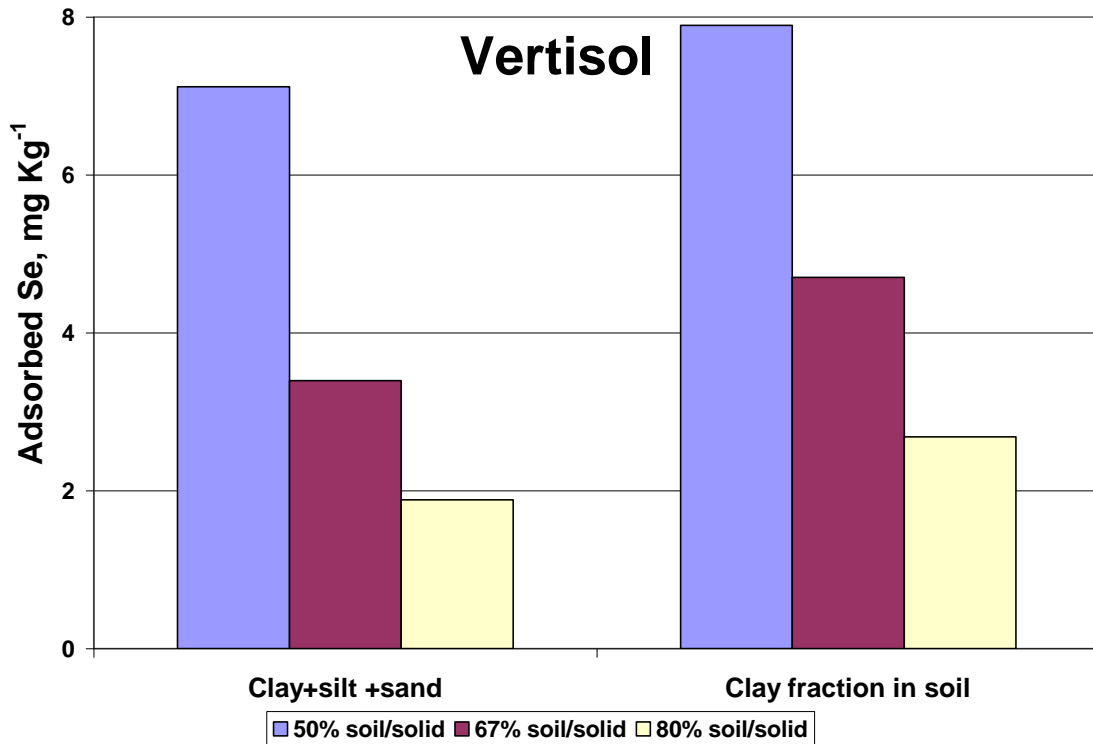
תחמוצות הברזל האלומיניום והמנגן, והאלומוסיליקטים (מגובשים ולא מגובשים allophanes), יכולים לספח אניונים. בשטח הפנים של תחמוצות הברזל והאלומיניום מצויים מולקולות מים והידרוקסילים (Parfitt, 1978) שריכוזם מותנה ב-pH התמיסה ובתכונות האלקטרוסטטיות של המספחים, (Point of Zero Charge, PZC), האופיני לכל אחד מהם.

ראקצית הספיחה יכולה להיות במנגנון של חילוף ליגנדים עם קבוצות הידרוקסיליות על פני שטחי פני המינרלים (McBride, 1994; Sposito et al., 1988). הקשר בין אוקסיאניון למספח, כשמנגנון הספיחה הוא חילוף ליגנדים, תלוי בבמטענים משותפים (shared charge). מטען משותף הינו ערכיות המתכת המרכזית ביחס למספר אטומי החמצן במולקולת הליגנד. ככל שה-"shared charge" נמוך יותר כך גדלה אפיניות המטען השלילי של כל אטום חמצן, ומתחזק הקשר היוני בין המתכת האוקסיאניונית לאתר הספיחה (McBride, 1994).

בעבודה הנוכחית נמצא שכמות ה-Se שנספחה לחרסית (ללא תחמוצות וחומר אורגני) שהופרדה מקרקע חמרה היה נמוכה במעט מזו שנספחה על חרסית בנוכחות סילט וחול לאחר הרחקת התחמוצות. ניתן להסיק מכך שספיחת ה-Se לפרקציות החול והסילט המצויים בקרקע ניתנת להזנחה (איור 4).



איור 4 : ספיחת Se לחרסית בהעדר ובנוכחות חול וסילט ולקרקע בנוכחות כל מרכיביה ביחסי אפר-קרקע שונים (clay fraction כולל תחמוצות וחומר אורגני).

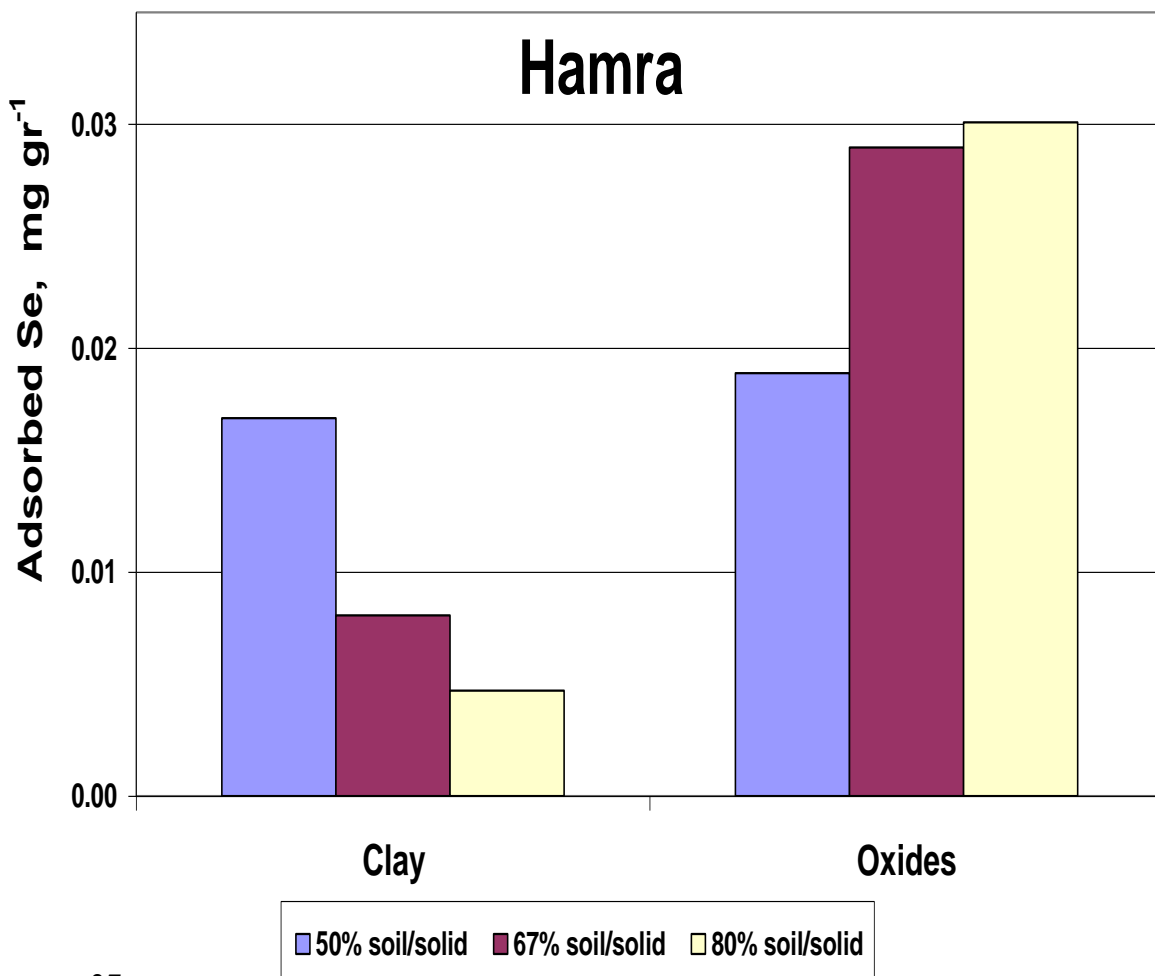


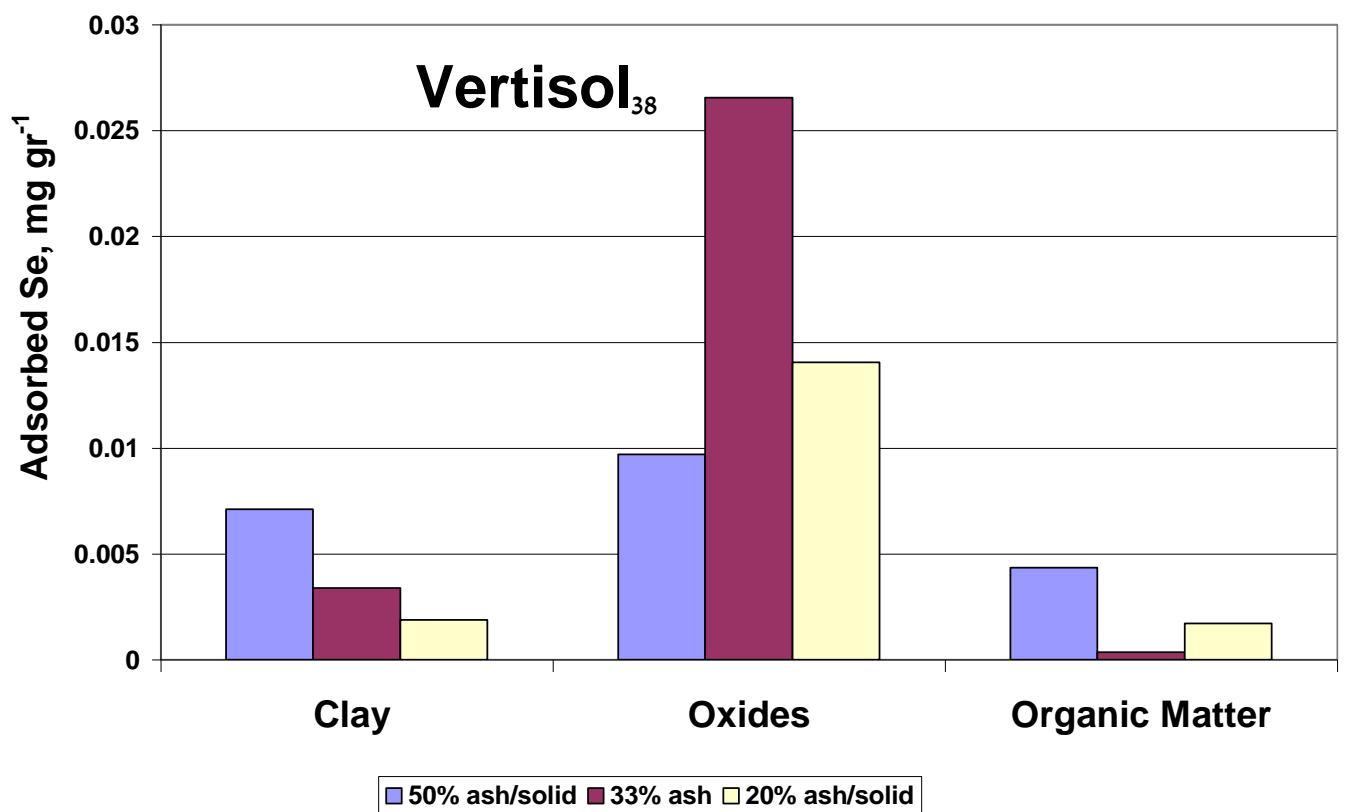
איור 5 : ספיחת Se לחרסית מקרקע ורטיסול שדה יואב.

ריכוז המספח בסוספנסיה (הקרקע או מרכיב קרקע אחר) משפיע על מידת הספיחה של ה-Se המספח. ככל שריכוזו של המספח בסוספנסיה גדל, קטנה הספיחה ליחידת משקל של המספח כאשר כמותו של היסוד הנספח בסוספנסיה הוא קבוע. עליה בריכוז המספח בסוספנסיה מגדילה את ריכוז אתרי הספיחה הפוטנציאליים בסוספנסיה מחד, בעוד שהאפיניות של המספח אליו אינה משתנה. לכן, ככל שגדלה כמות הקרקע או מרכיב קרקע המספח בסוספנסיה בנפח נתון, חלה ירידה בכמות ה-Se הספוחה לגרם מספח (איורים 4 ו-5). לא נמצא קשר ישר בין כמות הקרקע בסוספנסיה וריכוז ה-Se הספוח. תוצאות דומות עבור סלניום התקבלו גם ע"י Golgberg and Glaubig, (1996).

ההנחה שה-Se נספח על פני החרסית בלבד אינה נכונה. בקרקע חמרה ובקרקע ורטיסול משדה יואב ניתן להראות שריכוז ה-Se הספוח בקרקע ומחושב על בסיס תכולת החרסית בלבד (כמות סלניום ליחידת משקל של חרסית) היה גבוה מהכמות שנספחה לחרסית שהופרדה מהקרקע (איורים 4 ו-5). תוצאות אלה מעידות שמרכיבי קרקע אחרים לחרסית (כדוגמת חומר אוגני ותחמוצות ברזל ואלומיניום) סופחים סלניום אך עיקר הספיחה מתרחשת על פני החרסית. ספיחת ה-Se לתחמוצות בקרקעות חמרה וורטיסול משדה יואב מעידה שאפיניות תחמוצות הברזל והאלומיניום ל-Se גדולה יותר מזו של החרסית (איורים 6 ו-7).

איור 6: Se ספוח לגרם חרסית מקרקע חמרה ולגרם תחמוצות מקרקע חמרה.





איור 7: Se ספוח לחרסית, תחמוצות וחומר אורגני שמקורם בורטיסול משדה יואב.

למרות זאת, כמתואר לעיל, השפעת תחמוצות הברזל והאלומיניום על ספיחת סלניום בקרקע היא קטנה מאוד (איורים 4 ו-5). השפעה נמוכה זו יכולה לנבוע משתי סיבות:

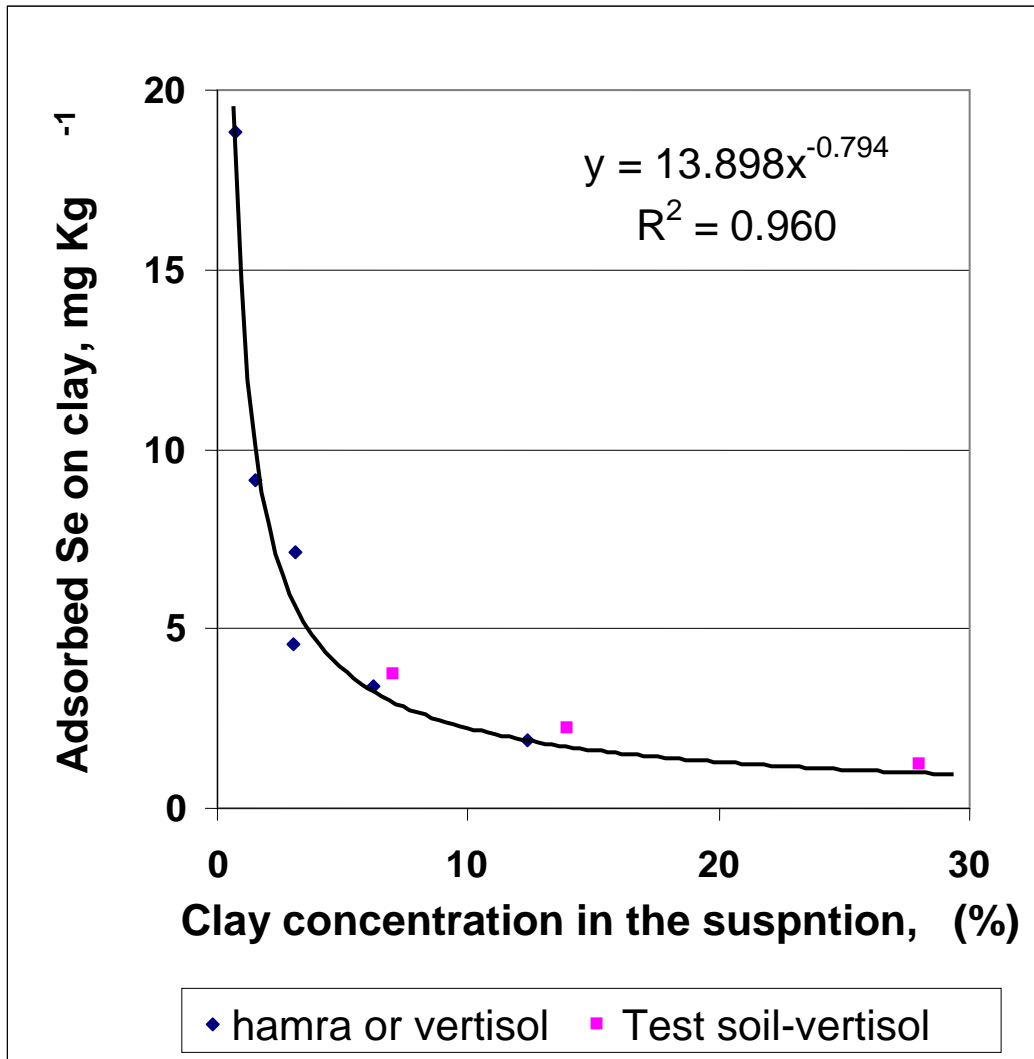
(1) מאחר שתכולת התחמוצות בקרקעות אלו בפרט (טבלה 8) ובקרקעות ישראל בכלל (רביקוביץ, 1992) הוא נמוך, ניתן להזניח את הכמות הנספחת על התחמוצות בקרקע ביחס לכמות הספוחה על פני החרסית (איורים 6 ו-7). קרקע ורטיסול (שדה יואב) מכילה כמות גדולה של חרסית ולכן כמותית המרכיב הדומיננטי לספיחת ה-Se הינה החרסית. ככל שכמות הקרקע בסוספנסיה גדלה (80% קרקע) ריכוז ה-Se בתמיסה קטן. כמות ה-Se הנספח לתחמוצות ברזל ואלומיניום בקרקע חמרה גדל ככל שכמות הקרקע גדלה ביחס לתכולת אפר הפחם המרחף.

(2) תחמוצות הברזל והאלומיניום בקרקע סופחות סלניום על פני אתרים בעלי אפיניות גבוהה יותר מזו של חרסית (איורים 6 ו-7). מאידך, חלק מתחמוצות הברזל והאלומיניום בקרקע ספוחים עצמם על החרסית ובכך יוצרים מיסוך על חלק מאתרי הספיחה המצויים על פני החרסית ובכך מפחיתים את ריכוז אתרי הספיחה על החרסית הזמינים לסלניום (Keren, 1979; Keren et al. 1977). בעוד שמיסוך זה מקטין את מספר אתרי הספיחה על החרסית, התחמוצות עצמן סופחות סלניום על אתרים הממוקמים בפני שיטחן החיצוני. מכאן שהרחקת תחמוצות הברזל והאלומיניום חושפת אתרי ספיחה על פני החרסית המפצים ברובה את הפחתת האתרים עקב הרחקת התחמוצות מהקרקע (איורים 4 ו-5).

לחומר האורגני בקרקע השפעה על ספיחת אנונים אך מידת השפעתו תלויה בתכולתו, בהרכב המולקולרי שלו (חומצה הומית, חומצה הפולבית ותרכובות אחרות) ובתנאי הסביבה (pH) הרכב וריכוז האלטרוליטים בתמיסת הקרקע). החומר האורגני מספח בעל השפעה סגולית קטנה יחסית לשאר מרכיבי הקרקע (איור 7) משום תכולתו הנמוכה בקרקעות הנבחנות. התוצאות

מעידות שכל עוד תכולת החומר האורגני בקרקע נמוכה מ- 2.4% ניתן להזניח את השפעתו על ספיחת Se בקרקע ב- 7.5 pH. תוצאות דומות התקבלו ע"י Fritz and Hall, 1988. לעומת זאת כאשר תכולת החומר האורגני בקרקע גבוהה מ- 6% לא ניתן להזניחו ( Pezzarossa and Petruzzelli., 2001). מאחר שתכולת החומר האורגני בקרקעות ישראל נמוכה בדרך כלל, ניתן להזניח את השפעתו על ספיחת סלניום בקרקע ביחס למרכיביה האחרים.

ריכוז אתרי הספיחה הקשורים לחרסית גדל עם העליה בתכולת הקרקע בסוספנסיה מאחר שכמות אפר פחם מרחף בסוספנסיה קבוע ואילו כמות הקרקע משתנה. לפיכך, ככל שריכוז אתרי הספיחה בסוספנסיה גדל, ריכוז ה-Se שמקורו באפר המרחף הנספח לחרסית ליחידת משקל קטן עם העליה בתכולת הקרקע (איור 8). קיים קשר מעריכי בין תכולת החרסית בסוספנסיה לבין ה-Se הספוח לחרסית. לאימות הקשר המעריכי שהתקבל בין ריכוז החרסית בסוספנסיה לריכוז הסלניום הספוח לחרסית, נדגמה קרקע ורטיסול נוספת (ורטיסול מניצני עוז) אשר היוותה כקרקע בוחן לבחינת מודל הספיחה האמפירי המוצע. תכונות קרקע זו מוצגות בטבלה 9. הקרקע טוטלה עם אפר פחם מרחף באופן זהה למערכת הניסוי בקרקעות ורטיסול וחמרה על כל מרכיביהן. בתום הטילטול נקבעו ריכוזי ה-Se הנספחים לגרם חרסית בדוגמאת הקרקע. בהשוואת ריכוז ה-Se הספוח בקרקע הבוחן לריכוז ה-Se הספוח המחושב לאותו אחוז חרסית בסוספנסיה (איור 8) נמצא שהקשר המעריכי יכול לתאר את ספיחת ה-Se (Y) מאפר מרחף לקרקע נתונה, מידיעת תכולת החרסית בה (x).



איור 8 : Se ספוח כפונקציה של % חרסית בתרחיף.

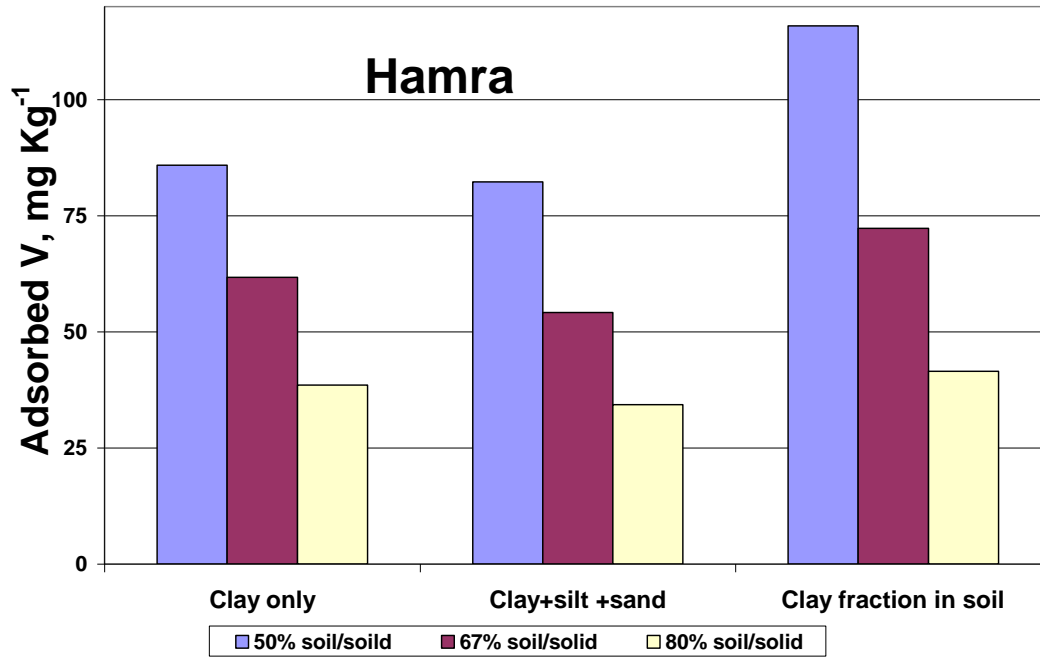


## ונדיום

כמות הונדיום (V) הכוללת שהתמוססה מאפר הפחם המרחף במיצוי מימי ב-7.5 pH בשטיפות חוזרות ליחידת משקל אפר פחם מרחף היתה  $15.7 \mu\text{g g}^{-1}$ . רשף (1998) מצא שכמות הונדיום שהתמוססה מדוגמת אפר אחרת בעמודה שנשטפה במים מזוקקים בתנאי pH משתנים בתחום הגבוה מ-7.5 pH היתה נמוכה יותר ( $10 \mu\text{g g}^{-1}$ ). הערך הגבוה יותר שהתקבל ב-7.5 pH נובע מהעובדה ששחרור V מאפר מרחף גדלה עם הירידה ב-pH (רשף 1998). כמות הונדיום שמוצתה במחקר הנוכחי ב-7.5 pH נלקחה ככמות המירבית המשתחררת ממנו לגרם אפר פחם מרחף.

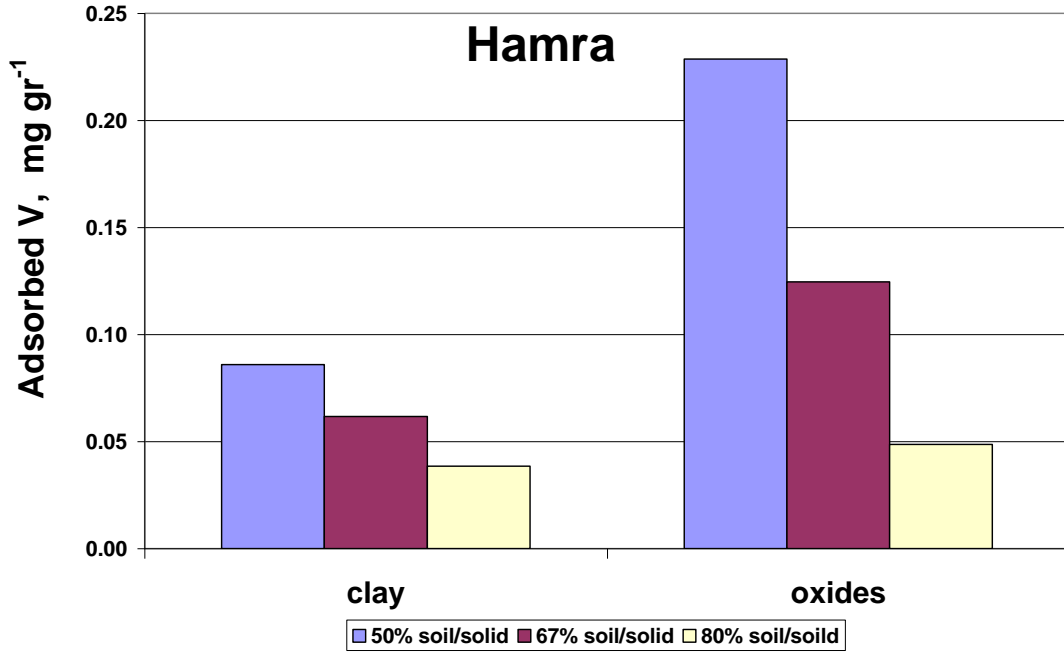
היסוד ונדיום, V, מופיע בתמיסה ב- $\text{pH} > 7$  בדרגת חימצון (+5) בעיקר כאניון  $\text{VO}_4^{3-}$  וערך ה-pKa של צורון זה הוא 7.8 (Mikkonen and Tummavori.,1994) עם הוספת חומצה באופן מדורג, נוצרים אניונים המכילים יותר מאטום ונדיום אחד ליון (למשל  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ). ריכוז הצורון  $\text{VO}_4^{3-}$  בתמיסת תרחיף המערכת אפר-קרקע-מים ב-7.5 pH הוא לפיכך כמחצית מריכוז הונדיום הכללי בתמיסה. מנגנון התקשרות הונדיום הטעון מטען אלקטרוסטטי שלילי למרכיבי הקרקע מבוסס על כוחות אלקטרוסטטים וספיחתו מוגבלת לפיכך לאתרים בעלי מטען חשמלי חיובי. לתחמוצות ברזל ואלומיניום מטען חשמלי שסימנו וגודלו תלויים ב-pH ובעוצמה היונית של האלטרוליטים בתמיסה בה נמצאות התחמוצות במגע. בערכי pH גבוהים מנקודת האיזון בה המטען האלקטרוסטטי הכולל הוא 0 (PZC), ריכוז האניון ונדט הספוח על התחמוצות קטן עם עלית ה-pH.

ספיחת ה-V על חרסית שהופקה מקרקע חמרה, על חרסית בנוכחות חול ואבק ועל חרסית בנוכחות כל מרכיבי הקרקע נתונה באיור 9. כמות החרסית שעורבבה עם אפר הפחם היתה שווה לכמות החרסית המצויה בקרקע שנבחנה כפי שהיתה בקרקע על כל מרכיביה ע"פ היחס soil/solid.



איור 9: ספיחת V על חרסית בלבד, על חרסית בנוכחות חול ואבק ועל חרסית בנוכחות כל מרכיבי הקרקע (קרקע חמרה).

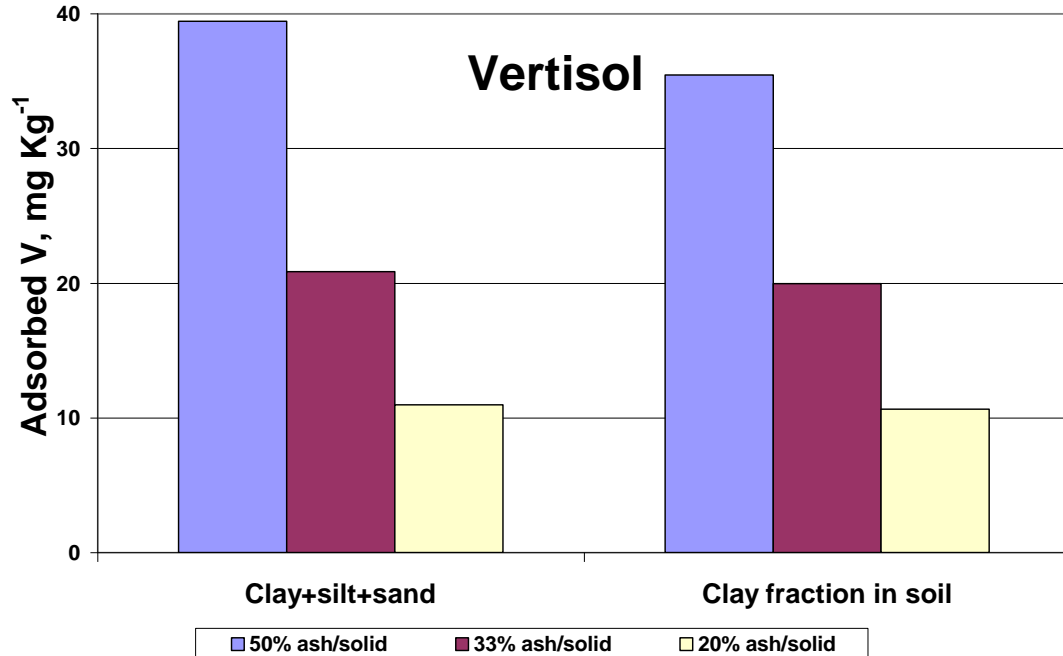
לא נמצא הבדל מובהק בין כמות ה-V הכללי שנספח לחרסית (קרקע חמרה) בהעדר ובנוכחות אבק וחול המצויים בקרקע (המבחן הסטטיסטי נערך בשיטת Tukey-Kramer במובהקות של אלפא 0.05). מסקנה הנובעת מכך היא שמקטע החול ומקטע האבק בקרקע אינם מהווים מבלע ל-V בשלושת יחסי אפר-קרקע שנבחנו (איור 9). השוואת ריכוז ה-V הספוח לחרסית בלבד לזה הקשור לחרסית בנוכחות כל מרכיבי הקרקע מעידה שכמות הונדיום הנספחת על הקרקע (בנוכחות כל מרכיביה) המחושבת לק"ג חרסית גבוהה מזו הנספחת על החרסית בלבד. תוצאות אלה מעידות שגם תחמוצות הברזל והאלומיניום בקרקע סופחים ונדיום. (איור 9).



איור 10 : ספיחת V על חרסית, ועל תחמוצות ברזל ואלומיניום בקרקע חמרה.

ריכוז ה-V הנספח לגרם תחמוצות מקרקע חמרה גבוה מריכוז ה-V הספוח לגרם חרסית (איור 11). נובע מכך שהתחמוצות בקרקע ב- pH 7.5 הן בעלות אפיניות ו/או קיבול ספיחה לוונדיום גבוה יותר מאשר לחרסית. למרות זאת, ההשפעה בפועל של התחמוצות בקרקע הינה קטנה מזו של החרסית מאחר שכמותם בקרקע חמרה נמוכה בהשוואה לתכולת החרסית בה (טבלה 8).

נוכחות מרכיבי הקרקע הנוספים לחרסית בורטיסול גורמים לפחיתה קטנה בספיחת ונדיום על חרסית והשפעתם ניתנת להזנחה (איור 11). מכאן נובע שרב אתרי הספיחה בקרקע לונדיום נמצאים על פני החרסית.



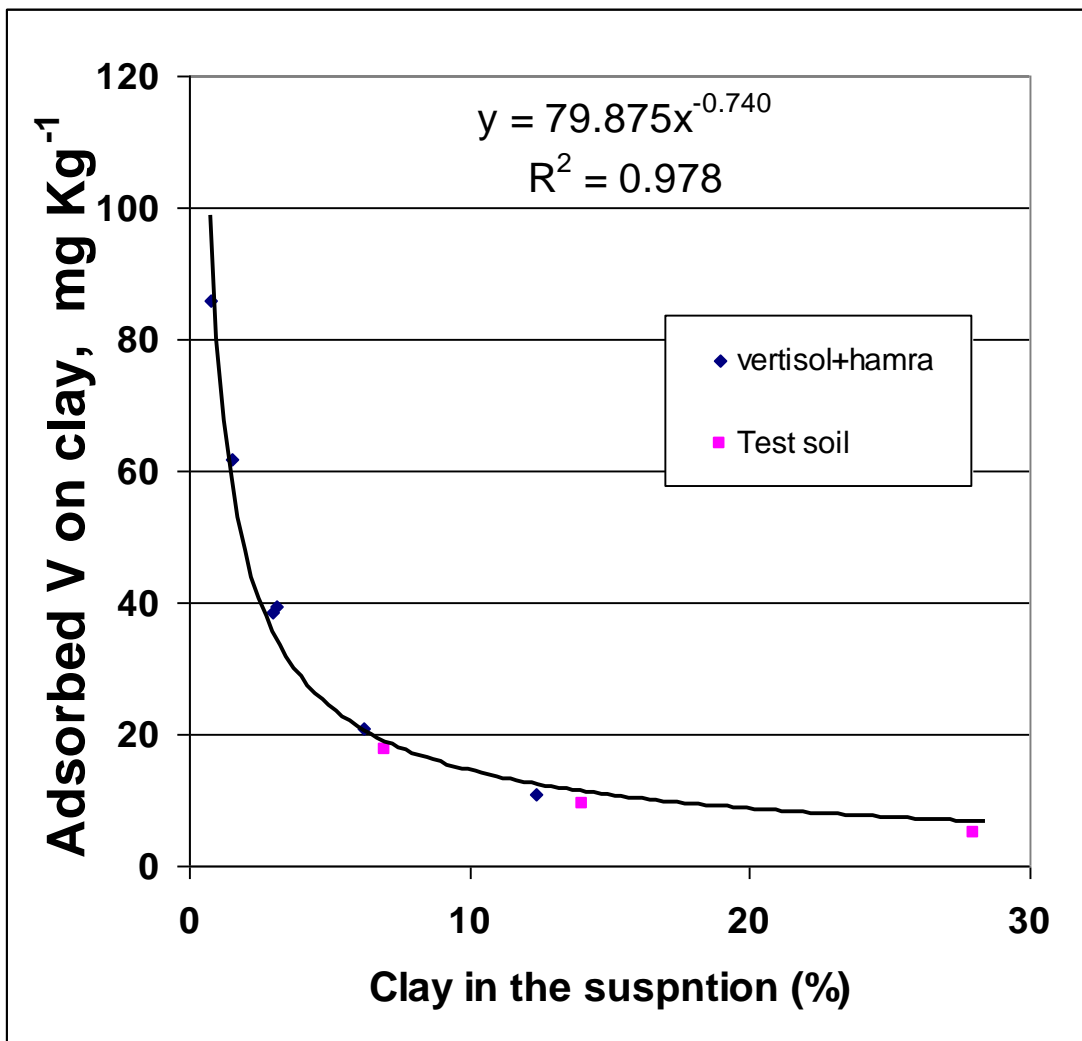
איור 11: ספיחת V על חרסית בנוכחות חול ואבק ועל חרסית בנוכחות כל מרכיבי הקרקע (קרקע ורטיסול, שדה יואב).

החומר האורגני ותחמוצות הברזל ואלומיניום יכולים להוות רכיב סופח מחד, ורכיב הממסך אתרי ספיחה הממוקמים על החרסית כאשר תחמוצות מכסות שטחי פנים של חרסית. חלק מתחמוצות האלומיניום בקרקע ספוחים על פני החרסית ומהווים מחסום פיסיקלי לספיחת יונים על פני אתרי ספיחה או חילוף הקשורים למינרלי החרסית (Keren et al., 1977; Keren 1979; Keren 1980).

השפעתם של תחמוצות הברזל והאלומיניום על ספיחת ה-V בקרקע תלויה ביחס תחמוצות/חרסית. היחס חרסית/תחמוצות בקרקע חמרה ובקרקע ורטיסול (שדה יואב) שונה ולפיכך השפעת התחמוצות על הספיחה שונה. בקרקע ורטיסול (שדה יואב) יחס תחמוצות/חרסית הינו 0.026 ואילו בחמרה יחס זה הוא 0.146. מתוצאות אלה ניתן להסיק שמיסוך אתרי הספיחה שעל החרסית ע"י תחמוצות בקרקע חמרה קטנה ביחס לורטיסול (איורים 10 ו-11). ההסבר לכך טמון בסוג התחמוצות. בעוד שמרבית התחמוצות בקרקע חמרה מכילות ברזל במבנה כדורי התחמוצות בקרקע ורטיסול הן ברובן מכילות אלומיניום ומבנן פלנרי. כך שמידת כיסוי פני שטח החרסית ע"י תחמוצות האלומיניום בורטיסול גדולה יותר מאשר הכיסוי בקרקע חמרה ע"י

תחמוצות הברזל ולכן מידת המיסוך בורטיסול גדולה יותר. בכל מקרה, ההשפעה נטו של התחמוצות בקרקע ורטיסול על ספיחת הונדיום היא קטנה וניתנת לזנחה.

ואומנם, קיים קשר בין ריכוז ה-V הספוח בקרקע לבין אחוז החרסית בסוספנסיה. קשר זה נבחן ע"י חישוב ספיחת ה-V לחרסית בנוכחות חול וסילט בשתי הקרקעות (חמרה וורטיסול משדה יואב). על מנת לבחון קשר זה, נלקחה קרקע נוספת: ורטיסול מאזור ניצני עוז (שתכונותיה מובאות בטבלה 8), בשלושה מיהולי חרסית שונים ללא הסרת מרכיביה ( Test Soil איור 12). הערכים שהתקבלו מובאים בטבלה 13.



איור 12: ספיחת V לחרסית כפונקציה של אחוז החרסית בתרחיף קרקע-אפר.

טבלה 1213 : הערכת ריכוז ה-V הספוח על פני החרסית בקרקע ורטיסול (TEST SOIL)

ריכוז V ספוח תוצאה ניסויית $\text{mg Kg}^{-1}$	ריכוז V ספוח מחושב $\text{mg Kg}^{-1}$	% חרסית בתרחיף
18.92	17.76	7
11.32	9.46	14
6.78	4.89	28

## בורון

ריכוז הבורון בתמיסת קרקע המכילה אפר פחם מרחף תלוי בתנאי הסביבה ובמרכיבי הקרקע. כמות הבורון המתמוסס מאפר פחם מרחף תלויה ב- pH התמיסה. פרקצית הבורון המתמצת מהאפר יכולה להיות גבוהה כאשר המיצוי מתבצע ב- pH 6 והיא פוחתת עם עליית ה-pH (Hollis et al., 1988). ריכוז הבורון בתמיסת הקרקע בנוכחות אפר פחם מרחף מושפע גם מיכולת הקרקע לספוח בורון (קיבול הספיחה והאפיניות של מרכיבי הקרקע לבורון) ומתכולת הרטיבות של הקרקע. ספיחתו המירבית של הבורון על פני מנרלי החרסיות מונטמורילוניט וקאוליניט מתקיימת ב-9.3 pH (Keren and Bingham, 1985). כמות הבורון הכללית שהשתחררה לתמיסה מימית במיצויים חוזרים מ-3.5 גרם אפר פחם ב-7.5 pH היה 190 מיקרוגרם לגרם אפר פחם מרחף כאשר הכמות שמוצתה במיצוי הראשון היתה 153 מיקרוגרם לגרם אפר והיא מהווה 80% מהבורון בר המיצוי מאפר הפחם המרחף בסביבה מימית ב- pH זה.

כמות הבורון הכללית  $Q_{total}$  שמוצתה מ-3.5 ג' אפר בתרחיף מימי עם קרקע נקבע כסכום של כמות הבורון הספוח לקרקע,  $Q_{ad}$ , המחושבת (Keren et al., 1981), כמפורט בפרק שיטות וחומרים. עם כמותו בתמיסת שווי המשקל,  $Q_{sol}$ , אשר חושבה מידיעת ריכוזו בתמיסה ונפחה (טבלה 14).

טבלה 14 : כמות הבורון הכללית ( $Q_{total}$ ) המשתחררת מאפר פחם מרחף.

פרקצית B ממוצה מכלל ה-B הניתן למיצוי באפר %	סה"כ בורון ספוח לקרקע+בורון מסיס $\mu\text{g}$	כמות B מסיס בתמיסת שווי משקל $\mu\text{g}$	כמות B ספוח לקרקע $\mu\text{g}$	ריכוז B ספוח לגרם קרקע $\mu\text{g g}^{-1}$	פרקצית הקרקע בתערובת קרקע – אפר %	קרקע
90	597.7	513.1	84.6	24.2	50	ורטיסול שדה יואב
92	614.4	449.8	164.7	23.5	67	
96	636.7	336	300.7	21.5	80	
82	542.5	529.9	12.6	3.6	50	חמרה
78	517.8	482.3	35.5	5.1	67	
77	509.0	442.7	66.3	4.7	80	
75	498.9	375.2	123.7	35.4	50	ורטיסול ניצני עוז
78	521.5	304.5	217.0	31.0	67	
91	607.7	242.2	365.5	26.1	80	

כמות הבורון שנספחה לקרקעות ורטיסול וחמרה, כאשר תכולת הקרקע בתערובת קרקע-אפר פחם היא 50%, היתה כ- 34% מקיבול הספיחה של הקרקעות לבורון כפי שחושב ממשואת הספיחה התחרותית ( Keren et al., 1981 ). ההבדל בין ריכוז הבורון המקסימלי היכול להספח לבין הריכוז שנספח בפועל מעיד שקרקעות אלה יכולות לשמש כבופר לבורון שמקורו מאפר הפחם גם בשעורי אפר פחם גבוהים מ- 50% והיא גדלה עם ה-pH עד למכסימום ב-pH 9.3.

כמות הבורון שמוצתה מהאפר המרחף (3.5 גרם) בנוכחות קרקע לא הושפעה כמעט מיחסי האפר-קרקע והערך הממוצע הוא 560.7 מיקרוגרם ל- 3.5 גרם אפר פחם. כמות הבורון שמוצתה היתה בסביבות 85% מכלל הבורון בר המיצוי באפר (טבלה 14). כמות הבורון שמוצתה מאפר הפחם בנוכחות קרקע ורטיסול היתה גבוהה יותר מהממוצע אך במעט ( 87% ) מכלל הבורון בר המיצוי שבאפר. נתונים אלה מעידים על כך שרב הבורון באפר הפחם הניתן למיצוי בסביבה מימית בתנאים שנבחנו, ממוצה בנוכחות קרקע.



## השפעת תחמוצות

הרחקת תחמוצות הברזל והאלומיניום משארית הקרקע (חרסית+חול+סילט) הגדילה את מידת הספיחה של הבורון על שארית הקרקע בכל יחסי תערובת אפר-קרקע בשתי הקרקעות בהשוואה לשארית קרקע הכוללת גם את רכיב התחמוצות. ההפרש בין כמות הבורון הנספח לשארית הקרקע המכילה תחמוצות+חרסית לבין חרסית הינו כמות הבורון הספוח המושפע מתחמוצות אלה. תחמוצות הברזל בקרקע חמרה מהווה את עיקר התחמוצות ואילו תחמוצות אלומיניום הן השולטות בקרקע ורטיסול. השוני בין שני סוגי התחמוצות בא לידי ביטוי בעיקר בצורה המורפולוגית של התחמוצות וההשלכות שלה על יכולת הספיחה וקיבולה. תחמוצות האלומיניום הינן תחמוצות בעלות מבנה פלנרי אשר שטח הפנים הפוטנציאלי לספיחה בה גדול. תחמוצות הברזל לעומתן, הן בעלות מבנה כדורי. מבנה זה מקטין את שטח הפנים הפעיל לספיחת בורון ליחידת משקל של תחמוצת. בנוסף לכך, האינטראקציה בין חרסית מונטמורילוניט לתחמוצות אלומיניום גדולה וחזקה יותר מזו של תחמוצות ברזל (Keren and Singer, 1988). לפיכך, כמות האתרים הפנויים על החרסית לספיחת בורון בנוכחות תחמוצות בחמרה קטנה מכמות האתרים הפנויים לאחר הרחקתן (טבלה 15).

עליה ב- B ספוח לחרסית בהעדר תחמוצות %**	משקל תחמוצות* בקרקע גר'	יחס לכלל המוצקים קרקע	
48.5	0.049	50	ורטיסול
18	0.098	67	
31	0.196	80	
16	0.076	67	חמרה
24	0.15	80	

\*תחמוצות = תחמוצות ברזל ואלומיניום

$$\left( \frac{\bar{B}_{\text{ads on (caly+oxids)}} - \bar{B}_{\text{ads on clay}}}{\bar{B}_{\text{ads on caly}}} \right) \times 100 \quad **$$

טבלה 15 : השפעת התחמוצות על ספיחת בורון לקרקע.

מכאן שנוכחות תחמוצות ברזל על ספיחת בורון בתערובת חרסית-תחמוצות הקטינה את ריכוז הבורון הספוח בנוכחות תחמוצות אלה. לתכולת תחמוצות הברזל והאלומיניום בתחום שבין 1.1 ל-1.5% היתה השפעה זניחה על ספיחת הבורון. מנגנון ספיחת בורון לתחמוצות ברזל

ואלומיניום הוא חילוף ליגנדים עם קבוצות הידרוקסיליות הקשורות לאלומיניום ולברזל ( Keren and Gast, 1981; Goldberg et al., 1993). תחמוצות אלה עוברות אינטראקציה עם חרסית וגורמות לירידה בקיבול הקטיונים החליפיים של החרסית ( Keren 1980; Keren et al. 1977 ). מאחר שבורון נספח גם על תחמוצות אלומיניום וברזל ואפיניות שלהן לבורון גדולה מזו של החרסית (Keren and Bingham, 1985), אזי אי הפחיתה בכמות הבורון הספוח לאחר הרחקתן מהקרקע מעידה שבתכולות תחמוצות בתחום שנבדק ריכוז האתרים שפחת עם הרחקת התחמוצות היה קרוב לזה שגדל על פני החרסית שנחשפה עם הרחקתם.

### סיכום

חרסית הינה הרכיב העיקרי המספח  $Se$  ו-  $V$  ובורון בקרקעות הנבחנות. מכאן, שבידיעת תכולת החרסית ניתן להעריך את כמות הסלניום והונדיום הנספחים על הקרקע בשכבה בה מעורבב אפר הפחם המרחף בידיעת כמות האפר המעורבבת. המשואות לחישוב הריכוז הספוח של הסלניום והונדיום ( $mg\ kg^{-1}$ ) בקרקע כתלות בתכולת החרסית בתרחיף (%) מובאות להלן בהתאמה:

$$[7] Q_{se} = 13.898 * X^{-0.794}$$

$$[8] Q_v = 79.875 * X^{-0.74}$$

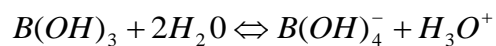
לצורך החישוב יש לדעת את תכולת הרטיבות בקרקע. מידיעת מקדמי הספיחה של הקרקע לבורון, הלוקחים בחשבון את כל מרכיבי הקרקע, מידיעת כמות ההבורון המירבית הניתנת למיצוי מימי מאפר הפחם המעורבב בשכבת קרקע נתונה ותכולת רטיבות הקרקע, ניתן להעריך את כמות הבורון הנספחת בקרקע בשכבה בה מעורבב אפר הפחם על פי המשואה הבאה:

$$Q_B = T \left\{ 1 + \frac{PR}{F(Q_T - Q_B)} [1 + K_{OH}(OH)] \right\}^{-1} \quad [7]$$

כאשר

$$P = 1 + K_h * 10^{14} * (OH) \quad [8]$$

כאשר  $K_h$  הוא קבוע ההידרוליזה של הראקציה



$$F = K_{HB} + K_B(P - 1) \quad [9]$$

ו-  $R$  הוא תכולת רטיבות ( Liter/g of soil ).

יתר הפרמטרים מוגדרים במשוואה [5] (עמוד 33).

## מקורות

1. Adriano, D.C., A.L. Page, A.A. Elseewi, A.C. Chang and I. Straughan, 1980. Utilization of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review. *J. Environ. Qual.*, 9:333-344.
2. Bar-Yosef, B and D. Meek, 1987. Selenium sorption by kaolinite and montmorillonite. *Soil Sci* 144(1):11-19.
3. Blackmore, D.P.T., J. Ellis, and P.J. Riley, 1996. Treatment of a vanadium-containing effluent by adsorption/coprecipitation with iron oxyhydroxide. *Wat. Res* 30(10):2512-2516.
4. Bower, C.A. and Walicox, L.V. 1965. Soluble salts. pp. 945-947 In: Black, C.A and Evans, D.D (ed) *Methods of soil analysis. part 2 Chemical and microbiological properties.* Ame. Soc. Agronomy, Madison, Wisconsin, USA.
5. Carlson, C.L. and D.C. Adriano, 1993. Environmental impacts of coal combustion residues. *J. Environ. Qual.*, 22:227-247.
6. Chang, A.C., L.J. Lund, A.L. Page, and J.E. Warneke, 1977. Physical properties of fly ash-amended soils. *J. Environ. Qual.*, 6(3):267-270
7. Dhillon, K.S and S.K Dhillon. 1999. Adsorption-desorption reaction of selenium in some soils of India. *Geoderma* 93:19-31
8. Dhillon, S.K and K.S Dhillon. 2000. Selenium adsorption in soils as influenced by different anions. *Plant Nutr. Soil Sci* 163:577-582
9. Dodus, M.J. and Warren, C.J. 1984. Weathering processes in relation to leachate properties of alkaline fly ash. *J. Environ. Qual.* 13:530-538.
10. Egemen E and C. Yurteri. 1996. Regulatory leaching tests for fly ash. A case study. *Wast. Management. Res* 14:43-50.
11. El-Mogazi, D., D.J. Lisk and L.H. Weinstein, 1988. A review of physical, chemical and biological properties of fly ash and effects on agricultural ecosystems. *Sci. Total. Environ.*, 74:1-37.

12. Elseewi, A.A., A.L. Page and S.R. Grimm, 1980. Chemical characterization of fly ash aqueous systems. *J. Environ. Qual.*, 9(3):424-428.
13. Foner, H.A., T.L. Robl, J.C. Hower and U.M. Graham, 1999. Characterization of fly ash from Israel with reference to its possible utilization. *Fuel.*, 78:215-223.
14. Fritz, S.J., and S.D. Hall. 1988. Efficacy of various sorbic media in attenuation of selenium. *J. Environ. Qual.* 17(3):480-484
15. Fulekar, H., and J.M. DAVE. 1991. Release and behavior of Cr, Mn, Ni, and Pb, in a fly ash/soil/water environment: Column experiment. *Inter. J. Environ. Studies.* 38: 281-296.
16. Ghodrati M., J.T. Sime, B.L. Vasilas, and S.E. Hendricks, 1995. Enhancing the benefits of fly ash as a soil amendment by pre-leaching. *Soil. Sci.*, 159(4):244-252.
17. Goldberg, S., and R.A. Glaubig. 1988. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-selenium. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:954-958.
18. Goldberg, S., and R.A. Glaubig. 1996. Molybdenum Adsorption on Oxides, Clay Minerals, and Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60:425-432.
19. Gutierrez, B., C. Pazos and J. Coca, 1993. Characterization and leaching of coal fly ash. *Waste Management. Res.*, 11:279-286.
20. *Health Perspect.* 33:227-247.
21. Hingston F.J., A.M. Posner and J.P. Quirk, 1968. Anion adsorption by goethite. And gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil. Sci.* 23:177-192
22. Hingston F.J., R.J. Atkinson, A.M. Posner and J.P. Quirk, 1968. Specific adsorption of anions on goethite.
23. Hollis, J.F., R. Keren and M. Gal. 1988. Boron release and sorption by fly ash as affected by pH and particle size. *J. Environ. Qual.* 17:181-184

24. Hobbs, M.Y., E.J. Reardon, 1999. Effect of pH on boron coprecipitation by calcite: Further evidence for nonequilibrium partitioning of trace elements. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63, 1013-1021.
25. Iyer, R.S and J.A. Scott, 2001. Power station fly ash- a review of value-added utilization outside of the construction industry. *Resour Conser Recycl.*, 31:217-228
26. Jackson M.L. 1956. Soil chemical analysis-advanced course. Department of soil science, Univ. of Wisconsin, Madison.
27. Kalra, N., M.C. Jain, H.C. Joshi, R. Choudhary, R.C. Harit, B. K. Vatsa, S.K. Sharma and V. Kumar, 1998. Flyash as a soil conditioner and fertilizer. *Bioresource Technol.* 64;163-167.
28. Kalra, N., R.C. Harit and B. K. Sharma, 2000. Effect of flyash incorporation on soil properties of texturally variant soils. *Bioresource Technol.* 75;91-93.
29. **Keren, R.**, R.G. Gast, and R.I. Barnhisel. 1977. Ion exchange reactions in non-dried chambers of montmorillonite hydroxyl-Al complexes. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 41:34-39.
- 30.
- Keren, R.** 1979. The effect of hydroxy-aluminum precipitation on the exchange properties of montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 27:303-304. .
- 31.
- Keren R., and U. Mezuman. 1981. Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation. *Clay and Clay Minerals* 29:198-204 4.
32. Keren R., and R. G. Gast. 1983. pH-Dependent boron adsorption by montmorillonite hydroxy-aluminum complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*

33. Keren, R. 1979. The effect of hydroxy-aluminum precipitation on the exchange properties of montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 27:303-304.
34. Keren, R. 1980. The effect of rate of titration pH and drying process on CEC reduction and particle size distribution of montmorillonite hydroxy-Al complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44:1209-1212.
35. Keren, R., R.G. Gast and R.I. Barnhisel. 1977. Ion exchange reaction in non-dried chambers of montmorillonite hydroxy-Al complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41:34-39
36. Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibrium in soils.* Wiley. Interscience, New York.
37. Manz, O.E., 1999. Coal fly ash: a retrospective and future look. *Fuel.*, 78:133-136
38. Mattigod, S.V., D. Rai, L.E. Eary, and C.C. Ainworth. 1990. Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residurs: I. Review of the minor elements. *J. Environ. Qual.* 19:202-214.
39. McBride, 1994. Chemosorption and precipitation of inorganic ions. In: *Environmental chemistry of soils.* Oxford univ press. N.Y.
40. Mehra, O.P., and M.L.Jackson. 1969. Iron oxide removal from soil and clays by a aithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7:317-327.
41. Mikkonen, A and J Tummavuori, 1993. Retention of vanadium(V), molybdenum(VI) and tungsten(VI) by kaolin. *Act Agric. Scand. B. Soil and Plant Sci* 43:11-15.
42. Mikkonen, A., and J. Tummavuori, 1994. Retention of vanadium (V) by three finish mineral soils. *Eur. J. Soi. Sci.*45;361-368.
43. Mohapatra, M and R. Rao, 2001. Some aspects of characterisation, utilisation and environmental effects of fly ash. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*,76:9-26

44. Nathan, Y.,M. Dvorachek, I. Pelly and U. Mimran, 1999. Characterization of coal fly ash from Israel. *Fuel*,87:205-213.
45. Neal, R.H.and G. Sposito. 1989.Selenate adsorption on alluvial soils. *Soil Sci Soc. Am. J.* 53:70-74
46. Page, A.L., A.A, Wlseewi, and I.R. Straughan. 1979. Physical and chemical properties of fly ash from coal-fired power plants with reference to environmental impacts. *Residue Rev.* 71:83-120.
47. Parfitt, R.L, 1978. Anion adsorption by soils and soil material. *Adv. Agron.* 30;1-50
48. Parida K.M.,B. Gorai, N.N. Das, and S.B. Rao, 1997. Studies on ferric oxide hydroxides: III. Adsorption of selenite (SeO<sub>3</sub>-2) on different forms of iron oxyhydroxides. *J.Colloid, Interface Sci* 185;355-362
49. Rhoades, J. D. 1982. Cation exchange capacity. pp. 149-157. In: *Methods of soil Analysis Part 2. Chemical and Microbiological Properties.* 2<sup>nd</sup> Ed., AL Page, RH Miller, and DR Keeney, eds.Am Soc. Agron., Madison, Wisc.
50. Sharma, S., M.H. Fulekar, and C.P. Jayalakshmi, 1989. Fly ash dynamics in soil-water systems. *Critical .Rew. Environ. Control.*,19(3):251-275
51. Sims, J.T.,B.L. Vasilas, and M. Ghodrati, 1995. Evaluation of fly ash as a soil amendment for the atlantic costal plain: soil chemical properties and crop growth. *Water, Air and Soil Pullution.*, 81:363-372
52. Singh, M., N. Singh and P.S Relan. 1981. Adsorption and desorption of selenite and selenate selenium on different soil. *Soil Sci* 132(2):134-141
53. Sposito, G., J.C.M De Wit and R.H Neal. 1988. Selenite adsorption on Alluvial soils:III. Chemical modeling. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:947-950
54. Stipp, S.L. ,M.F. Hochella Jr., G.A. Parks., J.O. Lecki, 1992. Cd<sup>2+</sup> uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-

- solution: interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED and AES). *Geochim.Cosmochim.Acta.* 56,1941-1954.
55. Stumm, W., and J.J. Morgan, 1970. *Aquatic chemistry.* Wily. interscience. New-York.
56. Swapan, K.,D. Mallick, S.N. Dutta and C.K. Swades, 1998. Studies on the phas mineralogy and leaching characteristics of coal fly ash. *Water Air Soil Pollut*, 107:251-275.
57. Taylor, R.M., and Giles. J.B. 1970. The Association of vanadium and molybdenum with iron oxides in soils. *J.Soil Sci.* 21:203-215.
58. Van Der Hoek E.E., and R.N.J. Comans. 1996. Modeling Arsenic and Selenium leaching from acidic fly ash by sorption on iron(Hydr)oxide in the fly ash matrix. *Environ. Sci. Technol.* 30:517-523.
59. Van Hook, R.I. 1979. Potential health and environmental affects of trace elements and radionuclides from increaced coal utilization. *Environ. Health Perspect.* 33:227-247.
60. Wolf, D.C., T.H. Dao.,H.D. Scott and T.L. Lavy. 1989. Influence of sterilization methods on selected soil microbiological, physical, and chemical properties. *J. Environ. Qual.* 18:39-44
61. מירמן, א' 1995. דו"ח דיגום אפר פחם מרחף, מינהלת אפר פחם, ישראל
62. מצגר. א 2000. שימושים לאפר פחם בישראל. חברת החשמל.
63. רשף. ג. 1998. השפעת אפר פחם מרחף על זיהום קרקע ומקורות מים ביסודות קורט. עבודת גמר לקבלת תואר מוסמך. אוניברסיטה העיברית, ירושלים.