



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

“Γεωχημικός χαρακτηρισμός εδάφους ρυπασμένο με εξασθενές  
χρώμιο και διερεύνηση της προσροφητικής του ικανότητας  
σε εξασθενές χρώμιο”

Διπλωματική Εργασία

**Παναγόπουλος Δημήτριος**

Επιβλέπων: Γεώργιος Π. Καρατζάς

Καθηγητής, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης

**Χανιά, 2017**

“Γεωχημικός χαρακτηρισμός εδάφους ρυπασμένο με εξασθενές χρώμιο και  
διερεύνηση της προσροφητικής του ικανότητας  
σε εξασθενές χρώμιο”

**Παναγόπουλος Δημήτριος**

Εξεταστική Επιτροπή:

---

Επιβλέπων Καθηγητής:

**Καρατζάς Γεώργιος Π.**

*Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης*

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής:

**Δερματάς Δημήτριος**

*Αναπληρωτής Καθηγητής Σχολής Πολιτικών Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου*

**Νικολαΐδης Νικόλαος**

*Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης*

Ημερομηνία Εξέτασης: 14/09/2017

## Ευχαριστίες

Για την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους ανθρώπους, οι οποίοι συνέβαλαν σημαντικά και με διάφορους τρόπους στην εκπόνησή της.

Ως εκ τούτου θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δ. Δερματά, για την ανάθεση αυτής της εργασίας και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Η βοήθειά του ήταν πολύτιμη και το συνεχές ενδιαφέρον που επέδειξε, με ενθάρρυνε να συνεχίσω με σταθερούς ρυθμούς, ενώ οι επισημάνσεις και οι διορθώσεις του ήταν καθοριστικές για την διαμόρφωση της παρούσας έρευνας.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Γεώργιο Καρατζά για την πολύτιμη βοήθεια και υποστήριξη του στην ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας καθώς και σε όλα τα στάδια της ολοκλήρωσης της.

Επίσης, ιδιαιτέρως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Θανάση Μπούρα, του Ε.Μ.Π. για τη συστηματική καθοδήγησή του. Το συνεχές ενδιαφέρον και η άψογη συνεργασία που είχαμε με βοήθησαν να ξεπεράσω οποιαδήποτε δυσκολία, με την οποία ήρθα αντιμέτωπος. Ήταν πάντα δίπλα μου για την επίλυση όλων των αποριών και ο ρόλος του ήταν καθοριστικός στην εξέλιξη αυτής της εργασίας.

Ένα ευχαριστώ σε όλους τους ερευνητές του εργαστηρίου της Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για την άψογη συνεργασία και το χρόνο που πρόθυμα μου αφιέρωσαν, καθώς και για τη διάθεση του απαραίτητου χώρου για την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τους γονείς μου Μαίρη και Μαρίνο για την συνεχή τους ενθάρρυνση, υποστήριξη υλική αλλά κυρίως ηθική καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου αλλά και τους φίλους μου, που χάρη σε αυτούς, πέρασα τα ωραιότερα φοιτητικά χρόνια.

Παναγόπουλος Δημήτρης

Αθήνα

Σεπτέμβριος 2017

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες .....	iii
Ευρετήριο Πινάκων.....	vi
Ευρετήριο Διαγραμμάτων.....	vii
Ευρετήριο Εικόνων .....	ix
Περίληψη.....	x
Abstract.....	xi
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	1
2.1. Γενικά στοιχεία χρωμίου .....	1
2.1.1. Ιδιότητες του χρωμίου .....	1
2.1.2.Μορφές του χρωμίου στο περιβάλλον .....	1
2.1.3 Ανθρωπογενείς πηγές εξασθενούς χρωμίου .....	3
2.1.4.Τοξικότητα εξασθενούς χρωμίου .....	4
2.2. Διεργασίες που επηρεάζουν τη μεταφορά του Cr(VI).....	5
2.2.1. Διαλυτότητα-Καθίζηση .....	5
2.2.2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις .....	5
2.2.2.1. Δισθενής Σίδηρος [Διαλυμένος Fe(II) και Μέταλλα που περιέχουν Fe(II)]	7
2.2.2.2. Σουλφίδια.....	8
2.2.2.3. Οργανική Ύλη .....	8
2.2.2.4. Υπεροξειδίο του Υδρογόνου ( H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	9
2.2.3 Προσρόφηση.....	9
2.2.3.1. Ορισμός και γενικά στοιχεία .....	9
2.2.3.2. Ισόθερμες Προσρόφησης .....	11
2.2.3.3. Προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε έδαφος .....	16
2.3. CaseStudy -Asopos.....	18
2.3.1. Γεωγραφική Θέση – Ιστορική Αναδρομή.....	19

2.3.2. Καταγραφή παρουσίας εξασθενούς χρωμίου στους υδατική λεκάνη του Ασωπού .....	20
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	24
3.1. Επεξεργασία δείγματος γεώτρησης .....	24
3.2. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του εδάφους .....	25
3.3. Μέτρηση pH .....	25
3.4. Ορυκτολογική και στοιχειακή ανάλυση .....	25
3.5. Προσδιορισμός Ολικού Άνθρακα .....	26
3.6. Προσδιορισμός Οργανικού Άνθρακα .....	26
3.7. Προσδιορισμός σύστασης εδάφους .....	26
3.8. Προσδιορισμός Άμορφων Οξειδίων Σιδήρου .....	28
3.9. Προσδιορισμός αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στα στερεά δείγματα .....	28
3.10. Batch πειράματα για την διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας του εξεταζόμενου εδάφους σε εξασθενές χρώμιο .....	29
3.10.1. Επίδραση του pH .....	29
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	32
4.1. Γεωχημικός Χαρακτηρισμός του Εδάφους .....	32
4.1.1. Κοκκομετρική ανάλυση και κατασκευή καμπυλών κοκκομετρίας .....	32
4.1.2. Μέθοδος Βουγιούκου .....	36
4.1.3. Μέτρηση Ολικού και Οργανικού Άνθρακα .....	37
4.1.4. Μέτρηση pH εδάφους .....	38
4.1.5. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας (Μέθοδος BET) .....	38
4.1.6. Δυναμικό Εξουδετέρωσης (NP) .....	38
4.1.8. X-Ray Fluorescence .....	39
4.1.9. X-Ray Diffraction .....	59
4.2. Προσρόφηση Cr(VI) στις γεωτρήσεις GY5, GY4, GY3inj .....	60
4.2.1. Προσρόφηση Cr(VI) στην γεώτρηση GY5 .....	61
4.2.2. Προσρόφηση Cr(VI) στην γεώτρηση GY4 .....	67
4.2.3. Προσρόφηση Cr(VI) στην γεώτρηση GY3inj .....	70
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	75

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	77
-------------------	----

## Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας4.1: Κοκκομετρική ανάλυση γεώτρησης GY3inj. ....	32
Πίνακας4.2:Κοκκομετρική ανάλυση γεώτρησης GY4. ....	34
Πίνακας4.3:Κοκκομετρική ανάλυση γεώτρησης GY5. ....	35
Πίνακας4.4: Μετρήσεις μεθόδου BouyoucosG. 1962.....	36
Πίνακας4.5: Μέτρηση Ολικού και Οργανικού Άνθρακα.....	37
Πίνακας 4.6: Τιμές pH εδάφους. ....	38
Πίνακας4.7:Δυναμικό Εξουδετέρωσης.....	39
Πίνακας 4.8: Συγκέντρωση άμορφων οξειδίων Σιδήρου. ....	39
Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα XRFγεώτρησης GY5. ....	41
Πίνακας 4.10:Αποτελέσματα XRF γεώτρησης GY4. ....	44
Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα γεώτρησης GY3inj.....	47
Πίνακας 4.12: Μετρήσεις XRFτων Mpourasetal.2017.....	57

## Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 2.1: Μορφές χρωμίου σε συνάρτηση με το pH και το Eh (Palmer and Puls 1994).....	3
Διάγραμμα 2.2: Γραφική Παράσταση ισόθερμης BET. ....	15
Διάγραμμα 2.3: Γραφική Παράσταση Ισόθερμης Langmuir. ....	16
Διάγραμμα 4.4: Κοκκομετρική Καμπύλη γεώτρησης GY3inj.....	33
Διάγραμμα 4.5: Κοκκομετρική Καμπύλη γεώτρησης GY4 .....	34
Διάγραμμα 4.6: Κοκκομετρική Καμπύλη γεώτρησης GY5. ....	35
Διάγραμμα 4.7: Τριγωνικό διάγραμμα υφής εδάφους για την γεώτρηση GY5.....	36
Διάγραμμα 4.8: Τριγωνικό διάγραμμα υφής εδάφους για την γεώτρηση GY3.....	37
Διάγραμμα 4.9: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για την γεώτρηση GY5. ....	42
Διάγραμμα 4.10: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για την γεώτρηση GY5. ....	43
Διάγραμμα 4.11: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για την γεώτρηση GY4. ....	45
Διάγραμμα 4.12: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για την γεώτρηση GY4. ....	46
Διάγραμμα 4.13: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για την γεώτρηση GY3inj. .	48
Διάγραμμα 4.14: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για την γεώτρηση GY3inj.....	49
Διάγραμμα 4.15: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για το εδαφικό κλάσμα -2mm. ....	51
Διάγραμμα 4.16: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για το εδαφικό κλάσμα -2mm .....	51
Διάγραμμα 4.17: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για το εδαφικό κλάσμα 0,5<d<2(mm).....	52
Διάγραμμα 4.18: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για το εδαφικό κλάσμα 0,5<d<2(mm). ...	52
Διάγραμμα 4.19: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για το εδαφικό κλάσμα 0,25<d<0,5(mm).....	53
Διάγραμμα 4.20: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για το εδαφικό κλάσμα 0,25<d<0,5(mm). ....	53
Διάγραμμα 4.21: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για το εδαφικό κλάσμα 0,075<d<0,25(mm).....	54
Διάγραμμα 4.22: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για το εδαφικό κλάσμα 0,075<d<0,25(mm).....	54

Διάγραμμα 4.23:Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για το εδαφικό κλάσμα d<0,075(mm).....	55
Διάγραμμα 4.24:Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Feγια το εδαφικό κλάσμα d<0,075(mm).....	55
Διάγραμμα 4.25: Συγκεντρώσεις Cr(tot) ανά εδαφικό κλάσμα - Σύγκριση με μελέτη Mpourasetal.2017. ....	58
Διάγραμμα 4.26: Αποτελέσματα μέτρησης XRDγια την γεώτρηση GY5. ....	59
Διάγραμμα 4.27: Αποτέλεσμα XRDγεώτρησης GY3inj. ....	60
Διάγραμμα 4.28: Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα -2(mm). ....	61
Διάγραμμα 4.29:Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα 0,5<d<2(mm). ....	62
Διάγραμμα 4.30:Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα 0,25<d<0,5(mm)...	62
Διάγραμμα 4.31:Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα 0,075<d<0,25(mm)	63
Διάγραμμα 4.32:Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα d<0,075(mm). ....	63
Διάγραμμα 4.33:Προσρόφηση Cr(VI) (5ppm) στο εδαφικό κλάσμα -2(mm). ....	64
Διάγραμμα 4.34:Προσρόφηση Cr(VI) (5ppm) στο εδαφικό κλάσμα 0,5<d<2(mm). ....	65
Διάγραμμα 4.35:Προσρόφηση Cr(VI) (5ppm) στο εδαφικό κλάσμα 0,25<d<0,5(mm)...	65
Διάγραμμα 4.36:Προσρόφηση Cr(VI) (5ppm) στο εδαφικό κλάσμα 0,075<d<0,25(mm). .....	66
Διάγραμμα 4.37:Προσρόφηση Cr(VI) (5ppm) στο εδαφικό κλάσμα d<0,075(mm). ....	66
Διάγραμμα 4.38:Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα -2(mm). ....	67
Διάγραμμα 4.39:Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα 0,5<d<2(mm). ....	68
Διάγραμμα 4.40:Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα 0,25<d<0,5(mm)...	68
Διάγραμμα 4.41:Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα0,075<d<0,25(mm).	69
Διάγραμμα 4.42:Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα d<0,075(mm). ....	69
Διάγραμμα 4.43:Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα -2(mm). ....	70
Διάγραμμα 4.44:Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα 0,5<d<2(mm). ....	71
Διάγραμμα 4.45:Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα 0,25<d<0,5(mm)...	71
Διάγραμμα 4.46:Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα 0,075<d<0,25(mm). .....	72
Διάγραμμα 4.47:Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα d<0,075(mm). ....	72



## Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 2.1:Χρωμίτης .....	2
Εικόνα 2.2:Κροκοϊτης .....	2
Εικόνα 2.3:Ισόθερμες Προσρόφησης. ....	11
Εικόνα 2.4: Ασωπός Ποταμός (Πηγή googlemaps.com) .....	19
Εικόνα 2.5: Συγκεντρώσεις Cr(tot) στον Ευρωπαϊκό χώρο.....	21
Εικόνα 2.6:Συγκεντρώσεις Cr(tot) στον Ελλαδικό χώρο .....	22
Εικόνα 3.7:Γεωλογικά καρότα, δειγματοληψία Οиноφύτων. ....	24
Εικόνα 3.8: Επιτραπέζιος Αναδευτήρας .....	30
Εικόνα 3.9:Φωτογραφία κατά την εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας. Μετα την προσθήκη του 1,5-diphenylcarbazideτα δείγματα αποκτούν αυτό το βιολετί χρώμα. .....	30
Εικόνα 3.10: Φασματοφωτόμετρο HACHDR/2800.....	31

## Περίληψη

Στο γεωπεριβάλλον, σε μεγαλύτερες ή μικρότερες συγκεντρώσεις, εντοπίζονται ενώσεις χρωμίου. Το χρώμιο, εκτός από την γηγενή του ύπαρξη, χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές δραστηριότητες. Αφενός, η παρουσία του οφείλεται σε γεωλογικούς σχηματισμούς όπως υπερβασικά πετρώματα και οφιολιθικά εδάφη. Παρόλα αυτά η ανθρώπινη δραστηριότητα συμβάλλει στην συσσώρευση χρωμικών ενώσεων στους υδροφορείς λόγω ανεξέλεγκτης απόρριψης αποβλήτων. Οι κυριότερες μορφές εμφάνισης του χρωμίου στο περιβάλλον, βάσει της οξειδωτικής του κατάστασης, είναι δύο. Η τρισθενής και η εξασθενής. Το τρισθενές χρώμιο Cr(III), είναι αναγκαίο για τον ανθρώπινο οργανισμό καθώς ενισχύει την μεταβολική διαδικασία ενώ το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) αποτελεί μεγάλη απειλή, όταν βρίσκεται σε μεγαλύτερες, από την επιτρεπτή, συγκεντρώσεις αφού ελλοχεύει τον κίνδυνο, δερματικών παθήσεων, καρκίνων, αναπαραγωγικών προβλημάτων και άλλων.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, διερευνήθηκε η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε έδαφος από τρεις γεωτρήσεις από την περιοχή του Ασωπού, όπου έχουν ήδη εντοπιστεί μεγάλες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο υπόγειο νερό. Ταυτόχρονα, πραγματοποιήθηκε και ο γεωχημικός χαρακτηρισμός του εδάφους το οποίο μελετήθηκε ως προς την προσροφητική του ικανότητα, προκειμένου να διαπιστωθούν ορυκτολογικές, χημικές και άλλες παράμετροι που θα μπορούσαν να λειτουργούν βοηθητικά ή ανασταλτικά στην παραπάνω διαδικασία.

Για την διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας του εν λόγω εδάφους, πραγματοποιήθηκαν batch πειράματα, και εξετάστηκε η επίδραση του pH στην προσρόφηση με συγκέντρωση 1 ppm και 5 ppm αλλά και την διαφοροποίηση της καμπύλης προσρόφησης σε συνάρτηση με την κοκκομετρία. Για τον λόγο αυτό, επιλέχθηκαν πέντε διαφορετικές κοκκομετρίες και πραγματοποιήθηκαν εκ νέου τα ίδια batch πειράματα για τις ίδιες συγκεντρώσεις. Ταυτόχρονα, συνεκτιμήθηκε η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην κάθε πιλοτική γεώτρηση.

Διαπιστώθηκε λοιπόν, πως η μεταβολή του pH, έχει μεγάλη επίδραση στη προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου και πιο συγκεκριμένα, για ένα εύρος pH από 4 έως 8, παρατηρήθηκε πως όσο αυξάνεται το pH, μειώνεται η προσρόφηση. Επίσης, η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) βρέθηκε να επιδρά σημαντικά στην προσροφόμενη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Από τις τρεις πιλοτικές γεωτρήσεις, οι δύο ήταν ιδιαίτερα ρυπασμένες, με συγκεντρώσεις Cr(VI) 600-900 ppb ενώ η τρίτη δεν ήταν ρυπασμένη. Στην τελευταία λοιπόν, λόγω του ότι ήταν ακόρεστη ως προς το Cr(VI), μετρήθηκαν απομακρύνσεις έως και 40% υψηλότερες σε σχέση με τις άλλες δύο. Τέλος, συνεκτιμήθηκαν τα δεδομένα από τον γεωχημικό χαρακτηρισμό, σε συνάρτηση με τις καμπύλες προσρόφησης για τις δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αλλά και τις διαφορετικές κοκκομετρίες προκειμένου να προσδιοριστούν ποιο είναι το κοκκομετρικό κλάσμα που ελέγχει την προσροφητική διεργασία αλλά και αν υπάρχουν συγκεκριμένα

χημικά στοιχεία που πιθανώς επηρεάζουν τη προσρόφηση. Τα άμορφα οξείδια του σιδήρου και ο αυξημένος οργανικός άνθρακας, επηρεάζουν την διαδικασία, αφενώς μεν γιατί η χαμηλή συγκέντρωση των πρώτων μειώνει την προσροφητική ικανότητα των εδαφών ενώ η αυξημένη συγκέντρωση οργανικού άνθρακα, εντείνει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές

## **Abstract**

In the geo-environment, at greater or lesser concentrations, chromium compounds are detected. Chromium, in addition to its indigenous existence, is widely used in industrial activities. On the one hand, its presence is due to geological formations such as hyper basic rocks and ophiolitic soils. However, human activity contributes to the accumulation of chromium compounds in aquifers due to uncontrolled waste disposal. The main forms of appearance of chromium in the environment, based on its oxidative status, are two. Trivalent and Hexavalent chromium. Trivalent chromium Cr (III) is necessary for the human body as it strengthens the metabolic process whereas hexavalent Cr (VI) is a major threat when it is at greater than the permissible concentrations, as it underlies the risk of skin diseases, cancers, reproductive issues and more.

In the context of this diploma thesis, the adsorption of hexavalent chromium, in soil from three pilot drillings from the Asopos area, was studied, where large concentrations of hexavalent chromium in groundwater have already been identified. At the same time, the geochemical characterization of the soil, which was studied in terms of its adsorption capacity, was carried out in order to establish mineralogical, chemical and other parameters that could function or inhibit the above process.

To investigate the adsorption capacity of the soil in question, batch experiments were carried out, and the effect of pH on adsorption was examined at a concentration of 1 ppm and 5 ppm but also on the variation of the adsorption curve in relation to the granulometry. For this reason, five different granulometries were selected and the same batch experiments were repeated for the same concentrations. At the same time, the initial concentration of hexavalent chromium in each pilot borehole was taken into account.

It has been found, therefore, that a change in pH values has a great effect on the adsorption of hexavalent chromium, and more specifically, for a pH range of 4 to 8, it has been observed that as the pH increases, adsorption decreases. Also, the initial concentration of Cr (VI) was found to significantly affect the adsorbed concentration of hexavalent chromium. Of the three pilot drillings, the two were highly polluted, with Cr (VI) concentrations of 600-900 ppb while the third was not contaminated. In the latter,

due to its unsaturation regarding the Cr (VI), removals were measured up to 40% higher than the other two.

Finally, data from the geochemical characterization were taken into account in relation to the adsorption curves for the two different initial concentrations but also the different granulometries in order to determine the granulometric fraction controlling the adsorption process but also if there are specific chemical elements likely to affect the process. Amorphous iron oxides and increased organic carbon affect the process, because the low concentration of the former reduces soil adsorption capacity, while increased organic carbon concentration intensifies the reduction of Cr(VI) to Cr(III).

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το χρώμιο, αποτελεί ένα μεταλλικό στοιχείο μεγάλης σημασίας για την βιομηχανία αφού πολλές ενώσεις του χρησιμοποιούνται στην βιομηχανική παραγωγή. Στο γεω-περιβάλλον, συναντάται σε πολλές μορφές, ανάλογα με την οξειδωτική του κατάσταση. Οι πιο σταθερές και συνήθεις είναι η τρισθενής (Cr(III)) και η εξασθενής (Cr(VI)) του μορφή. Το Cr(III), βρίσκεται σε σχετική αφθονία στην φύση, στα περισσότερα ορυκτά αλλά ταυτόχρονα είναι και αναγκαίο για την ανθρώπινη διαβίωση αφού ενισχύει τον μεταβολισμό λιπιδίων και σακχάρων. Το Cr(VI) ανιχνεύεται στο περιβάλλον κυρίως ως μεταλλευτικό απόβλητο σε συγκεντρώσεις πολύ μεγαλύτερες από τις επιτρεπτές. Η σύγχρονη βιβλιογραφία ωστόσο, συνδέει συγκεντρώσεις της τάξεως των 100-150 µg/l (μεγαλύτερες της επιτρεπτής συγκέντρωσης, δηλ. 50 µg/l World Health Organization, 1993) σε γηγενείς αιτίες, όπως π.χ. η οξείδωση του Cr(III) που βρίσκεται σε υπερβασικά πετρώματα καθώς και σε αλλουβιακές αποθέσεις προερχόμενες από διάβρωση των παραπάνω υπερβασικών πετρωμάτων. Κατά γενική ομολογία ωστόσο, μεγάλες συγκεντρώσεις Cr(VI) στο υπόγειο νερό, συνδέονται άμεσα με ανθρώπινες δραστηριότητες.

Αναφορικά με τις παραπάνω, ενώσεις χρωμίου χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην βιομηχανία και πιο συγκεκριμένα στην μεταλλουργία, όπου για παράδειγμα, επιστρώσεις ενώσεων χρωμίου, δηλ. επιχρωμιώσεις, γίνονται κυρίως σε χάλυβα με στόχο την δημιουργία κραμάτων που θα λειτουργούν προστατευτικά ενάντια σε διαβρώσεις. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιείται στην βυρσοδεψία αλλά και στην παραγωγή χρωστικών και υφάνσιμων υλών (Richard and Bourg, 1991). Η αδιάκοπη και αμετροεπής διάθεση των παραγόμενων αποβλήτων των παραπάνω διεργασιών (που περιέχουν Cr(VI)) μπορεί να προκαλέσει ρύπανση των υδροφορέων και κατά συνέπεια των υπογείων υδάτων, με άμεσες συνέπειες στην υγεία των ανθρώπων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, αποτελεί η υπόθεση 'Erin Brockovitch', όπου η εταιρία Pacific Gas Company (PG&E) χρησιμοποιούσε το Cr(VI) ως αντιδιαβρωτικό σε ψυκτικούς πύργους του σταθμού συμπίεσης του φυσικού αερίου της πόλης Hinckley στην έρημο Mojave και έκανε ανεξέλεγκτη απόθεση των αποβλήτων σε μη-στεγανοποιημένες δεξαμενές. Με αποτέλεσμα Οι κάτοικοι του Hinckley να παρουσιάσουν μια σειρά από προβλήματα υγείας, όπως, ηπατικά, καρδιακά, αναπνευστικά, αναπαραγωγικά, γυναικολογικούς καρκίνους, καρκίνους στον εγκέφαλο, στα νεφρά, στο γαστρεντερικό σύστημα, ασθένεια Hodgins, αποβολές κ.ά. Στην Ελλάδα, αντίστοιχο παράδειγμα αποτελεί η ρύπανση του υδροφορέα του Ασωπού, στην Βιομηχανική περιοχή των Οиноφύτων, με εξασθενές χρώμιο.

Η ύπαρξη λοιπόν, του Cr(VI) στο υπόγειο νερό, αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που επηρεάζουν, την ποιότητα του. Το παραπάνω, εμφανίζεται με την

μορφή ανιόντων, αναλόγως με την τιμή του pH όπου βρίσκεται. Ως επί το πλείστο, στα υπόγεια ύδατα, το εύρος του pH κυμαίνεται ανάμεσα σε 6 και 9 με αποτέλεσμα το εξασθενές χρώμιο να εμφανίζεται με την μορφή χρωμικών ανιόντων ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Μετά την απόρριψη των ενώσεων του Cr(VI) αυτό μεταφέρεται εντός του υδροφορέα, με διεργασίες όπως η προσρόφηση, η εκρόφηση και η αναγωγή (Economou-Eliopoulos, 2014).

Η προσρόφηση είναι μία διεργασία άμεσα εξαρτώμενη από την τιμή του pH καθώς ελέγχεται από την τιμή του σημείου μηδενικού φορτίου (PZC) της επιφάνειας του ορυκτού, που πρόκειται να προσροφήσει το χρώμιο. Σε  $\text{pH} < \text{PZC}$ , οι επιφάνειες φορτίζονται θετικά με αποτέλεσμα η προσρόφηση να ευνοείται με την μείωση της τιμής του pH. Για τιμές pH μεγαλύτερες από το σημείο PZC η προσρόφηση ελαχιστοποιείται λόγω των ηλεκτροστατικών απωθήσεων μεταξύ των χρωμικών ανιόντων και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας (Sposito, 1989). Η αναγωγή του Cr(VI), πραγματοποιείται με την παρουσία οργανικής ύλης και κυρίως δισθενούς σιδήρου (Fendorf, 1995).

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, έχει ως στόχο να διερευνήσει την προσροφητική ικανότητα εδάφους τριών γεωτρήσεων, από την Βιομηχανική περιοχή των Οиноφύτων, ως προς το Cr(VI). Παράλληλα, να γίνει η γεωχημική ανάλυση του εξεταζόμενου εδάφους, προκειμένου να συνυπολογισθούν παράγοντες όπως η χημική και ορυκτολογική του σύσταση, το pH, ο οργανικός άνθρακας, ή η ύπαρξη δισθενούς σιδήρου κ.α. που επηρεάζουν τις αναγωγικές και προσροφητικές ικανότητες των εδαφών.

## 2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1. Γενικά στοιχεία χρωμίου

#### 2.1.1. Ιδιότητες του χρωμίου

Το χρώμιο αποτελεί χημικό στοιχείο, το 24<sup>ο</sup> στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα με χημικό σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Υπό κανονικές συνθήκες είναι ένα σκληρό μέταλλο, άσπρο και με υψηλό σημείο τήξης (Motzeretal., 2005). Συναντάται ευρέως στο ορυκτό «χρωμίτης», από το οποίο ανακτάται με την διεργασία του εξευγενισμού. Το χρώμιο αν και γκρι χρώματος μέταλλο, οφείλει το όνομα του στην ελληνική λέξη “χρώμα”, αφού σχηματίζει έγχρωμες ενώσεις. Το χρώμιο, αποτελεί το 22<sup>ο</sup> σε αφθονία χημικό στοιχείο στον φλοιό της γης με μέση περιεκτικότητα της τάξης των 100 ppm.

Ενώσεις του χρωμίου, βρίσκονται σε αφθονία στην φύση, σε μορφές που θα αναλυθούν περαιτέρω παρακάτω, ενώ ταυτόχρονα γίνεται και χρήση τους σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, στην Βιομηχανία, την Οδοντιατρική και άλλες. Έχει τέλος, την μοναδική ιδιότητα να είναι σε μία μορφή αναγκαίο για την ανθρώπινη υγεία, ενώ σε μία άλλη, να αποτελεί μια από τις ισχυρότερες γνωστές αιτίες ασθενειών όπως ο καρκίνος του πνεύμονα.

#### 2.1.2.Μορφές του χρωμίου στο περιβάλλον

Ενώσεις του χρωμίου βρίσκονται στο γεωπεριβάλλον σε αφθονία λόγω ηφαιστειακών εκρήξεων αλλά και λόγω διαβρώσεων χρωμιούχων πετρωμάτων. Στο έδαφος αλλά και στο θαλάσσιο νερό η συγκέντρωση του χρωμίου είναι 1-300 mg/kg και 5-800 μg/λ αντίστοιχα. Είναι γνωστές, ενώσεις του χρωμίου με αριθμούς οξείδωσης από -2 έως +6, ωστόσο οι πιο συνήθεις είναι το Cr(0) στο μεταλλικό και φυσικό χρώμιο, το Cr(III) σε ενώσεις χρωμίου  $\text{Cr}^{3+}$  και το Cr(VI) σε χρωμικές και διχρωμικές ενώσεις ( $\text{CrO}_4^{2-}$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  αντίστοιχα) με τις δύο τελευταίες να είναι οι πιο σταθερές. Το τρισθενές χρώμιο Cr(III), αποτελεί σημαντικό στοιχείο για την διαβίωση του ανθρώπου, αφού συνδέεται άμεσα με τον μεταβολισμό σακχάρων και λιπιδίων, συμμετέχει δηλαδή στην διατροφική διαδικασία. Το εξασθενές χρώμιο, συναντάται κυρίως στην φύση ως παράγωγο ανθρωπίνων δραστηριοτήτων και αποτελεί μεγάλο κίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό, αφού είναι τοξικό και ιδιαίτερα καρκινογόνο. Το στοιχειακό χρώμιο εντοπίζεται στο φυσικό περιβάλλον σε σπάνιες περιπτώσεις σε κοιτάσματα όπως το Udachnaya Pipe στη Ρωσία στο οποίο παράγονται δείγματα φυσικού μεταλλικού χρωμίου καθώς και μετεωριτών και διαμαντιών. Και το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο, σχηματίζουν σταθερούς δεσμούς με το υδροξύλιο και δημιουργούν ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές ποικίλουν ανάλογα με το pH και το Eh με τις σημαντικότερες να είναι:

Για το τρισθενές :

- $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  , με εύρος pH από 3,8 έως 6,3
- $\text{Cr}(\text{OH})_3$  , με εύρος pH από 6,3 έως 11,5
- $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  , με εύρος pH από 11,5 και άνω.

Επιπρόσθετα, συναντάμε στην φύση και ορυκτά τρισθενούς χρωμίου, όπως π.χ. ο **χρωμίτης** ( $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$ )



Εικόνα 2.1: Χρωμίτης

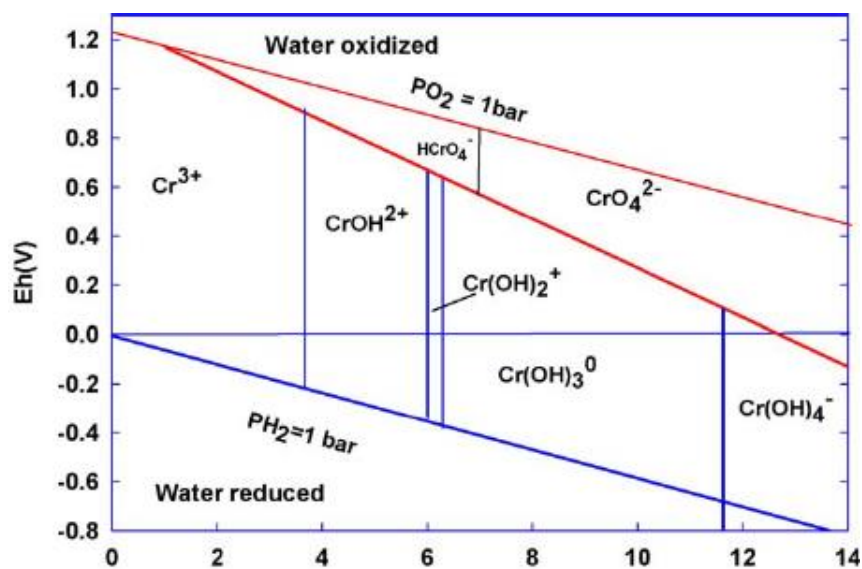
Αναφορικά με το **εξασθενές χρώμιο**, αυτό στην φύση υπάρχει ως χρωμικό ιόν  $\text{HCrO}_4^-$  που κυριαρχεί σε pH μικρότερα του 6,5 και ως διχλωρομεθάνιο  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  που εντοπίζεται στην φύση σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από το χρωμικό ιόν και σε εύρος pH από 2 έως 6. Για τιμές pH μικρότερες του 6, δηλαδή για όξινα εδάφη το  $\text{HCrO}_4^-$  κυριαρχεί. Επισημαίνεται δε, πως το διχρωμικό ιόν είναι πιο τοξικό από το χρωμικό. Σε ουδέτερα έως και αλκαλικά εδάφη το εξασθενές χρώμιο  $\text{Cr}(\text{VI})$  είναι ως επί το πλείστον διαλυτό ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) αλλά επίσης και σε μετρίως διαλυτά χρωμικά ορυκτά, όπως π.χ. ο κροκοϊτης ( $\text{PbCrO}_4$ ) ή και άλλα  $\text{CaCrO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$ . (Bartlett and Kimble, 1976; James, 1996).



Εικόνα 2.2: Κροκοϊτης

Το χρώμιο εν κατακλείδι, συναντάται σε πολλές μορφές στο γεωπεριβάλλον, αναλόγως με το pH αλλά και το Eh. Στο παρακάτω γράφημα, φαίνεται η μορφή του χρωμίου συναρτήσει των δύο παραπάνω παραγόντων. Το παρακάτω γράφημα θα αναλυθεί περαιτέρω παρακάτω.





Διάγραμμα 2.1: Μορφές χρωμίου σε συνάρτηση με το pH και το Eh (Palmer and Puls 1994)

### 2.1.3 Ανθρωπογενείς πηγές εξασθενούς χρωμίου

Το χρώμιο χρησιμοποιείται σε διάφορες βιομηχανίες, όπως η μεταλλουργία (χάλυβας, κράματα σιδήρου και μη σιδηρούχων μετάλλων), οι πυρίμαχες (χρωμίου και χρωμίου-μαγνησίτη) και η χημική βιομηχανία (χρωστικές, ηλεκτρολυτικές επιφάνειες, βυρσοδεψία κ.α.), παραγωγή χαρτοπολτού, άλεση, εξόρυξη (εξευγενισμός μεταλλευμάτων) και συντήρηση ξύλου. Η βιομηχανική χρήση του χρωμίου γενικά ξεκινά με την εξόρυξη χρωμίτη (ένα φυσικό μέταλλευμα), συνήθως ως σιδηρού χρωμίτη ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Στη συνέχεια, το μέταλλευμα είτε οξειδώνεται είτε ανάγεται κατά τη διάρκεια της βιομηχανικής επεξεργασίας. Το χρωμικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) παράγεται συνήθως με την οξείδωση του χρωμίτη. Το ανθρακικό νάτριο, το οξείδιο του ασβεστίου και το χρωμικό ασβέστιο ( $\text{CaCrO}_4$ ) παράγονται ως υποπροϊόντα. Με τη σειρά τους, διάφορες ουσίες προέρχονται από  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , συμπεριλαμβανομένων διχρωμικών ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ή  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), οξειδίου  $\text{Cr(VI)}$  δηλαδή ( $\text{CrO}_3$ ), χρωμικού οξέος ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) και άλλων οξειδίων του  $\text{Cr}$  (π.χ.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) ασβέστιο, μόλυβδο και χρωμικό ψευδάργυρο). Επίσης, ο χρωμίτης μπορεί να αναχθεί με μια ποικιλία μεθόδων που χρησιμοποιούν αλουμίνιο, πυρίτιο ή άνθρακα ως αναγωγικούς παράγοντες. Τα υλικά από την αναγωγή χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κραμάτων χρωμίου και χρωμίου στυπτηρίας.

Το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου που καταναλώνεται από τη βιομηχανία είναι για την παραγωγή μεταλλικών κραμάτων, κυρίως από ανοξειδωτούς και θερμικά ανθεκτικούς χάλυβες. Το χρώμιο ως μέρος ενός κράματος σιδήρου είναι αδιάλυτο με μηδενική κατάσταση οξείδωσης και ως εκ τούτου δεν είναι μια μορφή χρωμίου που έχει

περιβαλλοντική ανησυχία. Ωστόσο, το Cr μπορεί να οξειδωθεί και να αποπλυθεί από ανοξείδωτο χάλυβα σε υδατοδιαλυτή μορφή. Το χρώμιο από ανθρωπογενείς πηγές μπορεί να απελευθερωθεί σε εδάφη και σε κατακρημνίσματα έμμεσα με ατμοσφαιρική εναπόθεση, ωστόσο οι απελευθερώσεις είναι συχνότερες από την απόρριψη υγρών ή στερεών αποβλήτων που φέρουν Cr όπως χρωματικά υποπροϊόντα, σκωρία σιδηροχρωμίου ή χρώμιο αποβλήτων. Τέτοια απόβλητα μπορούν να περιέχουν οποιοδήποτε συνδυασμό Cr(III) ή Cr(VI) με διάφορες διαλυτότητες. Η φύση και η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών χρωμίου που απαντώνται στα λύματα μπορεί να είναι αρκετά μεταβλητές. Η παρουσία, η μορφή και η συγκέντρωση του Cr στα απορριπτόμενα απόβλητα εξαρτάται κυρίως από τις ενώσεις χρωμίου που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανική διαδικασία, από το pH και από την παρουσία άλλων οργανικών και ανόργανων αποβλήτων επεξεργασίας.

Οι χημικές ουσίες που περιέχουν Cr(VI) χρησιμοποιούνται κυρίως για επιμετάλλωση (χρησιμοποιούν  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), όπως χρωστικές κ.α. Έτσι, το Cr (VI) κυριαρχεί στα απόβλητα από τη μεταλλουργική βιομηχανία, τη βιομηχανία φινιρίσματος μετάλλων (σκληρή επιμετάλλωση Cr), την πυρίμαχη βιομηχανία και την παραγωγή ή εφαρμογή χρωστικών ουσιών (χρωματικές χρωστικές και χρωστικές αναστολής διάβρωσης). Το Cr(III) τέλος, θα απαντηθεί κυρίως στα απόβλητα των βυρσοδεψείων, των υφασμάτων (εκτύπωση) και των διακοσμητικών επιχρισμάτων. Ωστόσο, υπάρχουν εξαιρέσεις από αυτές τις γενικότητες λόγω πολλών παραγόντων. Για παράδειγμα, στα λύματα βυρσοδεψίας όπου η Cr(III) είναι η πιο αναμενόμενη μορφή, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που εμφανίζονται στην ιλύ μπορεί να αυξήσουν τη συγκέντρωση του Cr(VI). Τέτοιοι μετασχηματισμοί είναι επίσης συνήθεις στην υπόγεια επιφάνεια, όπως η οξείδωση, η αναγωγή, η προσρόφηση, η διαλυτότητα και η καθίζηση, τα οποία αναλύονται περεταίρω παρακάτω.

#### **2.1.4.Τοξικότητα εξασθενούς χρωμίου**

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) είναι ιδιαίτερα τοξικό και καρκινογόνο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Οι τρόποι με τους οποίους ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να εκτεθεί στο Cr(VI) είναι τρεις. Πιο συγκεκριμένα, οι οδοί από τους οποίους μπορεί να εισέλθει είναι μέσω i) της κατάποσης ii) της δερματικής επαφής και τέλος iii) της εισπνοής. Η κατάποση μεγάλης ποσότητας Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει πόνο στην κοιλιακή χώρα, εμετό και αιμορραγία. Έχει παρατηρηθεί ακόμη και θνησιμότητα σε συγκεντρώσεις της τάξης του 0,1 mg/g (Mertz 1974, USEPA 2008).

Για τους λόγους αυτούς, έχουν θεσπιστεί παγκόσμια αλλά και εγχώρια νομοθετικά όρια ως προς την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό. Στην Ελλάδα και στην Ευρωπαϊκή Ένωση, το όριο είναι 50  $\mu\text{g/l}$ , ενώ στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής

είναι, 0,1 mg/l. Αναφορικά με την εισπνοή εξασθενούς χρωμίου σε μεγαλύτερες της επιτρεπόμενης συγκεντρώσεις, έχει παρατηρηθεί πως δύναται να εμφανιστούν προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα όπως βήχας, δύσπνοια ή και άσθμα ενώ μακροχρόνια έκθεση, δύναται να επιφέρει επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό αλλά και καρκίνο του πνεύμονα. Το επιτρεπόμενο όριο συγκέντρωσης Cr(VI) στον αέρα είναι 0,0001 mg/m<sup>3</sup>. Τέλος, έχουν εμφανιστεί κρούσματα δερματίτιδας και δερματικών ελκών, μετά από δερματική επαφή με το εξασθενές χρώμιο.

## **2.2. Διεργασίες που επηρεάζουν τη μεταφορά του Cr(VI)**

Το εξασθενές χρώμιο στο έδαφος μεταφέρεται με την επίδραση συγκεκριμένων διεργασιών. Τέτοιες είναι η διαλυτότητα του χρωμίου και η καθίζηση του, οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που επηρεάζουν την κινητικότητα του και τέλος διεργασίες προσρόφησης και εκρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από τα διάφορα συστατικά του εδάφους όπως ελεύθερος σίδηρος και οξειδία του Μαγγανίου. Οι δύο παραπάνω διεργασίες μπορούν να συμβούν μεμονωμένα ή και ταυτόχρονα και σε αυτό το γεγονός έγκειται η δυσκολία να προσδιοριστεί ποια από τις δύο είναι αυτή που τελικά αποσβένει το εξασθενές χρώμιο (Bartlett, 1991)

### **2.2.1. Διαλυτότητα-Καθίζηση**

Η διαλυτότητα του χρωμίου είναι μία διεργασία που επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την χημεία του νερού (pH νερού, ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων, παράγοντες συμπλοκοποίησης) και την ύπαρξη φυσικών στερεών που μπορούν να λειτουργήσουν ως προσροφητές (Richard και Bourg, 1991).

Παρατηρείται λοιπόν ότι σε ουδέτερο προς αλκαλικό περιβάλλον οι στερεές ενώσεις του χρωμίου καθιζάνουν άμεσα, με αποτέλεσμα η διαλυτότητα του τρισθενούς χρωμίου να διατηρείται σε αρκετά χαμηλά επίπεδα. Σε ουδέτερο προς ελαφρώς όξινο περιβάλλον το τρισθενές χρώμιο απομακρύνεται με τη διαδικασία της προσρόφησης από τη διαλυτή φάση, ενώ σε έντονα όξινο περιβάλλον (pH<5) η διαλυτότητα του τρισθενούς χρωμίου κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα (ακόμη και μεγαλύτερη από 0,003 mg/m<sup>3</sup>) κι έτσι η κινητικότητά του αυξάνεται. Η κινητικότητα του εξασθενούς χρωμίου τώρα, ελέγχεται κυρίως από την αναγωγή του σε τρισθενές και από την προσρόφηση του.

### **2.2.2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις**

Οι αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής μπορούν να μετατρέψουν το Cr (III) στο Cr (VI) και αντίστροφα (Bartlett and Kimble, 1976). Αυτές οι μέθοδοι εξαρτώνται από το pH, τη

συγκέντρωση οξυγόνου, την παρουσία κατάλληλων αναγωγικών ενώσεων και των μεσολαβητών που δρουν ως καταλύτες. Οι κινητές μορφές για Cr (VI) ( $\text{HCrO}_4^-$  και  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) μπορούν να μειωθούν με διάφορους αναγωγείς όπως ο δισθενής σίδηρος Fe(II) ή το  $\text{S}^{2-}$ . Έχει θεωρηθεί ότι το Cr (VI) μπορεί να αναχθεί σε Cr (III) σε κανονικό pH εδάφους και συνθήκες οξειδοαναγωγής. Ωστόσο οι Bloomfield και Pruden (1980) ερεύνησαν παλαιότερους ισχυρισμούς ότι το Cr (VI) ανάγεται εύκολα σε Cr(III) υπό κανονικές συνθήκες εδάφους και διαπίστωσαν ότι οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν σε προηγούμενες έρευνες (Bartlett and Kimble, 1976) ήταν αναξιόπιστες επειδή τα εκχυλίσματα εδάφους πιθανόν περιείχαν οργανική ύλη ικανή να ανάγει το Cr (VI). Διαπίστωσαν ότι η αναγωγή του Cr (VI) στο έδαφος με φυσιολογικό pH δεν ήταν ιδιαίτερα ταχεία υπό αερόβιες συνθήκες. Η οργανική ύλη του εδάφους έχει αναγνωριστεί ως ο σημαντικός δότης ηλεκτρονίων (δηλ. ο κύριος αναγωγικός παράγοντας) στην αντίδραση αυτή και η αναγωγή του Cr (VI) παρουσία οργανικής ύλης προχωρά με αργό ρυθμό για κανονικά επίπεδα pH και θερμοκρασίες που βρίσκονται στο περιβάλλον (Bartlett and Kimble, 1976, James and Bartlett, 1983). Αυτός ο σχετικά αργός ρυθμός αναγωγή Cr (VI) αυξάνεται με τη μείωση του pH του εδάφους. Ελλείψει οργανικής ύλης στο έδαφος, τα ορυκτά που περιέχουν Fe(II) μειώνουν το Cr (VI), ωστόσο, οι δοκιμές έχουν δείξει ότι αυτή η αναγωγή συμβαίνει σε υπόγεια εδάφη με χαμηλό pH, μικρότερο του πέντε (5) (Early and Rai, 1991). Η αναγωγή με τον δισθενή σίδηρο Fe (II) είναι πιο ευνοϊκή υπό τις αναερόβιες συνθήκες δεδομένου ότι το οξυγόνο μπορεί να οξειδώσει το σίδηρο (II) (Fendorf and Li, 1996). Ωστόσο, οι υψηλές συγκεντρώσεις του Cr (VI) μπορούν να εξαντλήσουν γρήγορα τη διαθέσιμη μειωτική ικανότητα του εδάφους και η περίσσεια Cr (VI) μπορεί να παραμείνει επί χρόνια στα εδάφη (Baron et al. 1996).

Υπό συνθήκες που επικρατούν σε ορισμένα εδάφη, το τρισθενές Cr(III) μπορεί να οξειδωθεί στο εξασθενές Cr(VI) (Bartlett and James, 1979). Μόνο κάποια οξειδωτικά που υπάρχουν στα εδάφη και τα ιζήματα (δηλ. διαλυμένο οξυγόνο και  $\text{MnO}_2$ ) είναι ικανά να οξειδώσουν το Cr(III) στο Cr(VI). Η οξείδωση του Cr(III) με  $\text{MnO}_2$  (που χρησιμεύει ως δέκτης ηλεκτρονίων) έχει αποδειχθεί πώς εμφανίζεται στα εδάφη (Early and Rai, 1987) και αερόβια ιζήματα αλλά όχι σε αναερόβια ιζήματα. Η οξείδωση του Cr(III) με διαλυμένο οξυγόνο έχει βρεθεί να μην είναι ιδιαίτερα σημαντική σε σύγκριση με το  $\text{MnO}_2$ , το οποίο πιθανά είναι το πιο σημαντικό οξειδωτικό του Cr (III) στα εδάφη. Έτσι, εάν ένα διαλυτό Cr (III) προστεθεί σε ένα "μέσο" έδαφος, ένα μέρος του διαλυτού Cr (III) αμέσως θα οξειδωθεί με  $\text{MnO}_2$  σε Cr(VI) (Cary, 1982). Το υπόλοιπο του Cr(III) μπορεί να παραμείνει μειωμένο για μεγάλες χρονικές περιόδους. Η προστιθέμενη οργανική ύλη μπορεί επίσης να διευκολύνει την οξείδωση του Cr(III) στο Cr(VI). Αυτό έχει επιπτώσεις στις στρατηγικές αποκατάστασης. Η προσθήκη οργανικών υπολειμμάτων δυνητικά ως στρατηγική αποκατάστασης των εδαφών που έχουν υποστεί ρύπανση με Cr(VI) που περιέχουν υψηλά επίπεδα οξειδωμένου μαγγανίου μπορεί να οδηγήσει στη

διαμόρφωση ασταθών οργανικών συμπλοκών Mn(III) που όχι μόνο εμποδίζουν προσωρινά την οξειδωση του Cr (III), αλλά προάγουν επίσης την επιθυμητή αναγωγή του Cr(VI) (Bartlett and James, 1988).Κρίνεται λοιπόν σκόπιμο, να γίνει μια κατηγοριοποίηση των παραγόντων που προκαλούν τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με έμφαση στους αναγωγικούς παράγοντες, καθώς οι πληροφορίες αυτές είναι απαραίτητες για την εξαγωγή συμπερασμάτων στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Αρχικά, ο δισθενής σίδηρος Fe(II) αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές (Schroeder and Lee, 1975). Υπάρχουν πολλά μεταλλικά στοιχεία σε γεωλογικά υλικά που περιέχουν Fe (II) ικανά να ανάγουν το Cr(VI). Αυτά τα ορυκτά περιλαμβάνουν πυριτικά άλατα, οξειδία ή σουλφίδια τα οποία αναλυτικά είναι:

- Πυριτικά άλατα:Ολιβίνη, πυροξένια (augiteκαιhedenbergite), αμφιβώδη (hornblende, cummingtonite και grunerite), μύκητες (βιοτίτης, φλογοπίτης και γλαυκονίτης), χλωρίτες και άργιλοι.
- Οξειδία: Μαγνητίτης, ιλμενίτης και αιματίτης.
- Σουλφίδια: Πυρίτης, στον οποίο δραστηριοποιούνται τόσο ο σίδηρος (II) όσο και το σουλφίδιο στην αναγωγή του Cr(VI).

#### **2.2.2.1. Δισθενής Σίδηρος [Διαλυμένος Fe(II) και Μέταλλα που περιέχουν Fe(II)]**

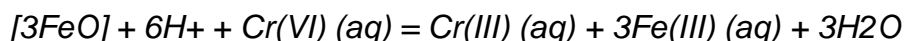
Η αναγωγή του Cr (VI) μέσω Fe(II) σε πυριτικά άλατα (π.χ. βιοτίτη σε διάλυμα και όχι στην ορυκτή επιφάνεια) αναφέρθηκε από τους Eary και Rai. (1989).

Αυτό περιγράφεται από τους Palmer και Puls (1994) ως μάλλον περίπλοκη διαδικασία. Η παρουσία  $Fe^{3+}$  αυξάνει τον ρυθμό αναγωγής και το  $Fe^{3+}$  μειώνεται στην ορυκτή επιφάνεια. Ο σίδηρος στην κρυσταλλική δομή οξειδώνεται, το  $K^+$  απελευθερώνεται στο διάλυμα και το Cr (VI) σε διάλυμα στη συνέχεια ανάγεται με το  $Fe^{2+}$ . Το  $Fe^{3+}$  που προκύπτει από αυτή την αντίδραση αναγωγής απορροφάται τότε στην επιφάνεια του βιοτίτη όπου και πάλι μειώνεται σε  $Fe^{2+}$ . Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, έχει παρατηρηθεί σε διάφορες μελέτες.

Η αναγωγή του Cr(VI) μέσω Fe(II) σε πυρίτη περιγράφεται στην εργασία του Lancy (1966), ο οποίος πρότεινε ότι ο πυρίτης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των χρησιμοποιημένων ψυκτικών υδάτων που περιέχουν Cr(VI) ως αναστολέα διάβρωσης επειδή η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου εμφανίζεται στην επιφάνεια του πυρίτη και όχι στο διάλυμα. Η παραπάνω διεργασία περιεγράφηκε ως φαινόμενο ακόμη και σε ελαφρώς αλκαλικά διαλύματα . Η δοκιμή παρτίδων που αναφέρθηκε από τους Blowes και Ptacek (1992) που αφορούν πυρίτη τόσο παρουσία

όσο και απουσία ασβεστίου, έδειξε ταχύτερη απομάκρυνση του Cr(VI) χωρίς παρουσία ασβεστίου.

Υπό συνθήκες ουδέτερων έως αλκαλικών pH, ο Fe(II) ελέγχει τη αναγωγή του Cr(VI) σε φυσικά αναερόβια συστήματα (Pettine et al.1998), ενώ σε όξινα επίπεδα pH, άλλα αναγωγικά μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικά από τον Fe(II). Η εμπλοκή του Fe (II) στη αναγωγή του Cr(VI), όπου το Fe (II) (ως FeO) προέρχεται από αιματίτη ή βιοτίτη, μπορεί να εκφραστεί ως εξής (Richard and Bourg,1991):



Η παραπάνω αντίδραση χαρακτηρίζεται ως μια γρήγορη αντίδραση υπό το πρίσμα των περιβαλλοντικών καταστάσεων, καθώς ολοκληρώνεται σε λιγότερο από 5 λεπτά (Eary and Rai,1988). Σε όξινα νερά, τα τελικά προϊόντα αυτής της αντίδρασης είναι Fe(III) και Cr(III) (Stollenwerk και Grove,1985), ενώ κάτω από ουδέτερες έως αλκαλικές συνθήκες, το Cr(OH)<sub>3</sub> είναι πιθανώς το τελικό προϊόν λόγω της πολύ χαμηλής διαλυτότητας του Fe(OH)<sub>3</sub> (Rai et al.1988). Στα υπόγεια ύδατα με pH μεγαλύτερο από 4, το Cr (III) κατακρημνίζεται με το Fe (III) σε στερεό διάλυμα με τη γενική σύνθεση Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(OH)<sub>3</sub> (Eary and Rai, 1988, Rai et al.1987). Οι Wielinga et al.2001 ανέφεραν ότι η αναγωγή του Cr(VI) μέσω Fe(II) εξαρτάται από τη μικροβιακή δραστηριότητα. Μια ποικίλη και ευρέως κατανεμημένη ομάδα βακτηρίων είναι ικανή να συζευγνύει την οξειδωση των οργανικών ενώσεων ή του H<sub>2</sub> στην αναγωγή των υδροξειδίων του σιδήρου (Lovely,1993;Coates et al.1996).

#### **2.2.2.2. Σουλφίδια**

Τα σουλφίδια μπορεί να αποτελέσουν μείζονα παράγοντα για την αναγωγή του Cr(VI) στο Cr(III). Αν και τα περισσότερα σουλφίδια δεν είναι διαλυτά, ορισμένα διαλυμένα σουλφίδια μπορεί να υπάρχουν στο περιβάλλον λόγω διεργασιών που περιλαμβάνουν την απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων, την αποσύνθεση της οργανικής ύλης και τη μείωση των θειικών αλάτων (μια κοινή διαδικασία στη βιοαποικοδόμηση των χλωριωμένων χημικών ουσιών διαλυτών). Οι εργαστηριακές μελέτες έχουν αναφέρει ότι η αναγωγή του Cr(VI) μέσω σουλφιδίων αρχικά είναι γρήγορη, επιβραδύνεται σε λίγα λεπτά, αλλά φτάνει στη συμπλήρωση μετά από μια ημέρα (SchroederandLee,1975). Οι ρυθμοί αναγωγής του Cr (VI) με H<sub>2</sub>S έχουν μελετηθεί από τους Pettine et al. (1994).

#### **2.2.2.3. Οργανική Ύλη**

Η οργανική ύλη αποτελεί ένα σημαντικό αναγωγικό παράγοντα στα εδάφη. Μεγάλη ποσότητα της οργανικής ύλης (οργανικός άνθρακας) στα εδάφη είναι παρούσα ως

χουμικά φωσφορικά αλλά και ως απλά αμινοξέα. Η αναγωγή του Cr(VI) από τα χουμικά και τα φωσφορικά οξέα του εδάφους έχει αναδειχθεί από αρκετούς ερευνητές όπως π.χ. στην μελέτη των Palmer and Puls (1994). Αυτή η αναγωγή, έχει ένα ενδιαμέσο είδος, το Cr(V), ευνοείται από όξινες συνθήκες (Stollenwerk and Grove, 1985). Ο ρυθμός αναγωγής του Cr(VI) μειώνεται με αυξανόμενο pH, αυξάνεται με την αυξανόμενη αρχική συγκέντρωση Cr(VI) και αυξάνεται επίσης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της χημικής ουσίας του εδάφους (Palmer and Puls, 1994). Σε πολύ χαμηλό pH, μελέτες δείχνουν ότι ο χρόνος ημιζωής για τη αναγωγή του Cr(VI) με τα χουμικά οξέα είναι περίπου τρεις ημέρες, ενώ απαιτούνται αρκετές ημέρες στο εύρος τιμών pH από 4 έως 7 (Eckert et al. 1990).

#### **2.2.2.4. Υπεροξειδίο του Υδρογόνου ( $H_2O_2$ )**

Ο ρόλος του  $H_2O_2$  στη αναγωγή του Cr (VI) συζητείται από τους Pettine et al, 2002 που περιγράφουν το  $H_2O_2$  ως οξειδωτικό του Cr (III) σε pH μεγαλύτερα του 7,5 αλλά ως ένα αναγωγικό σε χαμηλότερο pH, με την αντοχή του ως αναγωγικό παράγοντα να αυξάνεται σημαντικά σε χαμηλά pH. Σε όξινα απόβλητα που λαμβάνουν γλυκό νερό και σε ατμοσφαιρικά υδατικά μέσα με pH που κυμαίνεται από 1 έως 5, η αναγωγή του Cr (VI) με  $H_2O_2$  είναι θερμοδυναμικά εφικτή και έχει χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες επεξεργασίας για την απομάκρυνση του Cr(VI) από λύματα (Early and Rai, 1988). Στην τελευταία, η αναγωγή του Cr (VI) με  $H_2O_2$  περιλαμβάνει μια προκαταρκτική μετατροπή του Cr(VI) σε Cr(III) και την επακόλουθη κατακρήμνιση του.

### **2.2.3 Προσρόφηση**

#### **2.2.3.1. Ορισμός και γενικά στοιχεία**

Με τον όρο προσρόφηση, νοείται η διεργασία διαχωρισμού διαφόρων αερίων ή υγρών μιγμάτων βασιζόμενη στην ιδιότητα ορισμένων πορωδών στερεών σωμάτων (προσροφητές) να προσροφούν εκλεκτικά στην επιφάνεια τους, με φυσικό ή χημικό τρόπο, διάφορα συστατικά του μίγματος. Με άλλα λόγια η προσρόφηση περιλαμβάνει την μεταφορά μάζας ενός συστατικού από μια ρευστή φάση σε μία επιφάνεια στερεού, όπου το συστατικό συγκρατείται πλέον με την ανάπτυξη δυνάμεων έλξεως μεταξύ των μορίων του αερίου ή υγρού και των μορίων της στερεής επιφάνειας. (Γεντεκάκης, 2010) Το φαινόμενο της προσρόφησης μπορεί να χωριστεί σε δύο επιμέρους φαινόμενα. Το πρώτο είναι αυτό της προσρόφησης (adsorption) το οποίο αναφέρεται στην συγκράτηση από την εξωτερική επιφάνεια του στερεού και αυτό της απορρόφησης (absorption) που αναφέρεται στην συγκράτηση από την εσωτερική επιφάνεια του στερεού. Έχει επικρατήσει ο όρος της προσρόφησης ή ρόφησης για να περιγράψει τα δύο παραπάνω φαινόμενα, καθώς είναι δύσκολη η διαφοροποίησή τους αφού διέπονται από τους ίδιους

νόμους ωστόσο είναι χρήσιμο να αναφερθεί πως είναι δύο διακριτά φαινόμενα, τα οποία τείνουν να συγχέονται.

Εφαρμογές του φαινομένου της προσρόφησης είναι:

- Απομάκρυνση οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό.
- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.
- Απομάκρυνση οσμής και γεύσης από το πόσιμο νερό.
- Απομάκρυνση ατμών οργανικών διαλυτών από απαέρια.
- Αποχρωματισμός νερού ή υγρών τροφίμων.
- Αποχλωρίωση νερού.
- Μάσκες ατομικής προστασίας σε επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα ή σε περίπτωση χημικού πολέμου.

Η ρόφηση, διακρίνεται σε φυσική, χημική και ηλεκτροστατική ανάλογα με το είδος των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ της ροφημένης ουσίας και του προσροφητή.

Έτσι, μπορούμε να μιλάμε για **φυσική ρόφηση** όταν τα μόρια του ροφημένου είδους αναπτύσσουν με την επιφάνεια δυνάμεις συγκράτησης τύπου van der Waals ενώ για **χημική ρόφηση** ή χημειορόφηση όταν υφίσταται συνεισφορά ηλεκτρονίων, δηλαδή δυνάμεις χημικού δεσμού μεταξύ ροφημένων μορίων και επιφάνειας.

Στην φυσική ρόφηση, η θερμότητα ρόφησης είναι μικρή (μικρότερη από 10 kcal/mol) και σχεδόν ίση με την θερμότητα υγροποίησης της προσροφόμενης ουσίας. Ταυτόχρονα, δεν πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων σε αντίθεση με την χημική ρόφηση. Είναι ένα φαινόμενο που σχετίζεται με την τον σχηματισμό πολυστοιβαδικής προσρόφησης, δηλαδή, τα προσροφημένα μόρια, σχηματίζουν σε χαμηλές συγκεντρώσεις μονοστοιβάδες και σε υψηλές συγκεντρώσεις πολλαπλές στοιβάδες. Τέλος, η φυσική προσρόφηση αποτελεί μια μη-ειδική διεργασία, με την έννοια ότι ένα αέριο προσροφάται σε διάφορα υποστρώματα.

Στην χημική ρόφηση, ή αλλιώς χημειορόφηση, η θερμότητα ρόφησης είναι μεγάλη (μεταξύ 10 και 100 kcal/mol) ενώ παράλληλα είναι μονοστοιβαδική και ειδική, δηλαδή, το οποιοδήποτε ρευστό μπορεί να προσροφηθεί “χημικά” μόνο από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες. Ταυτόχρονα, ο αριθμός των προσροφημένων μορίων είναι αμετάβλητος σε μια μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών. Οφείλει την ονομασία του στο γεγονός πως πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα την δημιουργία χημικού δεσμού μεταξύ της προσροφόμενης ουσίας και του στερεού προσροφητή. Τέλος, αποτελεί μια διαδικασία μη αντιστρεπτή και ταυτόχρονα αργή.



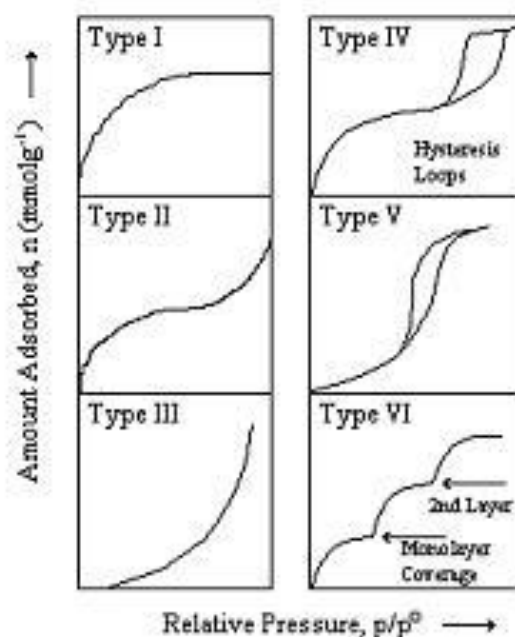
Στην ηλεκτροστατική ρόφηση, η προσρόφηση πραγματοποιείται κάτω από την επίδραση ηλεκτροστατικής έλξης ανάμεσα στην προσροφόμενη ουσία και της επιφάνειας.

Το φαινόμενο της προσρόφησης, προκειμένου να γίνει καλύτερα αντιληπτό, έχει ποσοτικοποιηθεί μέσω μαθηματικών σχέσεων που αποτυπώνονται σε διάγραμμα.

Συνδέεται έτσι, η συγκέντρωση της προσροφόμενης ουσίας σε ένα διάλυμα με την προσροφημένη συγκέντρωση στον στερεό προσροφητή ύστερα από επίτευξη ισορροπίας. Οι δύο κυριότερες μεταβλητές είναι η θερμοκρασία και η πίεση.

### 2.2.3.2. Ισόθερμες Προσρόφησης

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι έξι διαφορετικοί τύποι ισόθερμων προσρόφησης όπως έχουν κατηγοριοποιηθεί στην μελέτη Fletcher, 2008.



Εικόνα 2.3: Ισόθερμες Προσρόφησης.

Επισημαίνεται πως όλες οι ισόθερμες θα πρέπει να ταιριάζουν σε μία ή έναν συνδυασμό ισόθερμων καμπυλών, όπως αυτές έχουν ταξινομηθεί από τους Brunauer, Emmett, Deming και Teller (B.D.D.T. system).

**Οι ισόθερμες αυτές είναι:**

- **Ισόθερμη I.** Ονομάζεται ισόθερμη Langmuir και παρουσιάζεται κυρίως σε μικροπορώδη υλικά με σχετικά μικρή επιφάνεια. Είναι κοίλη προς τον άξονα

P/P<sub>0</sub> και τείνει ασυμπτωτικά σε μία τιμή προσροφημένης ποσότητας όταν η σχετική πίεση τείνει στη μονάδα.

- **Ισόθερμη II (αντιστρεπτή ισόθερμη).** Αντιπροσωπεύει μία μη διακριτή μονομοριακή-πολυμοριακή ρόφηση σε ετερογενή επιφάνεια. Οι Emmett και Brunauer υποστήριξαν πως το σημείο καμπής αντιπροσωπεύει το τέλος του μονομοριακού στρώματος και την αρχή της δημιουργίας του πολυμοριακού στρώματος.
- **Ισόθερμη III.** Αυτός ο τύπος θεωρείται πολύ σπάνιος και εμφανίζει ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφητών και της προσροφημένης ουσίας, αφού οι ενέργειες ρόφησης είναι μικρότερες των ενεργειών υγροποίησης των προσροφημένων αερίων. Παρατηρείται ότι δεν παρουσιάζει σημείο καμπής αφού το διάγραμμα είναι κοίλο προς τον άξονα της προσροφημένης ποσότητας.
- **Ισόθερμη IV.** Παρατηρείται μία αύξηση της κλίσης του διαγράμματος στις υψηλότερες σχετικές πιέσεις. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού της προσρόφησης με την πλήρωση των πόρων. Υπάρχει σημείο καμπής στο διάγραμμα που δηλώνει το τέλος της δημιουργίας της πρώτης μονοστοιβάδας. Εμφανίζεται κυρίως για μεσοπορώδεις βιομηχανικούς προσροφητές. Όταν ο κλάδος της ισόθερμης ρόφησης δεν συμπίπτει με τον κλάδο της εκρόφησης έχουμε τη δημιουργία των βρόγχων υστέρησης. Οι βρόγχοι υστέρησης είναι αποτέλεσμα της τριχοειδούς συμπύκνωσης που πραγματοποιείται στους μεσοπόρους και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων.
- **Ισόθερμη V.** Και σε αυτήν την περίπτωση έχουμε ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφητή και προσροφημένης ουσίας. Εμφανίζεται και αυτή για μεσοπορώδεις βιομηχανικούς προσροφητές. Παρατηρούνται επίσης βρόγχοι υστέρησης, που στην συγκεκριμένη μορφή είναι συνέπεια της πλήρωσης των μικροπόρων.
- **Ισόθερμη VI.** Πρόκειται για βηματική πολυστρωματική ρόφηση σε ομογενή, μη πορώδη επιφάνεια. Το άλμα σε κάθε βήμα μπορεί να είναι σταθερό ή μεταβλητό, και αντιπροσωπεύει την μονοστρωματική κάλυψη για κάθε στοιβάδα ρόφησης.

Από τις έξι (6) παραπάνω ισόθερμες, οι παρακάτω είναι οι πιο σημαντικές και συνήθεις:

### **Ισόθερμος Langmuir**

Η ισόθερμος Langmuir περιγράφεται από τη σχέση:

$$q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e}$$

όπου

$q_e$  = Η συγκέντρωση του προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας, mg/g

$C_e$  = Η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας, mg/l

$Q$  = Παράμετρος της ισό, mg/g. Παριστά τη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση.

$b$  = Παράμετρος της ισοθέρμου, l/mg

Η εξίσωση της ισόθερμης Langmuir μπορεί να μετασχηματισθεί ως εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ} + \frac{C_e}{Q}$$

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής είναι ευθεία γραμμή,  $y=ax+\beta$ ,

όπου  $y = \frac{C_e}{q_e}$ ,  $x = C_e$ ,  $\alpha = \frac{1}{Q}$  και  $\beta = \frac{1}{bQ}$

Η εξίσωση Langmuir προέκυψε μέσω μιας σειράς υποθέσεων:

1. Ο προσροφητής διαθέτει έναν σταθερό αριθμό θέσεων προσρόφησης
2. Στην κατάσταση ισορροπίας, σχηματίζεται μόνο μια στοιβάδα προσροφήματος (μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας)
3. Η θερμότητα προσρόφησης ( $\Delta H$ ) είναι σταθερή για όλα τα σημεία προσρόφησης (ομοιογενής επιφάνεια)
4. Δεν υφίσταται αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί με τη θεώρηση ότι η παράμετρος  $b$  μπορεί να περιγραφεί με βάση την εξίσωση van'tHoff της θερμοδυναμικής:

$$\ln \frac{b_1}{b_2} = \frac{\Delta H^o}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

όπου:  $T$  = Θερμοκρασία, K

$\Delta H^o$  = Μεταβολή ενθαλπίας κατά την προσρόφηση σε ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, cal/mol

$R$  = Παγκόσμια σταθερά αερίων

Στις περισσότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές  $\Delta H^o < 0$ , οπότε ελάττωση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης προσρόφησης,  $q_e$ .

Η εξίσωση Langmuir, όπως περιεγράφηκε παραπάνω, ισχύει για την περίπτωση ενός μόνον προσροφήματος. Σε περίπτωση που υπάρχουν περισσότερα του ενός προσροφήματος, τα μόρια του κάθε ενός εξ αυτών ανταγωνίζονται για την κάλυψη των θέσεων προσρόφησης. Η εξίσωση Langmuir στην περίπτωση της ανταγωνιστικής προσρόφησης έχει τη μορφή:

$$q_{e,i} = \frac{Q_i b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_j}$$

Όπου:

$q_{i,e}$	Η συγκέντρωση της ουσίας i στη στερεή φάση σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης
$Q_i, b_i$	Οι παράμετροι Langmuir του συστατικού i, όπως προσδιορίζονται από πειράματα προσρόφησης ενός συστατικού
$C_i$ ή $C_j$	Η συγκέντρωση του συστατικού i (ή j αντίστοιχα) στην υγρή φάση σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης
n	Ο αριθμός των συστατικών (προσροφημάτων)

Η επόμενη είναι η **ισόθερμος προσρόφησης BET**:

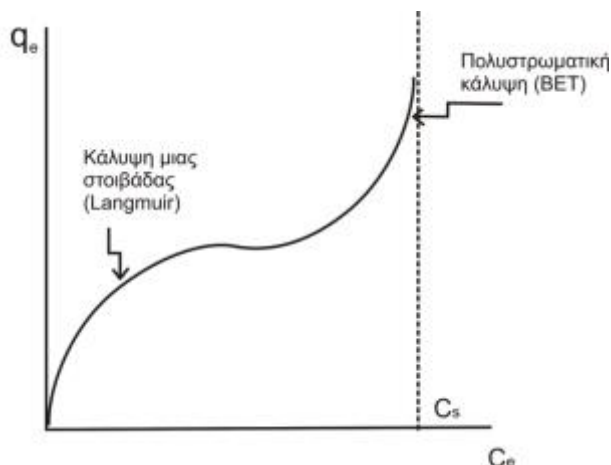
Η ισόθερμος BET (από τα αρχικά των Brunauer, Emmet και Teller) επιτρέπει την κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητή σε περισσότερες από μία μοριακές στοιβάδες. Η ισόθερμος BET περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{q_e}{Q} = \frac{BC_e}{(C_s - C_e) \left[ 1 + (B-1) \left( \frac{C_e}{C_s} \right) \right]}$$

όπου: Q και B: Σταθερές

$C_s$ : Συγκέντρωση κορεσμού του προσροφήματος

Η γραφική παράσταση BET είναι:



Διάγραμμα 2.2: Γραφική Παράσταση ισόθερμης BET.

Η ισόθερμος BET βρίσκει κυρίως εφαρμογή όταν το ρευστό είναι αέριο, ενώ η εφαρμογή της στο νερό είναι περιορισμένη. Η τιμή των παραμέτρων B και Q προσδιορίζεται με πειραματικά δεδομένα και με γραμμικοποίηση της εξίσωσης BET:

$$\frac{C}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{BQ} + \frac{(B-1)}{BQ} \left( \frac{C_e}{C_s} \right)$$

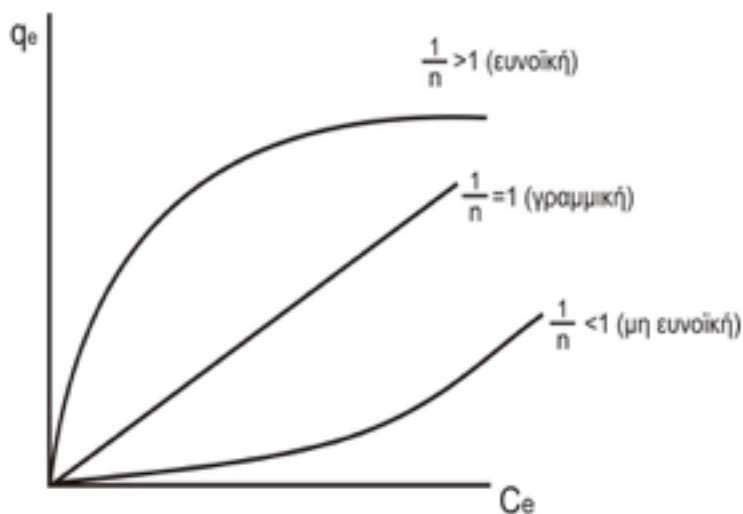
Τέλος, η **ισόθερμος Freundlich**:

Οι υποθέσεις, στις οποίες στηρίζεται η εξίσωση Langmuir, δεν ισχύουν πάντα σε προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας. Έτσι έχει προταθεί η εμπειρική εξίσωση Freundlich, η οποία έχει τη μορφή:

$$q_e = KC_e^{1/n}$$

- όπου:
- $q_e, C_e$ : Οι συγκεντρώσεις του προσροφήματος στη στερεή και την υδατική φάση, αντίστοιχα, μετά την επίτευξη της ισορροπίας
  - K: Παράμετρος που σχετίζεται με τη μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί
  - 1/n: Αδιάστατη παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης

Η γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich φαίνεται στο παρακάτω σχήμα



Διάγραμμα 2.3: Γραφική Παράσταση Ισόθερμης Langmuir.

Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών μηχανικού περιβάλλοντος η ισόθερμη είναι ευνοϊκή, γιατί πρόκειται για προσρόφηση υδρόφοβων οργανικών ουσιών χαμηλών συγκεντρώσεων σε ενεργό άνθρακα. Οι παράμετροι  $K$  και  $1/n$  προσδιορίζονται από πειραματικά δεδομένα και ύστερα από γραμμικοποίηση της εξίσωσης Freundlich:

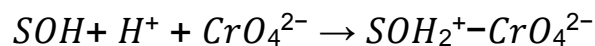
$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: για  $n=1$ , η ισόθερμη ονομάζεται γραμμική.

### 2.2.3.3. Προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε έδαφος

Ειδικές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί συγκεκριμένα αναφορικά με την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου. Παρατηρήθηκε λοιπόν, πως η αντίδραση της προσρόφησης του Cr(VI) διακρίνεται σε δύο στάδια διαφορετικού ρυθμού (Amacher et al.1988). Η εν λόγω αντίδραση δεν είναι πλήρως αναστρέψιμη καθώς έχει παρατηρηθεί πως δεν φθάνει σε ισορροπία εντός 24 ωρών, ούτε μάλιστα εντός διαστήματος δύο εβδομάδων. Το παραπάνω φαινόμενο, κατηγοριοποιήθηκε ως χημειορόφηση λόγω του χημικού δεσμού μεταξύ του χρωμίου και του εκάστοτε προσροφητή (Amacher et al.1988) ενώ ταυτόχρονα παρατηρήθηκε πως ένα μέρος δύναται να ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο, λόγω οργανικών υλών του εδάφους (Stollenwerk and Grove 1985).

Η προσρόφηση του Cr(VI) πραγματοποιείται από την εκάστοτε ορυκτή επιφάνεια. Τέτοιες επιφάνειες είναι οξείδια σιδήρου, αργιλίου, φυσικά εδάφη καθώς όμως και αργιλικά ορυκτά (Zachara et al.1987, Rai et al.1988). Ως προσροφητές επίσης θεωρούνται οι επικαλύψεις σε ένα στρώμα στερεού ή και οι κόκκοι που εμπεριέχονται στο έδαφος ή στο ορυκτό. Βάσει των Rai et al.1989, η αντίδραση που περιγράφει την επιφανειακή συμπλοκοποίηση του εξασθενούς χρωμίου είναι η παρακάτω:



όπου το  $SOH$  αποτελεί μια ανόργανη θέση υδροξυλίου είτε σε οξείδια σιδήρου ή αλουμινίου είτε στις άκρες στρώσεων πυριτίου ενώ το  $SOH_2^+ - CrO_4^{2-}$  είναι το προσροφημένο επιφανειακό σύμπλοκο. Επισημαίνεται επιπρόσθετα πως ο βαθμός στον οποίο το  $CrO_4^{2-}$  θα προσροφηθεί από ένα ίζημα, έδαφος ή επιφανειακό υλικό προσδιορίζεται από την συγκέντρωση των επιφανειακών θέσεων, δηλαδή τις γραμμομοριακές θέσεις του  $SOH$  ανά γραμμάριο υλικού.

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου είναι οι παρακάτω:

- Το pH του διαλύματος
- Η συγκέντρωση των επιφανειακών θέσεων (mol  $SOH$ /g υλικού)
- Η τιμή των σταθερών ισορροπίας για τον εκάστοτε προσροφητή ή φυσικό υλικό.

Πέραν των βασικών παραγόντων, σύμφωνα με τις μελέτες των Benjamin and Bloom 1981, Rai et al. 1984, 1986, 1988, Stollenwerk and Grove, 1985, Zachara et al. 1987 έχουν προκύψει τα παρακάτω βασικά συμπεράσματα για την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου.

- με την αύξηση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου μειώνεται το κλάσμα της προσρόφησης, αλλά αυξάνεται η πυκνότητα της προσρόφησης,
- όσο μεγαλύτερη η ιοντική ισχύς του διαλύματος που εμπεριέχει χρώμιο τόσο μικρότερη η προσρόφηση του χρωμίου. Αυτό οφείλεται στη μείωση της δύναμης που έλκει τα ανιόντα χρωμίου και την επιφάνεια των στερεών, λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων (Richard και Bourg, 1991).

Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι μια διαδικασία που εξαρτάται από το pH και ελέγχεται ταυτόχρονα από το σημείο μηδενικής φορτίσεως (PZC) της ορυκτής επιφάνειας. Όταν το pH είναι μικρότερο από το σημείο μηδενικής φόρτισης, η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη και η προσρόφηση του  $Cr(VI)$  αυξάνεται με μειούμενο pH. Σε αντίθετη περίπτωση (δηλ. όταν  $pH > PZC$ ) η προσρόφηση ελαχιστοποιείται λόγω ηλεκτροστατικών αντιδράσεων μεταξύ των χρωμικών ανιόντων και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας (Sposito, 1989). Η προσρόφηση του  $Cr(VI)$  όπως προαναφέρθηκε, αυξάνεται καθώς μειώνεται το pH, ανεξάρτητα από το ποιο είναι το προσροφητικό μέσο (Bartlett and James, 1979, Rai et al. 1984, Zachara et al 1987).

Αυτό υποδηλώνει ότι η προσρόφηση του εξασθενούς Cr(VI) ευνοείται στους προσροφητές οι οποίοι είναι θετικά φορτισμένοι σε χαμηλό έως και ουδέτερο pH. Είναι ενδιαφέρον ότι, σε σύγκριση με τον πηλό, τα αμμώδη υλικά έχουν μεγαλύτερη υπεροχή θετικά φορτισμένων επιφανειών σε κλίμακα pH 5-7,5, με αποτέλεσμα μια μεγαλύτερη συγγένεια με το CrO<sub>4</sub>. Η προσρόφηση του Cr (VI) από τους αργίλους, τα εδάφη και τα φυσικά υλικά των υδροφορέων είναι χαμηλή έως μέτρια για τιμές pH κοινές με αυτές των υπόγειων υδάτων. Η προσρόφηση του Cr (VI) μειώνεται χαρακτηριστικά με την αύξηση του pH λόγω της μείωσης του θετικού επιφανειακού φορτίου του προσροφητικού μέσου. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση του Cr(VI) είναι μη γραμμική (Stollenwerk and Grove, 1985, Griffin et al. 1977), προσομοιάζοντας με το μοντέλο προσρόφησης Langmuir. Τα ανταγωνιστικά ανιόντα έχουν δραστική επίδραση στην προσρόφηση Cr(VI), με το αποτέλεσμα να είναι μεταβλητό, ανάλογα με τις διαλυμένες συγκεντρώσεις του ανταγωνιζόμενου ανιόντος και του CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και τη συγκέντρωση της επιφανειακής θέσης (Rai et al. 1986). Η ανταγωνιστική προσρόφηση του Cr (VI) με κατιόντα και ανιόντα έχει διερευνηθεί σε αρκετές περιπτώσεις (Stollenwerk and Grove, 1985, Rai et al. 1984, Zachara et al. 1987). Η ηλεκτροστατική ρόφηση ανιόντων ενισχύεται από την προσρόφηση κατιόντων (λόγω αυξημένου θετικού επιφανειακού φορτίου).

Οι Richard και Bourg (1991) σημειώνουν ότι η κινητική της προσρόφησης Cr (VI) δεν είναι καλά τεκμηριωμένη. Η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων σε εδάφη ακολουθεί προφανώς ένα ρυθμό αντίδρασης δύο σταδίων (Amacher et al. 1988). Επίσης, η ρόφηση του Cr (VI) δεν φαίνεται εντελώς αναστρέψιμη. Από την μελέτη των Amacher et al (1986) αποδόθηκε αυτή η έλλειψη αναστρεψιμότητας στη αναγωγή του Cr (VI) σε Cr(III), πιθανώς μέσω της οργανικής ύλης του εδάφους που μελέτησαν.

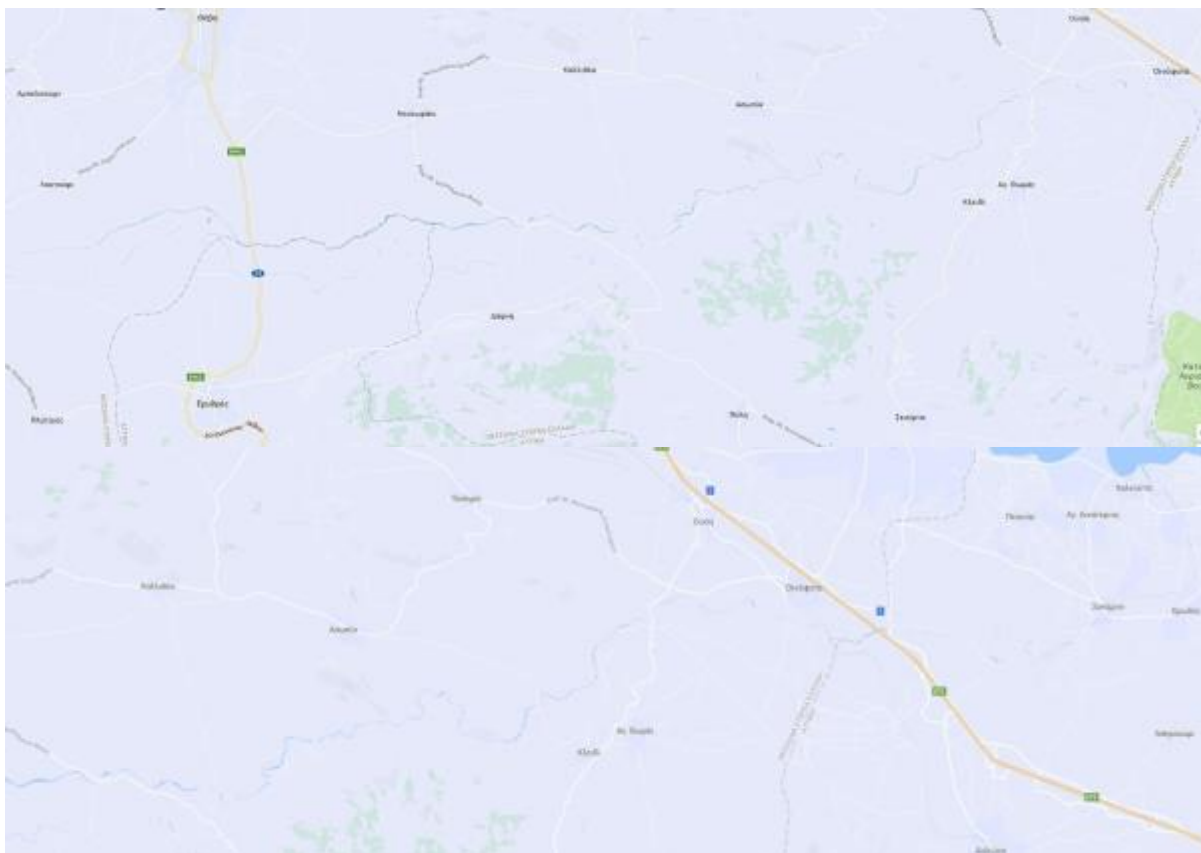
### 2.3. Case Study - Asopos

Στις επόμενες παραγράφους, θα γίνει η ιστορική αναδρομή καθώς και η ανάλυση της σημερινής κατάστασης της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού από όπου προήλθαν τα δείγματα εδάφους που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Οι δράσεις που πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να καθοριστεί η γεωχημεία των υπογείων υδάτων της περιοχής, οι συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στις περιοχές των Οικοφύτων, του Σχηματαρίου καθώς και του Αυλώνα αλλά και αντιρρυπαντικές τεχνολογίες που μελετήθηκαν. Τα δεδομένα και οι πηγές για την παρακάτω ανάλυση προέκυψαν από τα αποτελέσματα και τα παραδοτέα του ερευνητικού προγράμματος Life+Charm που σχεδιάστηκε και πραγματοποιήθηκε από το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, το Πολυτεχνείο Κρήτης αλλά και άλλους φορείς και εταιρίες. (<http://www.charm-life.gr/charm/index.php/en/documents> ).



### 2.3.1. Γεωγραφική Θέση – Ιστορική Αναδρομή

Ο Ασωπός, είναι ποταμός με μήκος 57 χιλιόμετρα και εκτείνεται από την Βοιωτία, έως τον νότιο Ευβοϊκό Κόλπο διαπερνώντας και την Αττική, πιο συγκεκριμένα το Συκάμινο, τον Ωρωπό, το Σχηματάρι καθώς και τα Οινόφυτα. Πηγάζει κυρίως από τον Κιθαιρώνα με μικρές συμβολές από ορεινούς όγκους στην Πάρνηθα και τα Δερβενοχώρια. Η υδατική λεκάνη του Ασωπού καταλαμβάνει μια έκταση περίπου 1100 km<sup>2</sup>.



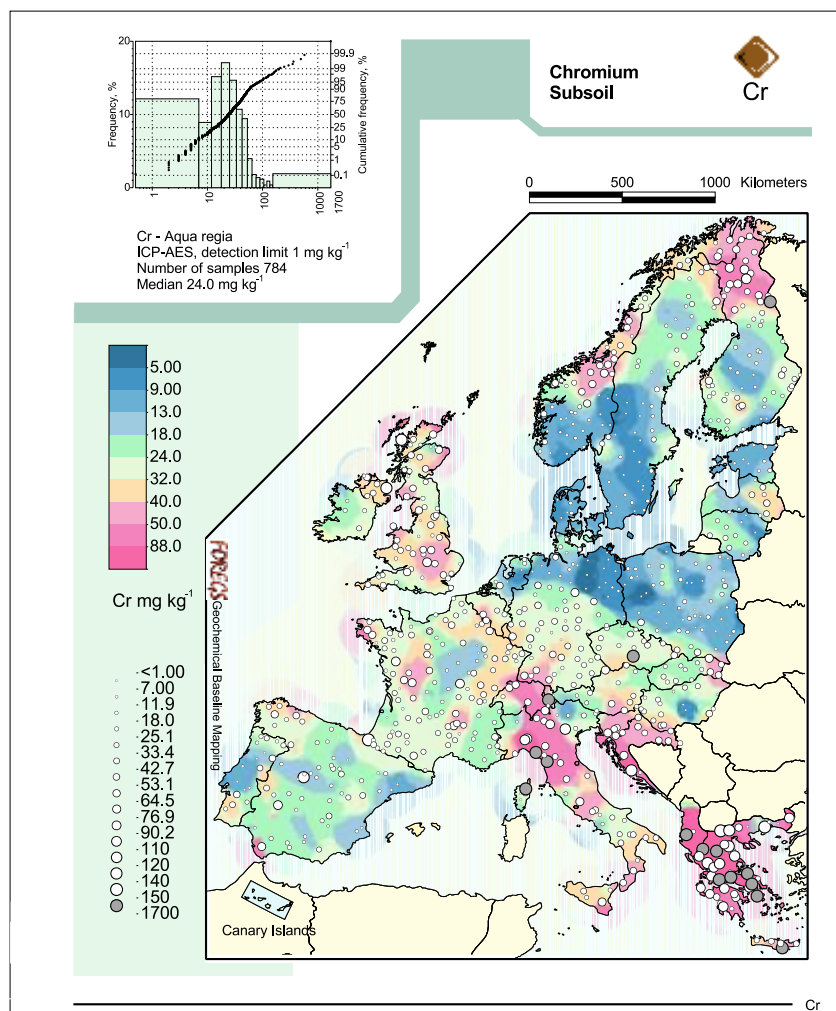
Εικόνα 2.4: Ασωπός Ποταμός (Πηγή [googlemaps.com](http://googlemaps.com))

Μέχρι και τα τρία τέταρτα του 20<sup>ου</sup> αιώνα ο Ασωπός ποταμός χαρακτηριζόταν από ύδατα καλής ποιότητας, με τους κατοίκους των γύρω περιοχών να τα χρησιμοποιούν για κολύμπι, νερό προς πόση και άρδευση. Το 1969, ένα κομμάτι του ποταμού χαρακτηρίστηκε ως αποδέκτης βιομηχανικών αποβλήτων και παράλληλα δόθηκαν κίνητρα στις βιομηχανίες να μετεγκατασταθούν στην ευρύτερη περιοχή των Οινόφυτων, καθώς ήταν κοντά στην πρωτεύουσα και υπήρχε πληθώρα εκτάσεων προς εκμετάλλευση. Μια δεκαετία αργότερα, το 1979, το σύνολο του ποταμού Ασωπού χαρακτηρίστηκε ως αποδέκτης λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων ενώ ταυτόχρονα, αγνοήθηκε οδηγία της ΕΟΚ για την διατήρηση της βιοποικιλότητας και συγκεκριμένα, μέτρα για την προστασία άγριων πτηνών ( Από τα 141 είδη πτηνών που περιελάμβανε

η οδηγία, στον υδροβιότοπο του Ασωπού συναντώνται τα 31 είδη). Τρία χρόνια μετά τον χαρακτηρισμό αυτό, το 1982, εμφανίστηκαν τα πρώτα δείγματα της ρύπανσης στην περιοχή, με την εμφάνιση νεκρών ψαριών στις εκβολές του ποταμού. Παρά την έντονη έκθεση του προβλήματος από τους κατοίκους και τους φορείς της περιοχής, 14 χρόνια μετά, δηλαδή το 1996, το Υπουργείο Περιβάλλοντος Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων (ΥΠΕ.ΧΩ.ΔΕ.) αναθέτει στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο να εκπονήσει Τεχνική Έκθεση σχετικά με την υφιστάμενη κατάσταση και να συμπεριληφθούν μετρήσεις και αναλύσεις νερού. Το 2000, μετά από τα απογοητευτικά αποτελέσματα των αναλύσεων, ο τέως Δήμος Οиноφύτων ενημερώνει την ΕΥΔΑΠ για την κατεπείγουσα ανάγκη υδροδότησης του Δήμου. Στο σήμερα, στην ευρύτερη περιοχή των Οиноφύτων εδρεύουν 378 βιομηχανικές μονάδες (πόρισμα Συνηγόρου του Πολίτη 2014) από τις οποίες οι 57 διαρρέουν τα υγρά απόβλητα χωρίς τις απαραίτητες προστατευτικές και απορρυπαντικές μεθόδους που προβλέπονται από την κείμενη νομοθεσία. Τα αποτελέσματα αναλύσεων δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) πλέον ξεπερνούν κατά πολύ τα θεσμοθετημένα όρια με αποτέλεσμα να προκαλούν ακόμη και σε μεγάλες αποστάσεις από την βιομηχανική ζώνη πρόβλημα στα δίκτυα ύδρευσης και άρδευσης. Στα πλαίσια του παραπάνω προβλήματος και μέσω του ερευνητικού προγράμματος «Χρώμιο στα υπόγεια νερά της λεκάνης του Ασωπού : Τεχνολογίες και Μέτρα Αποκατάστασης (CHARM)», έγινε η προσπάθεια να μελετηθεί σε βάθος η γεωχημεία της περιοχής και να προσδιοριστούν με επάρκεια οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου σε όλη την περιοχή της λεκάνης απορροής του Ασωπού. Ταυτόχρονα, να προταθούν μέτρα και τεχνικές αποκατάστασης των υπογείων υδάτων μέσω της εφαρμογής πιλοτικών μονάδων και τεχνολογιών απορρύπανσης που θα αναλυθούν περεταίρω. Επισημαίνεται τέλος πως η Ελλάδα χαρακτηρίζεται από γηγενούς προέλευσης μεγάλες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στα εδάφη. Για τον λόγο αυτό, έγιναν συμπληρωματικές και συγκριτικές μετρήσεις και σε άλλες περιοχές της Ελλάδας όπως η Βεργίνα και άλλες

### **2.3.2. Καταγραφή παρουσίας εξασθενούς χρωμίου στους υδατική λεκάνη του Ασωπού**

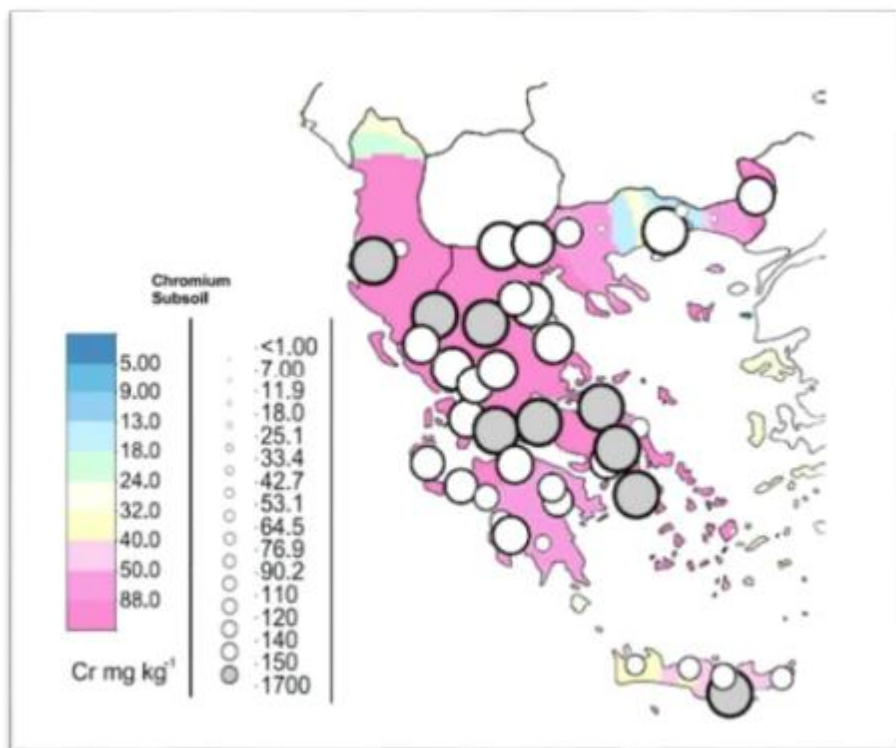
Στην Ελλάδα αλλά και στην Ευρωπαϊκή Ένωση, εντοπίζονται κατά τόπους μεγάλες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου όπως επιβεβαιώνεται από το Forum of European Geological Surveys. Στους παρακάτω χάρτες, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του Ολικού Χρωμίου Cr<sub>tot</sub> στην Ε.Ε. (Εικόνα 2.5) αλλά και πιο συγκεκριμένα στον Ελλαδικό χώρο (Εικόνα 2.6). Όπως φαίνεται καθαρά στον παρακάτω χάρτη, στον Ευρωπαϊκό χώρο, μεγάλες συγκεντρώσεις χρωμίου εμφανίζονται στην Ιταλία, στο Ηνωμένο Βασίλειο και στην Ελλάδα με την τελευταία να παρουσιάζει τις μεγαλύτερες σε δείγμα μεγέθους 784 εδαφικών δειγμάτων από όλη την Ευρώπη.



Εικόνα 2.5: Συγκεντρώσεις Cr(tot) στον Ευρωπαϊκό χώρο.

Πιο συγκεκριμένα στον Ελλαδικό χώρο, εμφανίζονται μεγάλες συγκεντρώσεις της τάξεως των 50-88 mg/kg χρώμιο στην ηπειρωτική Ελλάδα και στα νησιά του Αιγαίου και με μικρότερες συγκεντρώσεις της τάξεως των 30-40 mg/kg στον Νομό Χανίων, στα Δωδεκάνησα και στον Νομό Καβάλας. Υπενθυμίζεται, πώς το θεσμοθετημένο όριο για το χρώμιο στο υπόγειο νερό είναι στα 50 μg/l. Είναι λοιπόν σαφές από τον παραπάνω χάρτη, πως υπάρχει υπέρβαση του ορίου σε μεγάλο μέρος του Ελλαδικού χώρου ωστόσο το παραπάνω γεγονός είναι συνέπεια και γηγενούς ύπαρξης αλλά και ανθρώπινης παρέμβασης και ρύπανσης. Στα πλαίσια των παραπάνω παραδοχών και με βάση αυτές, μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του ολικού χρωμίου στις περιοχές της Βεργίνας, της Έδεσσας, της Χαλκιδικής και των Γρεβενών στα πλαίσια του Life+Charmpροκειμένου να διερευνηθεί η παρουσία γηγενούς εξασθενούς χρωμίου στους υδροφορείς της Ελλάδας και τέλος, να συγκριθούν με τις συγκεντρώσεις της

βιομηχανικής περιοχής του Ασωπού Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων προέκυψαν τιμές με εύρος 18-64  $\mu\text{g/L}$ , με την τιμή των 64 να μετρείται στην περιοχή της Βεργίνας. Σημειώνεται πως η τιμή αυτή είναι μια από τις μεγαλύτερες τιμές γεωγενούς ύπαρξης Cr(VI) παγκοσμίως.



Εικόνα 2.6: Συγκεντρώσεις Cr(tot) στον Ελλαδικό χώρο

Στην περιοχή του Ασωπού, εδρεύουν όπως προαναφέρθηκε πληθώρα βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Προκειμένου να διαφοροποιηθεί το φαινόμενο της γεωγενούς ύπαρξης Cr(VI) με αυτό της ρύπανσης από ανθρώπινες δραστηριότητες σχεδιάστηκε και υλοποιήθηκε ένα ευρύ πρόγραμμα δειγματοληψίας υπογείων υδάτων στην ευρύτερη περιοχή του Ασωπού αλλά κυρίως στα Οινόφυτα. Οι διαθέσιμες μετρήσεις δεν ξεπερνούσαν τα 160  $\mu\text{g/L}$  με την πληθώρα των τιμών να μην ξεπερνάει τα 100  $\mu\text{g/L}$ , τιμές που μπορούν να θεωρηθούν ως ένα ενδιάμεσο όριο μεταξύ της γεωγενούς και της ανθρωπογενούς προέλευσης. Ως εκ τούτου, οι συγκεντρώσεις Cr(VI) που προ-υπήρχαν δεν ήταν επαρκείς ούτε για να υποστηρίξουν με βεβαιότητα την ανθρωπογενή προέλευση του ανιχνευμένου Cr(VI) ούτε για να οριοθετήσουν τη μόλυνση των υπόγειων υδάτων. Επιπλέον, αν και αυτές οι μετρήσεις ήταν δυνητικά πολύτιμες, δεν αποκάλυψαν ολόκληρη την εικόνα λόγω τριών σημαντικών περιορισμών. Πρώτον, όλα τα δείγματα εδάφους λήφθηκαν από υπάρχοντα φρέατα που βρίσκονται έξω από τη βιομηχανική περιοχή. Ήταν κυρίως αραιοκατοικημένες και σε σημαντική απόσταση από πιθανές πηγές (δηλ. μονάδες βιομηχανικής παραγωγής και περιοχές διαχείρισης

αποβλήτων). Δεύτερον, δεν υπήρχαν διαθέσιμες περαιτέρω πληροφορίες για αυτά τα πηγάδια υπόγειων υδάτων, δεδομένου ότι ήταν συνήθως παλιά χωρίς να τηρούνται αρχεία κατασκευών. Τέλος, τα περισσότερα από αυτά τα φρέατα εκτείνονται σε πολλές ζώνες υδροφόρου ορίζοντα μέχρι το στοχευμένο, υψηλότερο απόβλητο, παραγωγικό βαθύ υδροφορέα. Η δειγματοληψία υπογείων υδάτων που πραγματοποιήθηκε (συνήθως χρησιμοποιώντας το ήδη εγκατεστημένο σύστημα άντλησης) παραβλέπει το γεγονός ότι αρκετές ζώνες υδροφόρου ύδατος υποβλήθηκαν ταυτόχρονα σε δειγματοληψία, προκαλώντας έτσι μια πιθανή αραίωση στη συγκέντρωση υπογείων υδάτων Cr(VI) κατά την άντληση από πολλαπλές υδροφορείς. Ο συνδυασμός των παραπάνω γεγονότων έδειξαν το πραγματικό μέγεθος και την πηγή ρύπανσης στις τελικές τιμές που καταγράφηκαν (Dermatas et al. 2017). Για τους παραπάνω λόγους (και στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας) ελήφθησαν εδαφικά δείγματα από την περιοχή της υδατικής λεκάνης του Ασωπού και μελετήθηκαν ως προς την προσροφητική και την αναγωγική τους ικανότητα στο Cr(VI), ώστε να προσδιοριστεί ει δυνατόν η έκταση της ρύπανσης.

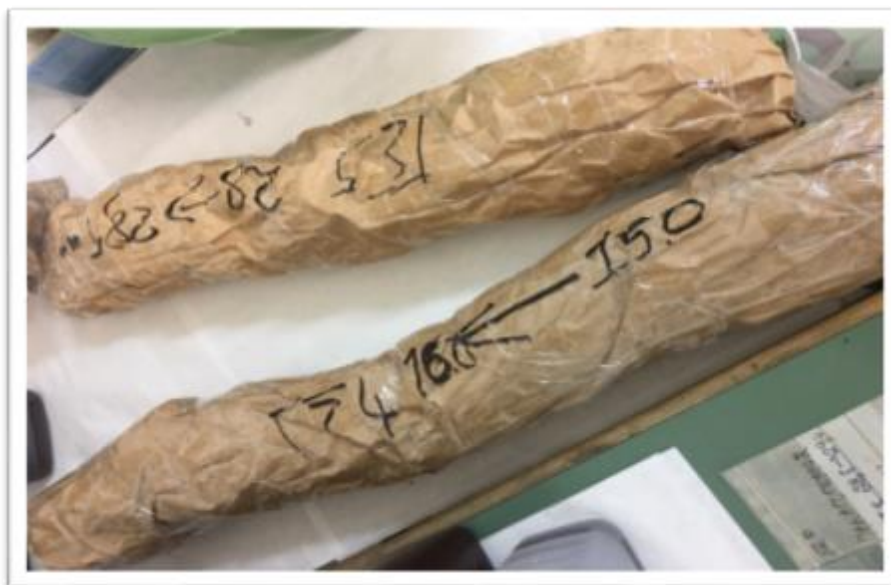
### 3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στο πλαίσιο της εργασίας, χρησιμοποιήθηκε έδαφος από τρεις διαφορετικές πιλοτικές γεωτρήσεις προκειμένου να πραγματοποιηθούν batchπειράματα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου, τα οποία θα αναλυθούν περαιτέρω παρακάτω.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων ακολούθησε η παρακάτω διαδικασία.

#### 3.1. Επεξεργασία δείγματος γεώτρησης

Από την δειγματοληψία στην Βιομηχανική Περιοχή των Οиноφύτων, λάβαμε τρία διαφορετικά γεωλογικά καρότα από την κάθε γεώτρηση, όπως φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 3.7:Γεωλογικά καρότα, δειγματοληψία Οινόφυτων.

Το έδαφος από τα γεωλογικά καρότα, ξηράθηκε στους 105° για μία ώρα και κοσκινίστηκε χρησιμοποιώντας τέσσερα διαφορετικά κόσκινα. Αρχικά έγινε κοσκίνηση χρησιμοποιώντας κόσκινο με διάμετρο οπών 2(mm). Ένα μέρος αυτής της ποσότητας χρησιμοποιήθηκε για Batch πειράματα που θα αναλυθούν περαιτέρω παρακάτω. Έπειτα, χρησιμοποιώντας την Εργαστηριακή μηχανή κοσκίνισης, GILSON Co. INC του εργαστηρίου Εμπλουτισμού των Μεταλλευμάτων, της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, έγινε κοσκίνηση με κόσκινα διαμέτρου οπών 0,5 mm , 0,25 mm και 0,075 mm προκειμένου να παραχθούν τέσσερα διαφορετικά κλάσματα. Τα κλάσματα αυτά αναλυτικά είναι:

- $0,5 < d < 2 \text{ (mm)}$

- $0,25 < d < 0,5$  (mm)
- $0,0,75 < d < 0,25$  (mm)
- $d < 0,075$  (mm)

### 3.2. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του εδάφους

Ήταν αναγκαίο, να προσδιορισθούν διάφορες φυσικοχημικές παράμετροι του εδάφους όπως το pH, η ορυκτολογική και χημική σύσταση του, ο ολικός οργανικός άνθρακας και η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στο έδαφος προκειμένου να γίνει καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων των batch πειραμάτων.

### 3.3. Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH έγινε με την εγκεκριμένη μέθοδο μέτρησης pH εδαφών και αποβλήτων 9045D του Οργανισμού Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. ([U.S.EPA](#)). Βάσει της μεθόδου, τοποθετήθηκαν 20 (gr) εδάφους σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml, 20 ml NaCl 0,01M και πραγματοποιήθηκε συνεχής ανάδευση για 5 λεπτά. Έπειτα το διάλυμα έμεινε σε ηρεμία για μία (1) ώρα και έγινε η μέτρηση, με την βοήθεια pH-μέτρου το οποίο είχε βαθμονομηθεί προηγουμένως κάνοντας χρήση buffer διαλυμάτων.

### 3.4. Ορυκτολογική και στοιχειακή ανάλυση

Για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύνθεσης του εδαφικού μας δείγματος, πραγματοποιήθηκε δοκιμή περίθλασης ακτινών-X (X-Ray Diffraction). Η μέτρηση αυτή έγινε με την συσκευή Brucker D8 Focus. Για κάθε ορυκτό υπάρχει ένα εύρος γωνιών, στις οποίες γίνεται περίθλαση των ακτινών X, με μεγαλύτερη ένταση (κορυφές). Πραγματοποιείται λειοτρίβηση του κλάσματος του εδαφικού δείγματος και στη συνέχεια το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό δειγματοφορέα. Τοποθετείται δε, για διάστημα πέντε (5) ωρών στην συσκευή για εύρος γωνιών από  $3^\circ$  έως  $30^\circ$ . Η ταυτοποίηση των ορυκτών γίνεται με την βοήθεια του λογισμικού Crystallographica και της βάσης δεδομένων AmericanMineralogistCrystalStructureDatabase (<http://webmineral.com/>). Για κάθε ορυκτό υπάρχει ένα εύρος γωνιών στις οποίες γίνεται περίθλαση των ακτινών X, με μεγαλύτερη ένταση (δηλαδή κορυφές). Ο προσδιορισμός του ορυκτού γίνεται με την ταυτοποίηση των κορυφών αυτών με τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Επίσης για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε δοκιμή φθορισμού ακτινών-X (X-Ray Fluorescence). Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην εκπομπή ακτίνων X από το προς ανάλυση δείγμα. Για να επιτευχθεί αυτό το δείγμα εξαναγκάζεται στην εκπομπή αυτή με τη βοήθεια μια λυχνίας ακτινών X ή σπανιότερα με τη χρήση ραδιενεργών πηγών. Η μέθοδος αυτή μπορεί να

αναλύσει σχεδόν όλα τα χημικά στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από αυτόν του Νατρίου και του Μαγνησίου. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν είναι η επί τοις εκατό (%) ποσοστιαία συγκέντρωση στοιχείων ή οξειδίων στο σύνολο του δείγματος προς εξέταση. Τα δεδομένα ομαδοποιήθηκαν βάσει της κοκκομετρίας και του κάθε στοιχείου.

### 3.5. Προσδιορισμός Ολικού Άνθρακα

Κάνοντας χρήση του οργάνου LECO SC-632 Carbon/Sulfur Determinator, μετρήθηκε ο ολικός άνθρακας των εδαφικών δειγμάτων που εξετάστηκαν. Πιο συγκεκριμένα, το παραπάνω όργανο είναι ένα υπέρυθρο και ψηφιακά ελεγχόμενο όργανο που έχει σχεδιαστεί για τον προσδιορισμό του TOC σε μια ποικιλία οργανικών και ανόργανων υλικών. Το δείγμα καίγεται στους  $1350 \pm 50$  °C σε ατμόσφαιρα καθαρού οξυγόνου.

Ο άνθρακας, οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα και ποσοτικοποιείται με υπέρυθρη απορρόφηση στα κελιά ανίχνευσης άνθρακα του οργάνου.

### 3.6. Προσδιορισμός Οργανικού Άνθρακα

Για την μέτρηση του οργανικού άνθρακα έγινε χρήση της μεθόδου Walkley-Black. Αρχικά τα δείγματα ξηράνθηκαν και λειοτριβήθηκαν, προκειμένου να ξεπερνούν τα 60 mesh και τοποθετήθηκαν από 2 g σε κωνικές φιάλες των 500ml όπου προστέθηκαν 10 ml  $K_2Cr_2O_7$  1N και 20 ml  $H_2SO_4$  και έγινε ανάδευση για 1 λεπτό. Έπειτα, το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία για 30 λεπτά και προστέθηκαν 200 ml απιονισμένο νερό. Ακολούθησε τιτλοδότηση, αφού πρώτα έγινε προσθήκη τεσσάρων σταγόνων δείκτη ferroin 0,025 M (14,85 g 0-phenanthroline + 6,95g  $FESO_4 \cdot 7H_2O$ )/L. Η τιτλοδότηση έγινε κάνοντας χρήση διαλύματος  $FESO_4 \cdot 7H_2O$  0,5N. Το διάλυμα ακολουθεί διαδοχικές χρωματικές αλλαγές, από πράσινο σε μπλε χρώμα και τελικά σε σκούρο κόκκινο.

Ο Οργανικός Άνθρακας C(%) υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$C(\%) = [(meq K_2Cr_2O_7 - meq FESO_4 \cdot 7H_2O) \times 0,003 \times 100] / g \text{ ξηρού υλικού}.$$

### 3.7. Προσδιορισμός σύστασης εδάφους

Ο προσδιορισμός της σύστασης του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε για τα batch πειράματα, έγινε με βάση την μέθοδο Βουγιούκου.

Ζυγίστηκαν 50 gr αποξηραμένου εδάφους και μεταφέρθηκαν στο δοχείο του αναδευτήρα. Προστέθηκαν 50 ml διαλύματος εξαμεταφωρικού νατρίου 0,1 N και το



δείγμα αναδεύτηκε για 5 λεπτά. Το σχηματιζόμενο αιώρημα μεταφέρθηκε ποσοτικά στον κύλινδρο μηχανικής ανάλυσης ο οποίος συμπληρώθηκε με νερό μέχρι την κατώτερη χαραγή.

Πριν την συμπλήρωση του κυλίνδρου με νερό βυθίσαμε στο αιώρημα το **υδρόμετρο**. Στην συνέχεια αφαιρέθηκε το υδρόμετρο και ανακινήθηκε το αιώρημα ζωηρά με τον αναδευτήρα. Στο τέλος της ανακίνησης τέθηκε σε λειτουργία το χρονόμετρο και μετά από 20 δευτερόλεπτα βυθίστηκε και πάλι το υδρόμετρο στο αιώρημα. Σαράντα δευτερόλεπτα μετά τέλος της ανακίνησης σημειώθηκε η ένδειξη του υδρομέτρου και ακολούθησε η λήψη της θερμοκρασίας, η οποία επίσης σημειώθηκε.

Το υδρόμετρο είναι βαθμολογημένο έτσι ώστε σε κάθε στιγμή η ανάγνωση του να αντιπροσωπεύει την ποσότητα των στερεών τεμαχιδίων σε gr/l αιωρήματος. Η ένδειξη του υδρομέτρου μετά την παρέλευση των 40 δευτερολέπτων με την κατάλληλη διόρθωση για την θερμοκρασία, αντιπροσωπεύει τα γραμμάρια της Ιλύος και της Αργίλου στο αιώρημα, δεδομένου ότι στο χρόνο αυτό τα τεμαχίδια της Άμμου έχουν καθιζήσει σε βάθος μεγαλύτερο από το βάθος της υδρομέτρησης.

Ανακινήθηκε και πάλι ζωηρά το αιώρημα και στο τέλος της ανακίνησης, τέθηκε σε λειτουργία το χρονόμετρο. 20 δευτερόλεπτα πριν συμπληρωθούν 2 ώρες βυθίστηκε το υδρόμετρο στο αιώρημα και ακριβώς με την συμπλήρωση 2 ωρών από την έναρξη του χρόνου σημειώθηκε η ένδειξη του. Τέλος αφαιρέθηκε το υδρόμετρο και θερμομετρήθηκε ξανά το αιώρημα.

Μετά την παρέλευση 2 ωρών, έχει κατακαθίσει η Ιλύς, άρα η ένδειξη του υδρομέτρου, διορθωμένη για την θερμοκρασία, θα αντιστοιχεί στα gr της Αργίλου που εξακολουθούν να υπάρχουν στο αιώρημα.

Ο υπολογισμός των τριών κλασμάτων, γίνεται με την εφαρμογή των παρακάτω τύπων:

$$(\text{Άργιλος} + \text{Ιλύς}) \text{ σε gr \%} = n (X_{\text{υδρ1}} + X_{\text{θ1}})$$

$$\text{Άργιλος σε gr \%} = n (X_{\text{υδρ2}} + X_{\text{θ2}})$$

$$\text{Άμμος σε gr \%} = 100 - (\text{Άργιλος} + \text{Άμμος})$$

Όπου:  $X_{\text{υδρ1}}$  = η ένδειξη του υδρομέτρου μετά τα 40 δευτερόλεπτα.

$X_{\text{θ1}}$  = η διόρθωση υδρομέτρου για την θερμοκρασία.

$X_{\text{υδρ2}}$  = η ένδειξη του υδρομέτρου μετά από 2 ώρες.

$X_{\text{θ2}}$  = η διόρθωση υδρομέτρου για την θερμοκρασία της δεύτερης υδρομέτρησης.

$n$  = συντελεστής με τιμή 2, εφόσον έχουν χρησιμοποιηθεί 50 gr εδάφους.

### 3.8. Προσδιορισμός Άμορφων Οξειδίων Σιδήρου

Ο προσδιορισμός έγινε με βάση την μελέτη των Chaο και Zou, 1983. Για την εκχύλιση των άμορφων οξειδίων του σιδήρου, έγινε χρήση υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης 0,2M και υδροχλωρικού οξέος 0,2M, με 1g εδάφους σε 20 ml διαλύματος. Αφού παρασκευάστηκαν τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο για τριάντα (30) λεπτά σε θερμοκρασία 50°C.

Έπειτα, τα δείγματα διηθήθηκαν προκειμένου να απομακρυνθεί το στερεό και να αναλυθεί το εκχύλισμα του σιδήρου με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης σε φλογα, (AAS-FE)

### 3.9. Προσδιορισμός αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στα στερεά δείγματα

Προκειμένου να μετρηθεί η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στα εδαφικά δείγματα, χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω μέθοδος όπου, εκχυλίζεται το Cr(VI) από το στερεό και στην συνέχεια προσδιορίζεται η περιεκτικότητα του παραχθέντος διαλύματος με την μέθοδο της UV-VIS φασματοσκοπίας. Πιο συγκεκριμένα, το εξασθενές χρώμιο διαλυτοποιείται από τα στερεά δείγματα με την βοήθεια ενός αλκαλικού διαλύματος χώνευσης.

Αρχικά, τοποθετήθηκαν 2,5 gr των στερεών δειγμάτων σε καθαρά ποτήρια ζέσεως όγκου 250 ml και προστέθηκε 1 ml διάλυμα προσθήκης (spike) στο ποτήρι ζέσεως του δείγματος ελέγχου Α και 10-20 mg στερεού PbCrO<sub>4</sub> στο δείγμα ελέγχου Β. Προστέθηκε στο καθένα 50ml ± 1ml διάλυμα χώνευσης με ογκομετρικό κύλινδρο, το στερεό MgCl<sub>2</sub> (100mg Mg<sup>2+</sup>) και 0,5ml από φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα. Τα ποτήρια καλύφθηκαν με υάλους και έγινε μηχανική ανάδευση για 5 λεπτά.

Έπειτα, τοποθετήθηκαν για 60 λεπτά στους 90-95°C με ταυτόχρονη ανάδευση, ενώ μετά το πέρας της μιας ώρας, αφέθηκαν ώστε να γυρίσουν σταδιακά σε θερμοκρασία δωματίου. Πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό και τα διηθήματα τοποθετήθηκαν εκ νέου σε καθαρά ποτήρια ζέσεως. Τοποθετήθηκαν στον μηχανικό αναδευτήρα και προστέθηκαν σταγόνες από νιτρικό οξύ HNO<sub>3</sub>, 5M έως ότου το pH να προσεγγίσει το 7,5 ± 0,5. Το διάλυμα αυτό, μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και συμπληρώθηκε ως την χαραγή με απιονισμένο νερό. Με το τελικό αυτό διάλυμα, γίνεται ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του Cr(VI) με UV-VIS φασματομετρία υπεριώδους ορατού (μήκος κύματος 540 nm). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την μέτρηση αυτή, αναλύεται παρακάτω, αφού χρησιμοποιήθηκε αυτούσια για την μέτρηση του Cr(VI) στα batch πειράματα προσρόφησης.

### 3.10. Batch πειράματα για την διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας του εξεταζόμενου εδάφους σε εξασθενές χρώμιο

Στόχος της εργασίας ήταν ο προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας σε εξασθενές χρώμιο του εξεταζόμενου εδάφους. Πραγματοποιήθηκαν λοιπόν, batch πειράματα προκειμένου να υπολογιστεί η ικανότητα του εδάφους να απομακρύνει το Cr(VI) καθώς και την επίδραση του pH και της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) (όπως μετρήθηκε με την προαναφερθείσα μέθοδο) στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης. Παρακάτω, αναλύονται οι πειραματικές διαδικασίες που έγιναν σε κάθε σειρά πειραμάτων. Επισημαίνεται πως ο λόγος υγρού διαλύματος προς στερεό υλικό ήταν σε κάθε περίπτωση σταθερός και ίσος με 0,05 (L/g).

#### 3.10.1. Επίδραση του pH

Ο στόχος των batch πειραμάτων, είναι να εκτιμηθεί η προσροφητική ικανότητα του εδάφους ως προς το Cr(VI) αλλά ταυτόχρονα να συνεκτιμηθεί η επίδραση του pH στην παραπάνω διαδικασία. Βάσει της βιβλιογραφίας, Adegoke et al. (2012) και Ajouyed et al. (2010) έχει βρεθεί πως με την αύξηση του pH παρατηρείται μείωση της προσροφούμενης ποσότητας του Cr(VI). Δημιουργήθηκε λοιπόν διάλυμα συνολικού όγκου 50 ml, προσθέτοντας σε κωνικές φιάλες των 250 ml, 1 gr εδάφους και συμπληρώνοντας με τα παρακάτω διαλύματα:

Αρχικά, προστέθηκε NaCl 0,01M (έγινε χρήση NaCl και όχι απιονισμένου νερού προκειμένου να προσομοιαστεί το υπόγειο νερό), οξύ ή βάση (HCl 0,1M ή NaOH 0,1M) ανάλογα με την τιμή του pH που θέλαμε να επιτευχθεί και διάλυμα εξασθενούς χρωμίου σε μορφή  $K_2Cr_2O_7$  5 ή 100 ppm. Πιο συγκεκριμένα, θέλαμε να επιτύχουμε αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 1 ή 5 ppm. Στην πρώτη περίπτωση, προσθέταμε 10 ml από το  $K_2Cr_2O_7$  5 ppm και στην δεύτερη 2,5 ml  $K_2Cr_2O_7$  100 ppm.

Κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργήθηκαν δείγματα με εύρος pH 4 έως 8 τα οποία εξετάστηκαν ως προς την προσρόφηση. Μετά την Παρασκευή των δειγμάτων, τοποθετήθηκαν σε επιτραπέζιο αναδευτήρα για 24 ώρες στις 150 rpm και σε θερμοκρασία 25 °C



Εικόνα 3.8: Επιτραπέζιος Αναδευτήρας

Στη συνέχεια μετρήθηκε το pH κάθε δείγματος με τη βοήθεια βαθμονομημένου pH-μέτρου. Σε όλα τα δείγματα έγινε διήθηση και σφαιρικές των 10 ml συμπληρώθηκαν με 7,5 ml από το διηθημένο δείγμα. Σε κάθε σφαιρική προστέθηκαν 1 ml διαλύματος  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (συγκέντρωσης 1M), 1 ml διαλύματος  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (συγκέντρωσης 4M) και 0,2 ml διαλύματος 1,5-diphenylcarbazide. Παράχθηκε ένα κόκκινο-βιολετί χρώμα. Η αντίδραση είναι πολύ ευαίσθητη και ο δείκτης απορρόφησης είναι περίπου 40,000 ανά γραμμομόριο χρωμίου στα 540 nm.



Εικόνα 3.9: Φωτογραφία κατά την εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας. Μετά την προσθήκη του 1,5-diphenylcarbazide τα δείγματα αποκτούν αυτό το βιολετί χρώμα.

Η κάθε σφαιρική συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Η ποσότητα του χρωμίου στα δείγματα μετρήθηκε με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου HACH DR/2800 στα 543 nm.



*Εικόνα 3.10: Φασματοφωτόμετρο HACHDR/2800*

Σημειώνεται τέλος πως το όργανο έχει βαθμονομηθεί με χρήση διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου γνωστής συγκέντρωσης, προκειμένου να είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων. Τα αποτελέσματα έπειτα, μέσω του Microsoft Excel, ταξινομήθηκαν σε πίνακες ανάλογα με τις αρχικές συγκεντρώσεις αλλά και την κάθε γεώτρηση που εξετάστηκε και κατασκευάστηκαν διαγράμματα προσρόφησης και απομάκρυνσης του Cr(VI).

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1. Γεωχημικός Χαρακτηρισμός του Εδάφους

#### 4.1.1. Κοκκομετρική ανάλυση και κατασκευή καμπυλών κοκκομετρίας

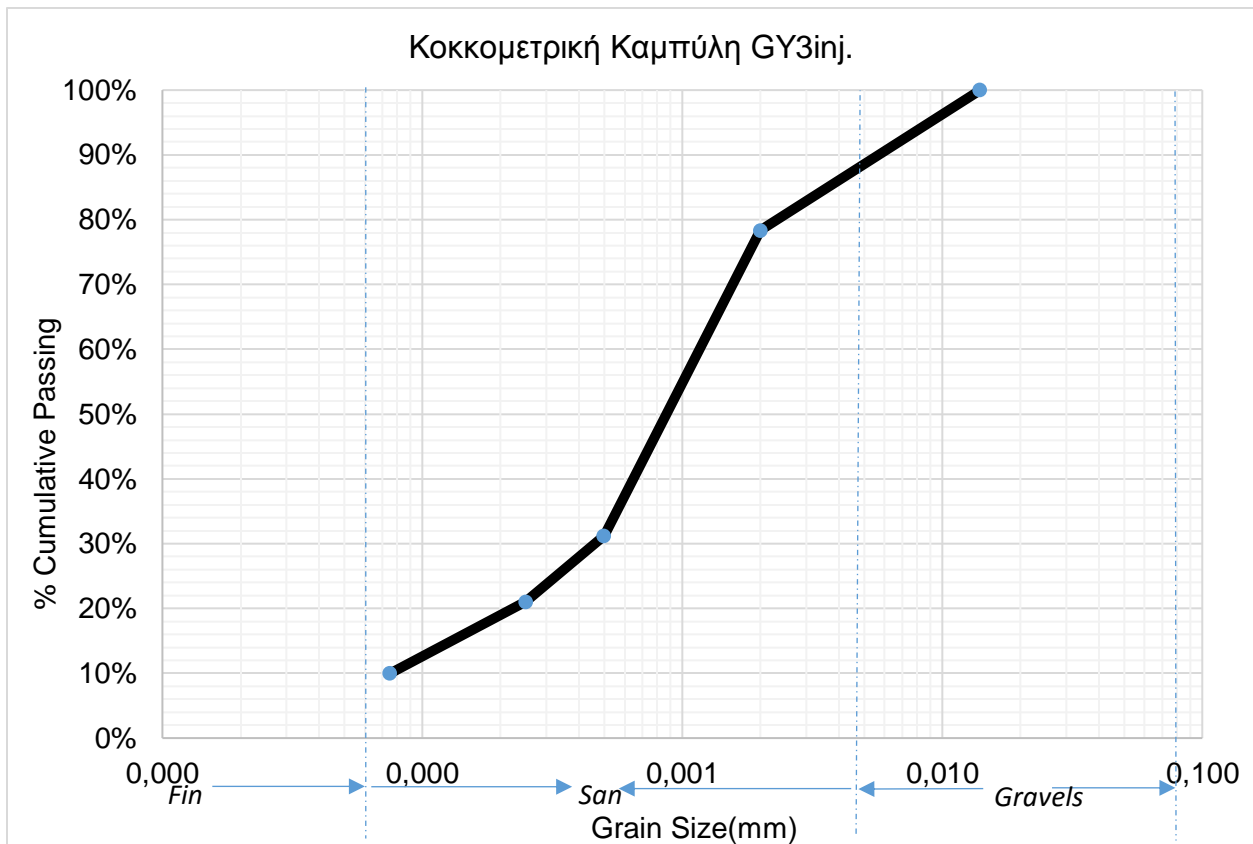
Κοκκομετρική καμπύλη, ονομάζεται το διάγραμμα που προκύπτει από την προβολή του επι τοις εκατό (%) αθροιστικού βάρους ως προς το μέγεθος των κόκκων. Χρησιμοποιείται για την κατανόηση της κατανομής του μεγέθους των κόκκων του εδάφους προς εξέταση. Για την κατασκευή της συνεπώς, γίνεται κοσκίνηση με διαδοχικά κόσκινα, τα οποία έχουν διαφορετικές διαμέτρους οπών. Σημειώνονται τα βάρη που κατακρατούνται πάνω στο κάθε κόσκινο και ποσοτικοποιείται η σωρευτική επι τοις εκατό ποσότητα που περνάει μέσα από τις οπές των κόσκινων. Παρακάτω, παρουσιάζονται και η ανάλυση καθώς και η κοκκομετρική καμπύλη για κάθε γεώτρηση ξεχωριστά.

Για την γεώτρηση GY3inj. είναι:

Κοκκομετρική Ανάλυση για γεώτρησης GY3inj	
Εδαφικό κλάσμα (mm)	Σωρευτικό ποσοστό (%)
-4,75	100,00%
-2	81,53%
0,5<d<2	39,44%
0,25<d<0,5	20,84%
0,075<d<0,25	5,81%
d<0,075	0,00%

Πίνακας 4.1: Κοκκομετρική ανάλυση γεώτρησης GY3inj.

Ενώ παρακάτω, φαίνεται η καμπύλη Κοκκομετρίας για την ίδια γεώτρηση:



Διάγραμμα 4.4: Κοκκομετρική Καμπύλη γεώτρησης GY3inj.

Το έδαφος της γεώτρησης GY3inj αποτελείται από άμμο σε ποσοστό 75% και από χαλίκι σε ποσοστό 25%.

Για την γεώτρηση GY4 είναι:

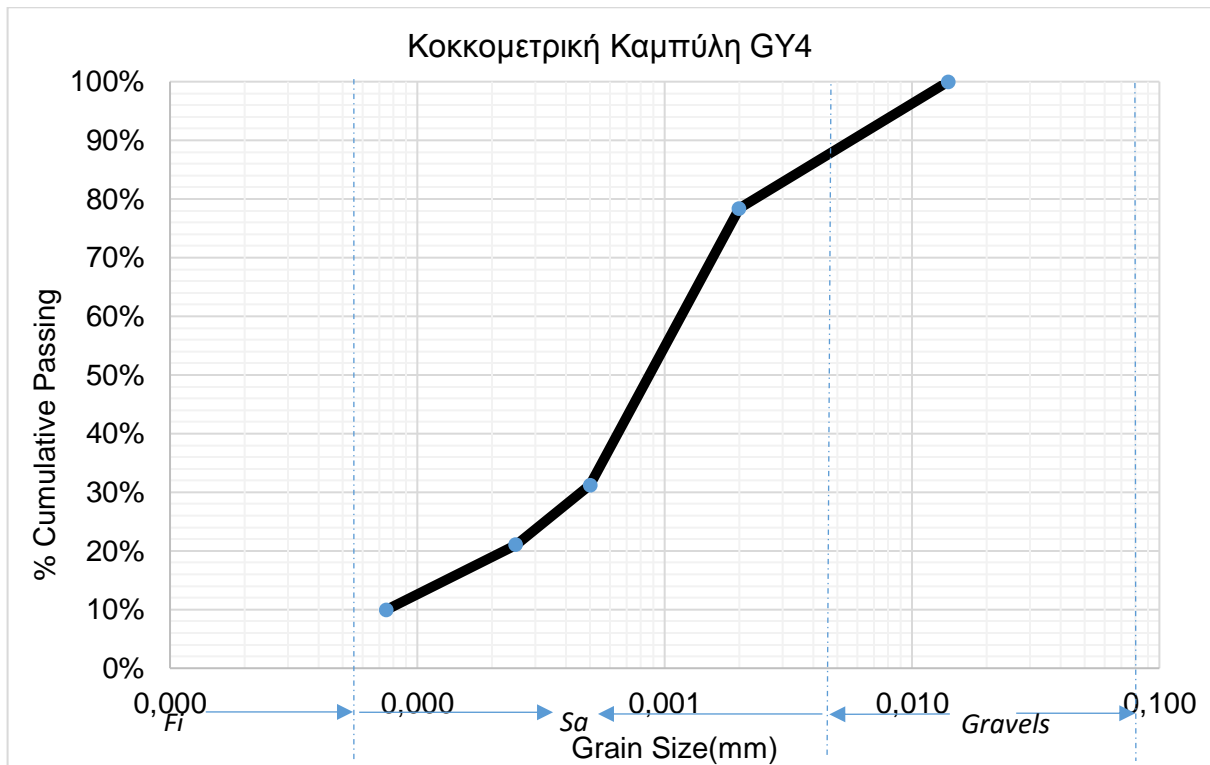
#### Κοκκομετρική Ανάλυση γεώτρησης GY4

Εδαφικό κλάσμα (mm)	Σωρευτικό ποσοστό (%)
-4,75	100,00%
-2	80,40%
0,5<d<2	38,90%

0,25<d<0,5	20,69%
0,075<d<0,25	5,57%
d<0,075	0,00%

Πίνακας 4.2:Κοκκομετρική ανάλυση γεώτρησης GY4.

Και η καμπύλη είναι η παρακάτω:



Διάγραμμα 4.5: Κοκκομετρική Καμπύλη γεώτρησης GY4

Το έδαφος της γεώτρησης GY4 αποτελείται από 75% άμμο και 25% χαλίκι. Είναι παρόμοιο δηλαδή, με αυτό της γεώτρησης GY3inj.

Για την γεώτρηση GY5, είναι:

Κοκκομετρική Ανάλυση γεώτρησης GY5	
Εδαφικό κλάσμα (mm)	Σωρευτικό ποσοστό (%)
-4,75	100,00%
-2	78,36%

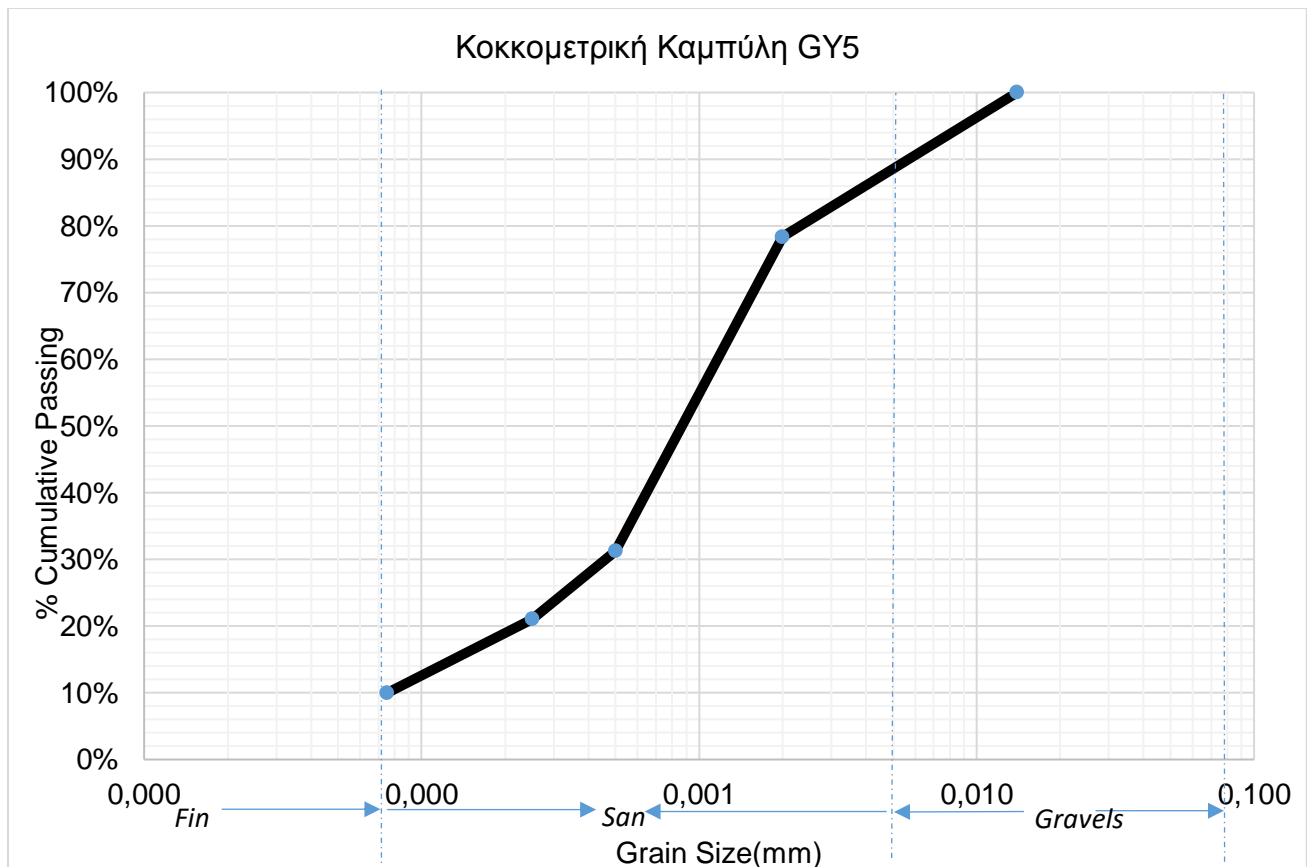


$0,5 < d < 2$	31,22%
$0,25 < d < 0,5$	21,02%
$0,075 < d < 0,25$	9,96%
$d < 0,075$	0,00%

Πίνακας 4.3: Κοκκομετρική ανάλυση γεώτρησης GY5.

Στον παραπάνω πίνακα, φαίνεται πως στην γεώτρηση GY5 έχουμε μικρότερη κατακράτηση στο κόκκινο με διάμετρο οπών  $0,075(\text{mm})$  σε σχέση με αυτή των δύο προηγούμενων γεωτρήσεων GY3inj και GY4. Δηλαδή, το εδαφικό δείγμα που εξετάστηκε περιέχει περισσότερο λεπτόκοκκο υλικό, με κόκκους διαμέτρου  $d < 0,075(\text{mm})$ . Το παραπάνω γεγονός, επαληθεύεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί. Σε αυτό φαίνεται μια μεγαλύτερη ποσοστιαία ποσότητα σε αμμώδη τύπο εδάφους. Συγκεκριμένα, αν και έχει παρόμοια κατανομή, το έδαφος απαρτίζεται από 83% άμμο και 17% χαλίκια.

**Η κοκκομετρική καμπύλη της γεώτρησης GY5 είναι:**



Διάγραμμα 4.6: Κοκκομετρική Καμπύλη γεώτρησης GY5.

Είναι λοιπόν σαφές πως το έδαφος και των τριών γεωτρήσεων παρουσιάζει παρόμοια κατανομή στην κοκκομετρία του, με το 75-80% του εδάφους να είναι αμμώδες ενώ το υπόλοιπο 20-25% να αποτελείται από χαλίκια. Επισημαίνεται τέλος, πως οι γεωτρήσεις GY3 και GY4 έχουν σχεδόν πανομοιότυπη κοκκομετρία ενώ η GY5 διαφέρει ελάχιστα με 5% περισσότερη ποσότητα εδάφους με  $d < 0,075(\text{mm})$  μέγεθος κόκκων.

#### 4.1.2. Μέθοδος Βουγιούκου

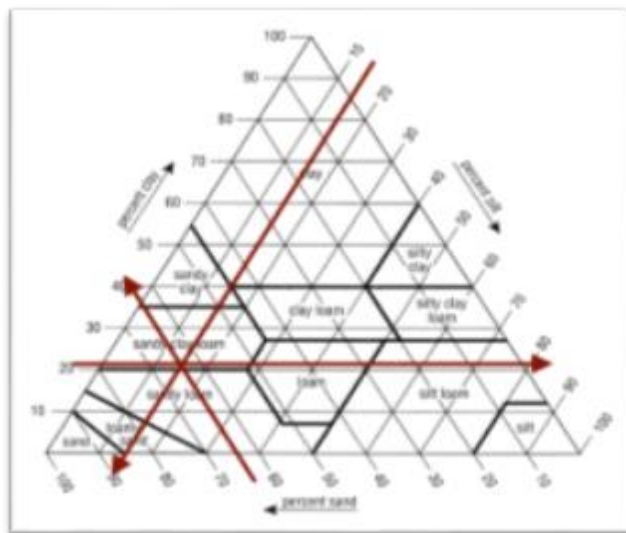
Με την μέθοδο Βουγούκος, G. 1962 όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, είναι δυνατό να βρεθεί ο τύπος του εδάφους. Οι μετρήσεις που προέκυψαν είναι οι παρακάτω:

A/A	Γεώτρηση	Βάρος (g)	ΑΡΓΙΛΟΣ+ΙΛΥΣ %	ΑΜΜΟΣ%	ΑΡΓΙΛΟΣ %	ΙΛΥΣ %
1	GY5	50	35,74	64,26	22,34	13,4
2	GY3 (31.3-33m)	50	41,22	58,78	25,76	15,46

Πίνακας 4.4: Μετρήσεις μεθόδου Βουγούκος G. 1962

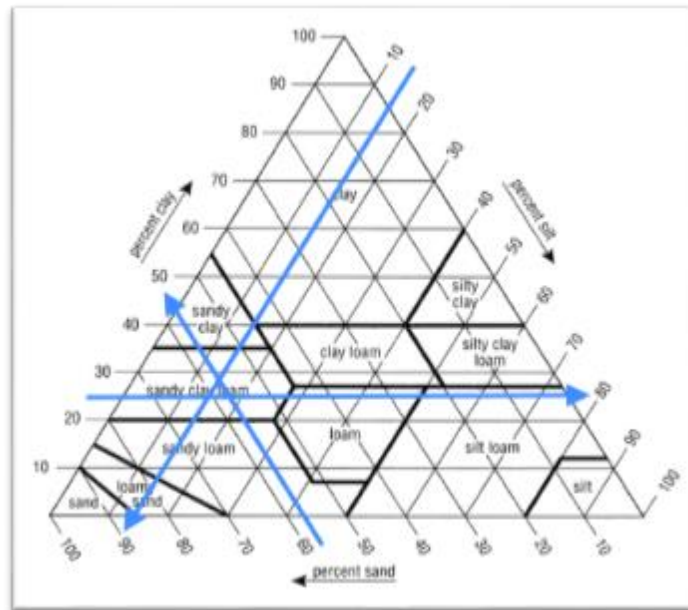
Έπειτα, χρησιμοποιώντας την επί τοις εκατό περιεκτικότητα του εδάφους σε άργιλο, άμμο και ιλύ και χαράσσοντας ευθείες στο γράφημα της μεθόδου μπορεί να υπολογιστεί ο τύπος του εδάφους.

Για την γεώτρηση GY5 είναι:



Διάγραμμα 4.7: Τριγωνικό διάγραμμα υφής εδάφους για την γεώτρηση GY5.

Ενώ για την γεώτρηση GY3 είναι:



Διάγραμμα 4.8: Τριγωνικό διάγραμμα υφής εδάφους για την γεώτρηση GY3.

Και για τις δύο γεωτρήσεις ο τύπος του εδάφους είναι αμμώδης αργιλοπυλός. Επισημαίνεται δε, πως η άργιλος αποτελείται από πεπλατυσμένους κόκκους, είναι πολύ πλαστική σε υγρή κατάσταση, και έχει μεγάλη ικανότητα προσρόφησης αερίων, νερού και ιόντων.

#### 4.1.3. Μέτρηση Ολικού και Οργανικού Άνθρακα

Με την μέθοδο Walkley-Black μετρήθηκε ο Οργανικός Άνθρακας του εδάφους των γεωτρήσεων GY3 και GY5. Η παραπάνω μέτρηση είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς, η οργανική ύλη του εδάφους έχει χαρακτηριστεί ως ένας από τους πιο σημαντικούς αναγωγικούς παράγοντες του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) (Bartlett and Kimble, 1976, James and Bartlett, 1983). Ο Ολικός Άνθρακας, έχει μετρηθεί με την συσκευή LECO που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και πιο συγκεκριμένα ο Ολικός αλλά και ο Οργανικός άνθρακας του εδάφους.

	Ολικός Άνθρακας(%)	Οργανικός Άνθρακας (%)	Οργανική Ύλη(%)
GY3	3,11	0,16	0,27
GY5	-	<0,10	0,17

Πίνακας 4.5: Μέτρηση Ολικού και Οργανικού Άνθρακα.

#### 4.1.4. Μέτρηση pH εδάφους

Με την μέθοδο του Οργανισμού Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. που αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 3. μετρήθηκε το pH του εδάφους των τριών γεωτρήσεων στις οποίες έγινε γεωχημικός χαρακτηρισμός, αλλά και πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου Cr(VI). Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Γεώτρηση	pH
GY5	8,04
GY3inj	8.24
GY4	8.13

Πίνακας 4.6: Τιμές pH εδάφους.

#### 4.1.5. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας (Μέθοδος BET)

Η διαδικασία της μέτρησης της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους για τα εδάφη είναι δύσκολη. Υπάρχουν λίγες διαθέσιμες τεχνικές αλλά καμία από αυτές δεν είναι απλή και εύκολη στην χρήση. Η πιο ευρέως διαδεδομένη είναι αυτή των Brunauer, Emmett και Teller (BET), βάσει της οποίας γίνεται ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας (εσωτερικής ή εξωτερικής), μετρώντας την ποσότητα του φυσικώς προσροφημένου αερίου. Η μέθοδος είναι απλή στην εφαρμογή, ωστόσο προϋποθέτει κατανόηση των μαθηματικών εξισώσεων που έχουν αναπτυχθεί προκειμένου να υπολογισθεί η ειδική επιφάνεια και για τον λόγο αυτό θεωρείται απαιτητική. Χρησιμοποιείται κυρίως για πολυστρωματικές διεργασίες προσρόφησης από στερεά σωματίδια των εδαφών. Στο συγκεκριμένο εδαφικό δείγμα, η ειδική επιφάνεια μετρήθηκε: 42.08 m<sup>2</sup>/g.

#### 4.1.6. Δυναμικό Εξουδετέρωσης (NP)

Η παραπάνω έννοια, δυναμικό εξουδετέρωσης ή αλλιώς neutralization potential, εκφράζει (σε κιλά) την ποσότητα του ανθρακικού ασβεστίου που βρίσκονται ανά τόνο εδάφους και έχει υπολογιστεί προκειμένου να συγκριθούν δύο γεωτρήσεις, από τις οποίες η μία είναι ρυπασμένη με εξασθενές χρώμιο ενώ η άλλη όχι. Υπολογίστηκε το δυναμικό εξουδετέρωσης

$$NP = \frac{(N_{HCl} \times V_{HCl} - N_{NaOH} \times V_{NaOH})}{W} \times 50$$

όπου

NP: Δυναμικό εξουδετέρωσης, kgCaCO<sub>3</sub>/t

N: Κανονικότητα του HCl και του NaOH που

χρησιμοποιήθηκε

V: Όγκος (ml) του HCl και του NaOH που χρησιμοποιήθηκε

W: Βάρος δείγματος, (gr)

Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Δείγμα	W(g)	NaOH(ml)	HCl	NP, kg CaCO <sub>3</sub> /t
GY5	2,09	10	25	578,95
GY3 inj 31-133m	2,0191	4,4	24	583,43

Πίνακας 4.7: Δυναμικό Εξουδετέρωσης.

#### 4.1.7 Προσδιορισμός Άμορφων Οξειδίων Σιδήρου

Τα άμορφα οξείδια του σιδήρου μετρήθηκαν βάση της μελέτης των Chao και Zhou 1983, προκειμένου να συνεκτιμηθεί η συγκεντρωσή τους στην διαδικασία της προσρόφησης καθ'όσον μικρή συγκέντρωσή τους, λειτουργεί ανασταλτικά στην προσροφητική ικανότητα του εδάφους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Γεώτρηση	Συγκέντρωση Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (am) (g/kg εδάφους)
GY3inj.	1,00
GY4	1,95
GY5	0,43

Πίνακας 4.8: Συγκέντρωση άμορφων οξειδίων Σιδήρου.

#### 4.1.8. X-RayFluorescence

Η μέθοδος X-RayFluorescence ή αλλιώς φθορισμομετρία ακτινών Χ, αποτελεί μια μέθοδο με την οποία μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για την ολική σύσταση ενός υλικού, στην συγκεκριμένη περίπτωση, εδάφους. Πιο συγκεκριμένα, οι φθορίζουσες ακτίνες Χ που δημιουργούνται από το δείγμα, περνούν από ένα σπекτρομέτρο (φασματομέτρο) βάσει του οποίου προσδιορίζονται τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος καθώς και η ένταση αυτών. Έτσι, κάνοντας χρήση μαθηματικών σχέσεων, είναι δυνατός, όχι μόνο ο

ποιοτικός αλλά και ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων που υπάρχουν στο υλικό υπό εξέταση. Αποτελεί μια γρήγορη ακριβή και μη-επεμβατική μέθοδο, ταυτόχρονα όμως, με μεγάλη πιστότητα. Έχει εφαρμογές σε πολλά πεδία, όπως την ορυκτολογία, την γεωλογία καθώς και για περιβαλλοντικές αναλύσεις νερού και αποβλήτων. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, για το υπό μελέτη έδαφος, η μέθοδος δίνει ποσοτικά αποτελέσματα για την συγκέντρωση σε γρανά κιλό (kg) εδάφους για τα παρακάτω στοιχεία:

- Μαγνήσιο (Mg)
- Πυρίτιο (Si)
- Ασβέστιο (Ca)
- Σίδηρο (Fe)
- Νάτριο (Na)
- Αργίλιο (Al)
- Κάλιο (K)
- Τιτάνιο (Ti)
- Χρώμιο (Cr)
- Μαγγάνιο (Mn)
- Νικέλιο(Ni)
- Ζιρκόνιο(Zr)

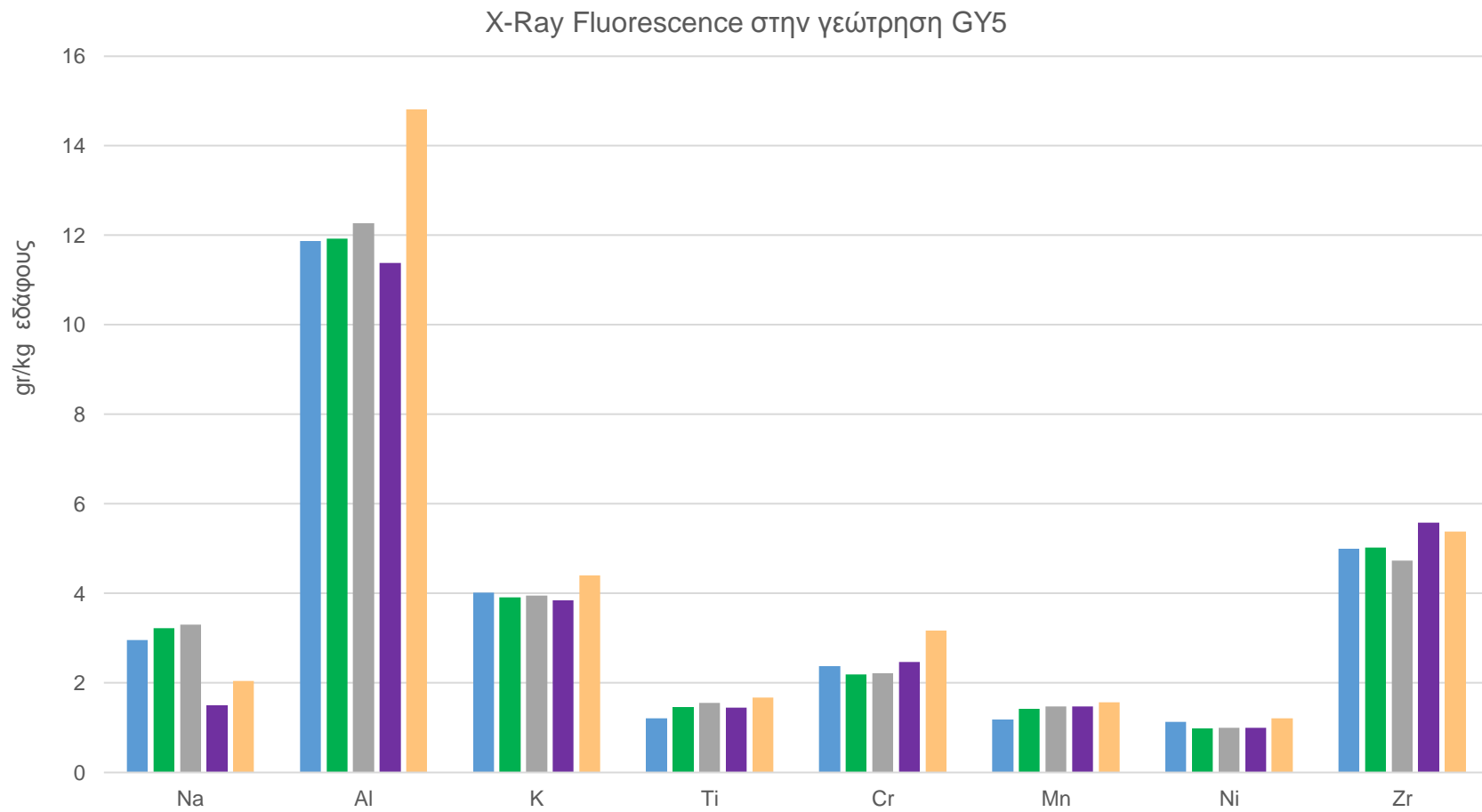
Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, ποσοτικά σε μορφή πινάκων για κάθε γεώτρηση ξεχωριστά, καθώς και ποιοτικά σε μορφή διαγραμμάτων. Διευκρινίζεται πως για κάθε γεώτρηση παρουσιάζονται δύο ραβδογράμματα με ομαδοποιημένα τα στοιχεία που αναφέρθηκαν παραπάνω (ανάλογα με την συγκέντρωσή τους σε gr/kg εδάφους), γεγονός που στοχεύει στην καλύτερη κατανόηση των ραβδογραμμάτων.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα της μεθόδου για την γεώτρηση GY5:

Soil Sample	Grain Size(mm)	Elements (gr/kg)											
		Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Zr
1st fraction	-2	2,956	57,432	11,876	98,452	4,021	161,34	1,212	2,376	1,188	41,954	1,133	4,992
2nd fraction	0,5<d<2	3,22	56,742	11,922	97,953	3,914	158,357	1,462	2,186	1,428	40,677	0,982	5,029
3rd fraction	0,25<d<0,5	3,302	56,1	12,266	99,587	3,956	164	1,554	2,222	1,48	41,328	0,994	4,728
4th fraction	0,075<d<0,25	1,506	54,99	11,382	97,253	3,839	169,143	1,445	2,465	1,471	43,377	1,002	5,58
5th fraction	d<0,075	2,04	64,2	14,808	115,22	4,401	157,143	1,679	3,169	1,561	47,88	1,212	5,386

Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα XRFγεώτρησης GY5.

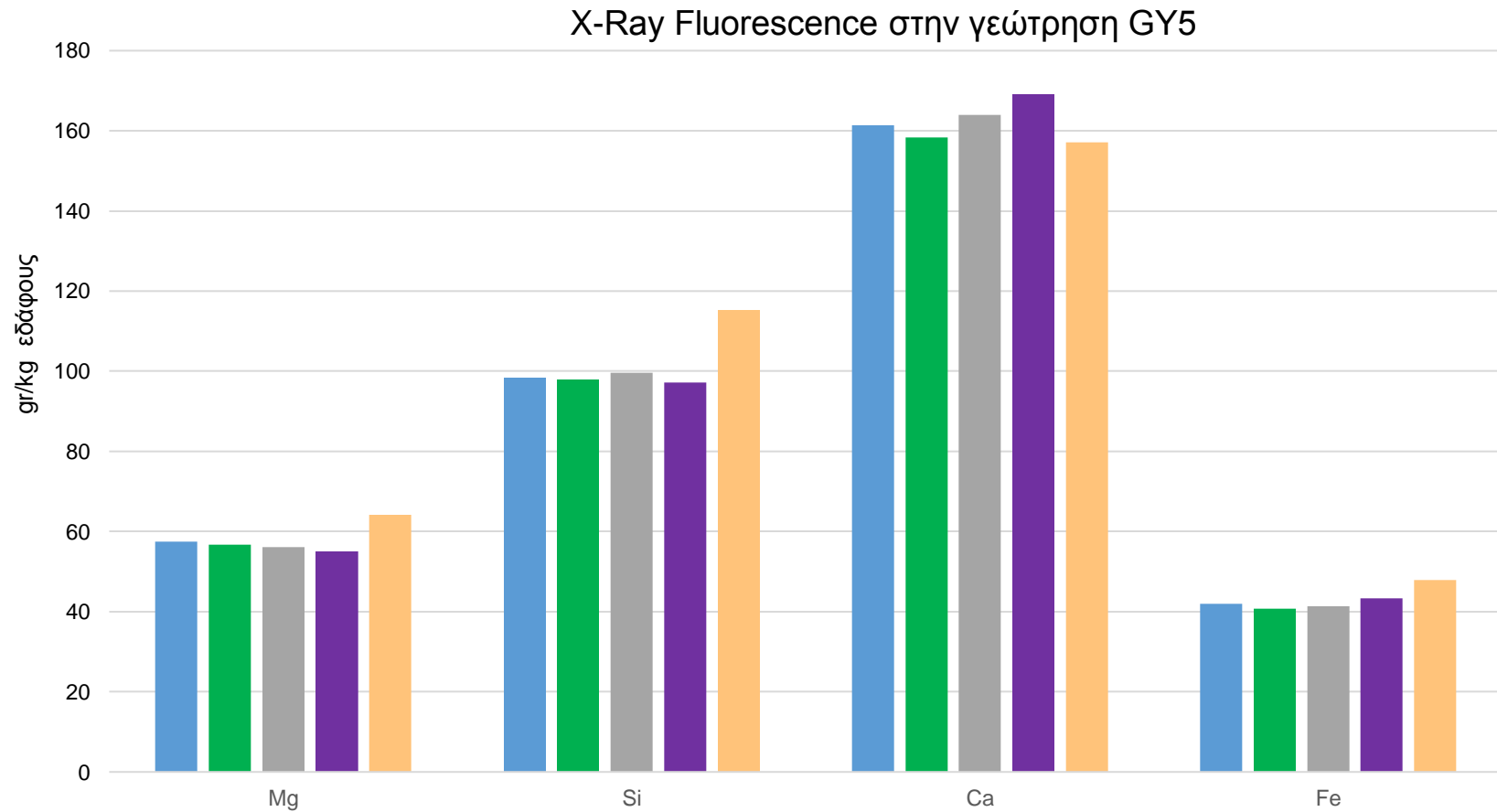
Η διαγραμματική απεικόνιση για τα στοιχεία Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr παρουσιάζεται παρακάτω:



Διάγραμμα 4.9: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για την γεώτρηση GY5.



Ενώ στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του XRF για τα στοιχεία Mg, Si, Ca, Fe:



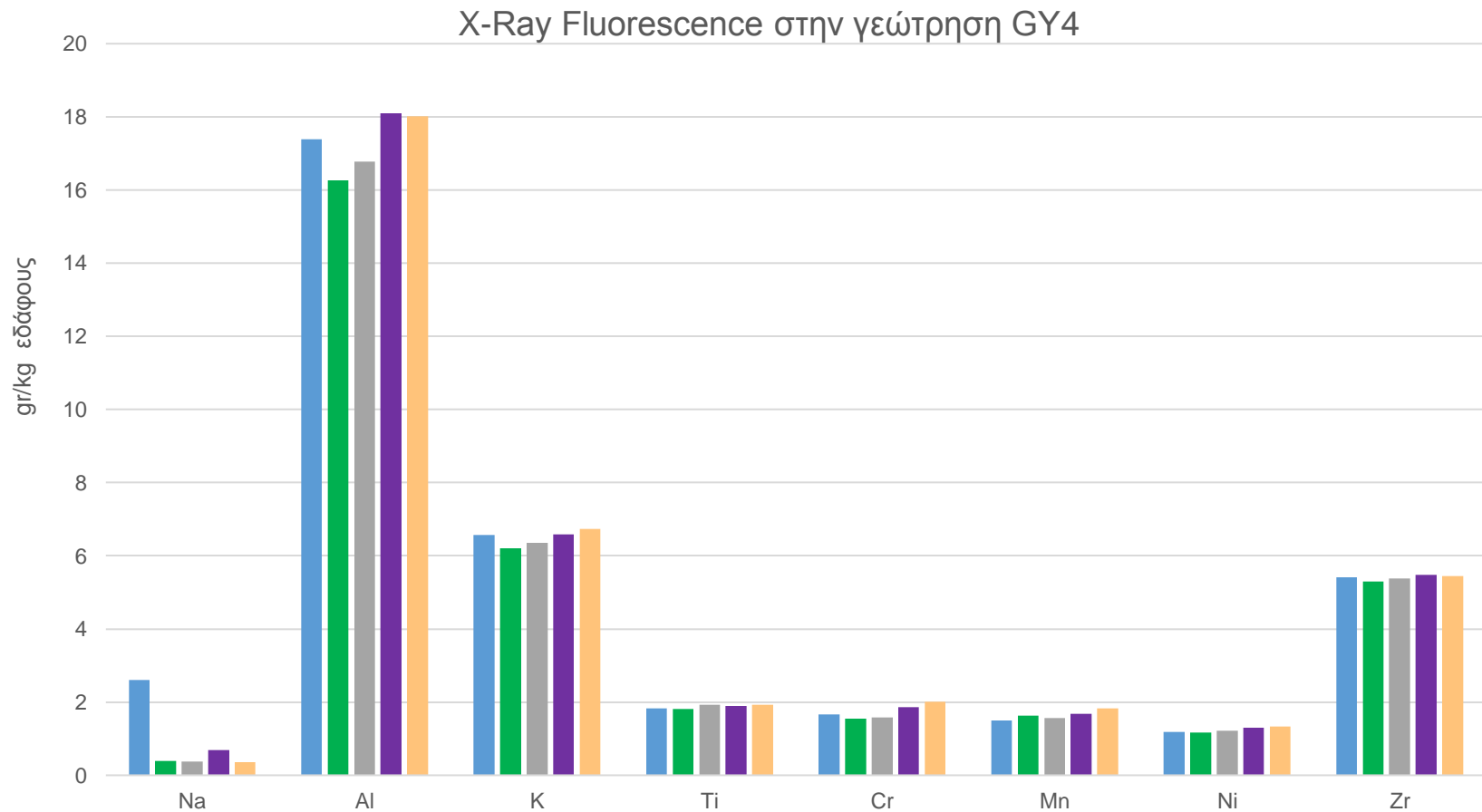
Διάγραμμα 4.10: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για την γεώτρηση GY5.

Ενώ για την γεώτρηση GY4 έχουμε:

Soil Sample	Grain Size(mm)	Elements (gr/kg)											
		Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Zr
1st fraction	-2	2,597	32,628	17,381	134,027	6,564	171,357	1,82	1,66	1,506	51,842	1,189	5,409
2nd fraction	0,5<d<2	0,393	30,564	16,264	125,02	6,199	169,857	1,818	1,554	1,629	53,767	1,167	5,301
3rd fraction	0,25<d<0,5	0,371	32,28	16,772	129,033	6,356	165,714	1,929	1,573	1,563	53,977	1,209	5,386
4th fraction	0,075<d<0,25	0,683	34,14	18,095	138,227	6,58	156,143	1,898	1,867	1,685	55,587	1,297	5,471
5th fraction	d<0,075	0,356	36,408	18,016	132,113	6,738	173,643	1,928	2,005	1,833	53,431	1,333	5,45

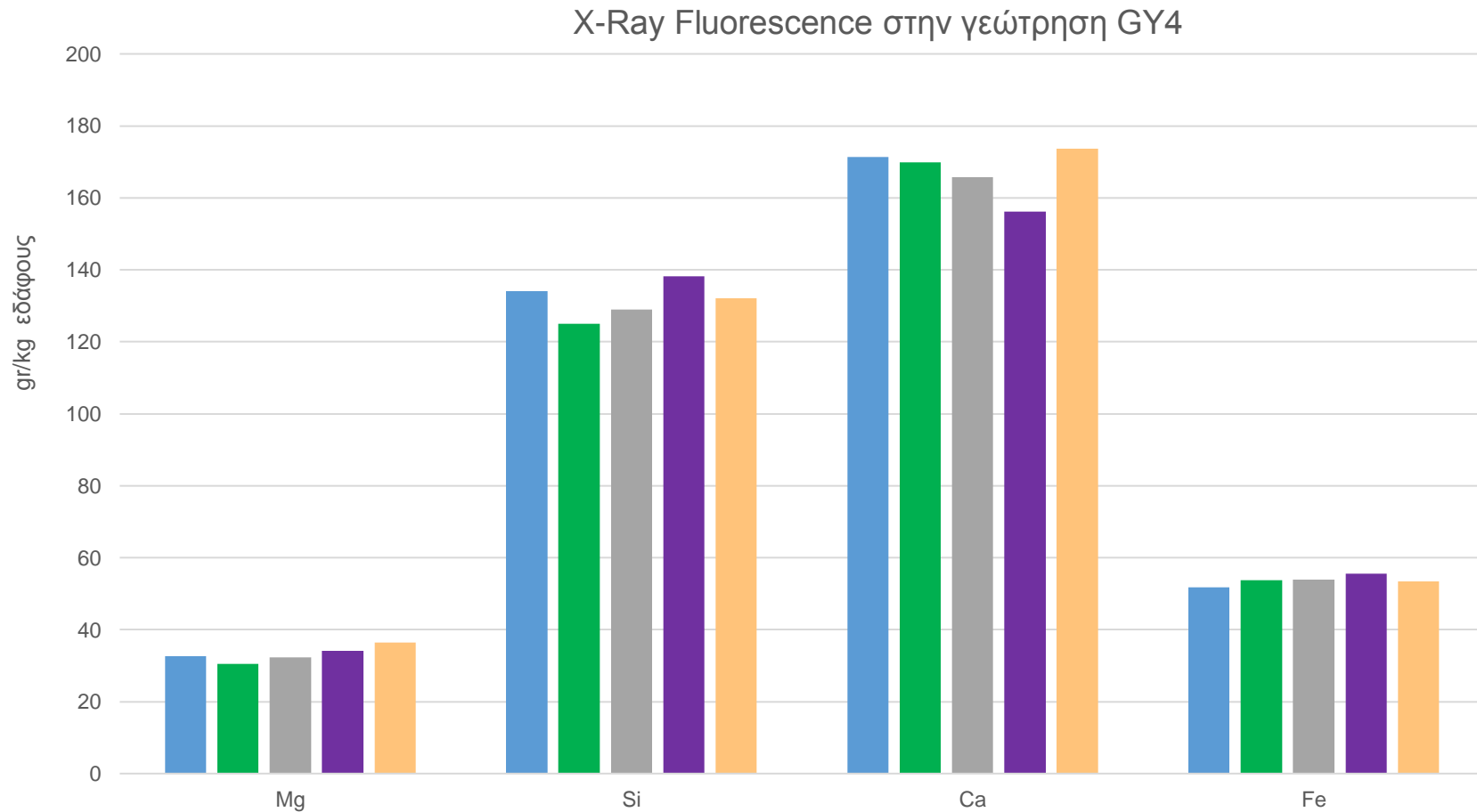
Πίνακας 4. 10:Αποτελέσματα XRF γεώτρησης GY4.

Η διαγραμματική απεικόνιση για τα στοιχεία Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr παρουσιάζεται παρακάτω:



Διάγραμμα 4.11: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για την γεώτρηση GY4.

Ενώ στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του XRF για τα στοιχεία Mg, Si, Ca, Fe:



Διάγραμμα 4.12: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για την γεώτρηση GY4.

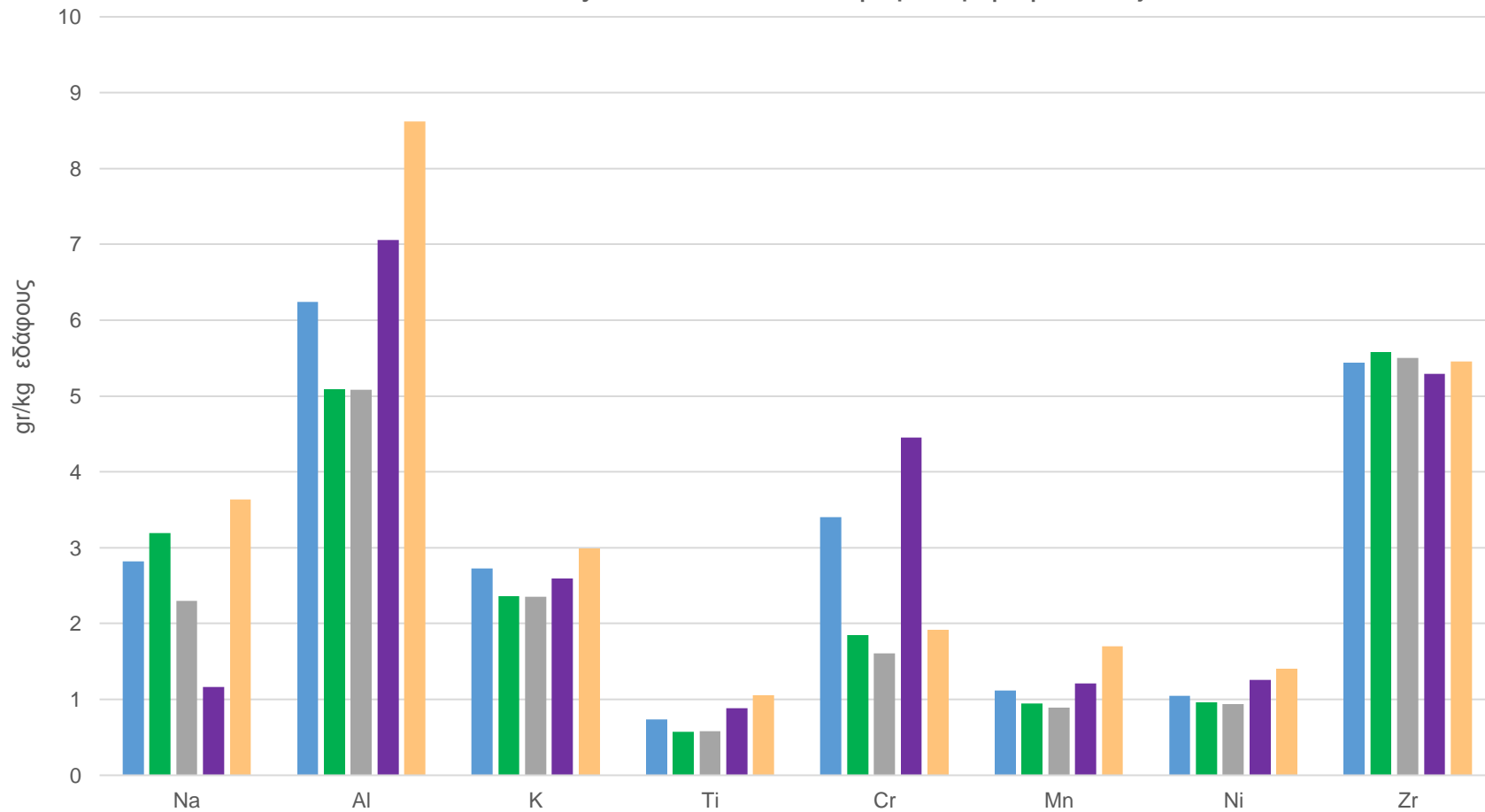
Τέλος, για την γεώτρηση GY3inj τα αποτελέσματα είναι:

Soil Sample	Grain Size(mm)	Elements (gr/kg)											
		Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Zr
1st fraction	-2	2,819	55,008	6,242	93,333	2,728	231,429	0,735	3,401	1,116	34,202	1,049	5,439
2nd fraction	0,5<d<2	3,19	51,048	5,093	82,927	2,358	247,357	0,575	1,847	0,944	30,464	0,959	5,578
3rd fraction	0,25<d<0,5	2,3	55,494	5,082	87,547	2,353	238,714	0,584	1,607	0,894	30,226	0,935	5,504
4th fraction	0,075<d<0,2 5	1,165	62,82	7,057	96,6	2,595	203,714	0,883	4,455	1,21	41,356	1,255	5,293
5th fraction	d<0,075	3,635	66,24	8,619	100,8	2,991	201,571	1,055	1,918	1,7	45,115	1,403	5,453

Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα γεώτρησης GY3inj.

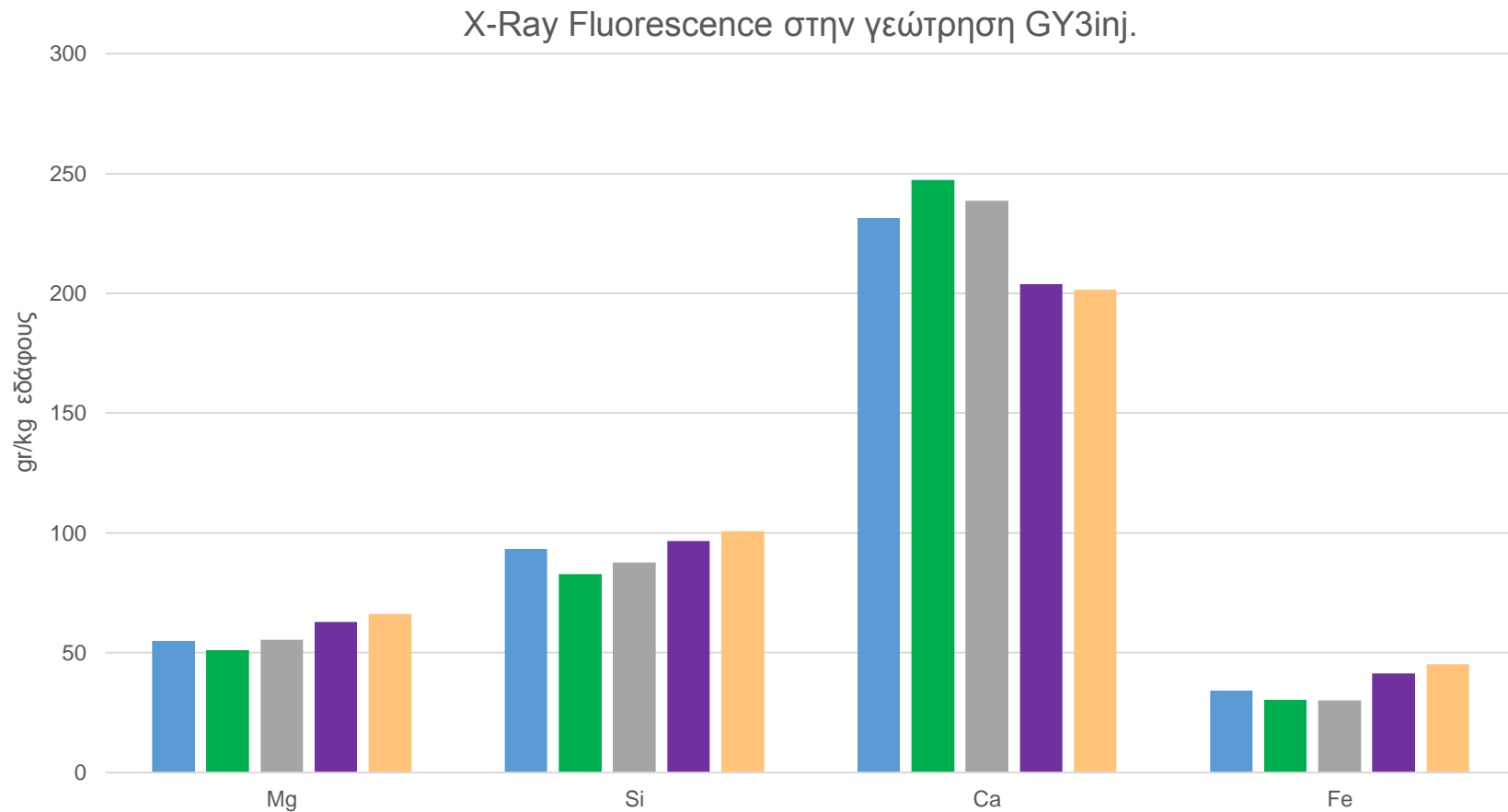
Η διαγραμματική απεικόνιση για τα στοιχεία Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr παρουσιάζεται παρακάτω:

### X-Ray Fluorescence στην γεώτρηση GY3inj.



Διάγραμμα 4.13: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για την γεώτρηση GY3inj.

Ενώ στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του XRF για τα στοιχεία Mg, Si, Ca, Fe:



Διάγραμμα 4.14: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για την γεώτρηση GY3inj.

Από τα παραπάνω διαγράμματα, προκύπτουν διάφορα συμπεράσματα που αφορούν τόσο τις συγκεντρώσεις των επιμέρους στοιχείων στις διαφορετικές κοκκομετρίες όπως επίσης και τις διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα στα εδάφη των τριών γεωτρήσεων που εξετάστηκαν. Ανάμεσα στις τρεις γεωτρήσεις υπάρχουν διαφορές και ομοιότητες ως προς τις συγκεντρώσεις (σε gr/kg εδάφους) των στοιχείων.

Αρχικά, η γεώτρηση GY4 εμφανίζει τις μεγαλύτερες κατ' απόλυτη τιμή συγκεντρώσεις για τα περισσότερα στοιχεία που μετρούνται από την μέθοδο XRF. Εμφανίζει δηλαδή, πολύ αυξημένη τιμή για το Αργίλιο (Al) σε όλο το φάσμα των εδαφικών κλασμάτων, δηλ. 16,7-18,1 gr/kg εδάφους σε σχέση με τις άλλες δύο, που εμφανίζουν μικρότερες τιμές 11 gr/kg και 7,5 gr/kg για την GY5 και την GY3inj. αντίστοιχα. Την ίδια συμπεριφορά, εμφανίζει και για το Κάλιο (K) και τον Σίδηρο (Fe), όπου στην πρώτη περίπτωση εμφανίζει 2,5 και 1,5 φορές μεγαλύτερες κατ' απόλυτη τιμή συγκεντρώσεις σε σχέση με τις άλλες δύο γεωτρήσεις, καθώς και για την δεύτερη, αναφορικά με τον Σίδηρο, που εμφανίζει κατά 25% μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τις GY3inj. και την GY5. Εμφανίζει παράλληλα, τις μικρότερες τιμές για το Μαγνήσιο σε σχέση με τις άλλες δύο γεωτρήσεις.

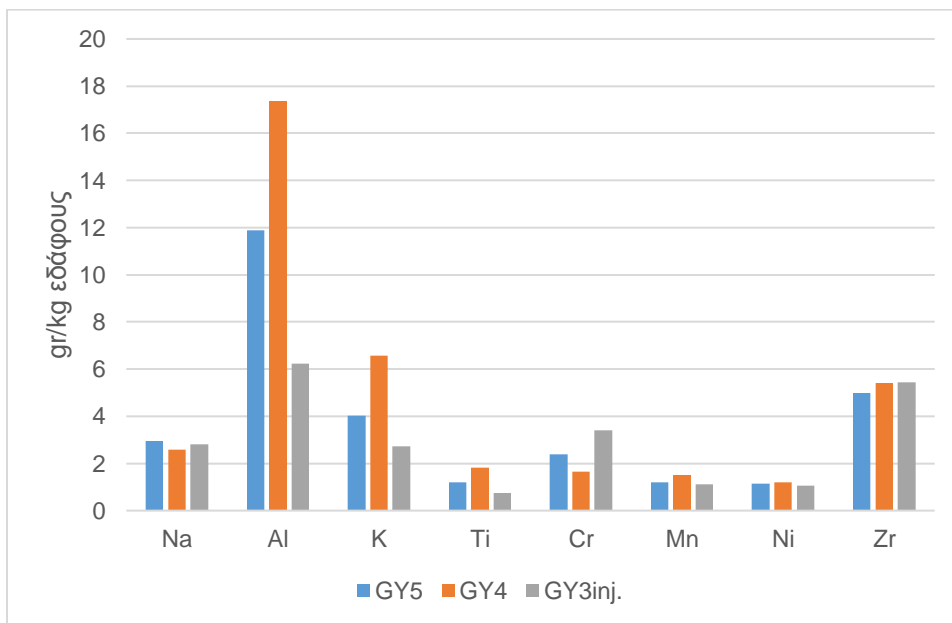
Για την γεώτρηση GY3inj. παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις στο Χρώμιο (Cr) σε δύο εδαφικά κλάσματα, δηλ. 4,5 και 3,5 gr/kg σε σχέση με 1,6 και 2 gr/kg που μετρήθηκαν στις γεωτρήσεις GY5 και GY4 καθώς επίσης στο Μαγνήσιο ενώ παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές για στοιχεία όπως το Αργίλιο, το Κάλιο και τον Σίδηρο. Τέλος, η GY3inj εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές για το Ασβέστιο (Ca), 230 gr/kg εδάφους σε σχέση με τα 160 gr/kg που εμφανίζουν οι υπόλοιπες δύο.

Για την γεώτρηση GY5, δεν παρατηρείται μια χαμηλή ή υψηλή συγκέντρωση σε σχέση με τις άλλες δύο εξετασθείσες γεωτρήσεις, παρατηρείται ωστόσο, σχεδόν σε όλα τα επιμέρους στοιχεία, πως η υψηλότερη τιμή που μετρήθηκε ήταν στην χαμηλότερη κοκκομετρία, δηλαδή σε αυτή κάτω από 0,075(mm). Το παραπάνω γεγονός, αν και θα αναλυθεί περεταίρω παρακάτω, είναι σύμφωνο με τις μελέτες των Wei et al. 2015, Li et al. 2011, Chen et al. 2011.

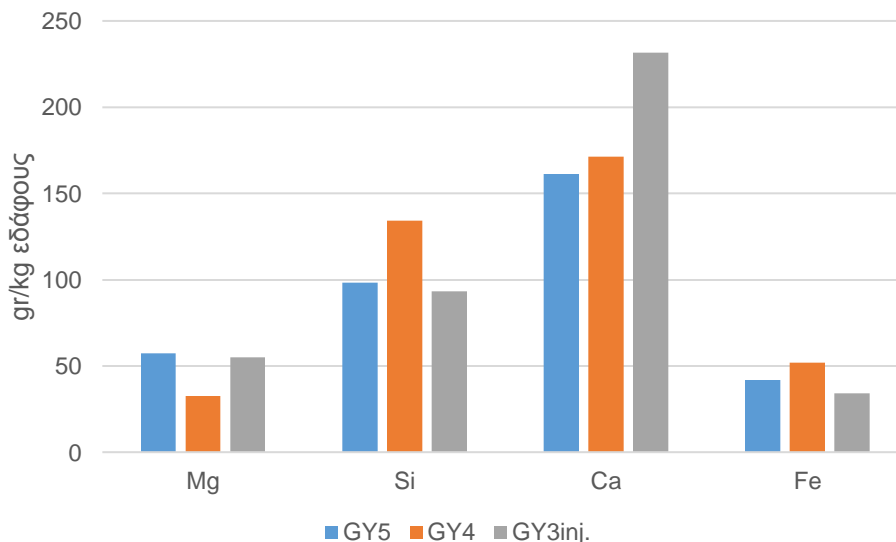
Στην επόμενη σελίδα, θα αναλυθεί η κατανομή κάθε στοιχείου με βάση την κοκκομετρία και στις τρεις γεωτρήσεις και θα γίνει προσπάθεια σύγκρισης με την βιβλιογραφία ως προς τα αποτελέσματα. Τα δεδομένα που προέκυψαν από την Φθορισμομετρία Ακτινών Χ (X-Ray Fluorescence), εκτός από την ομαδοποίηση που έγινε ανά γεώτρηση, ομαδοποιήθηκαν με βάση την κοκκομετρία. Παρακάτω, παρουσιάζονται δύο διαγράμματα ανά κοκκομετρία, με τα ίδια στοιχεία σε κάθε διάγραμμα όπως και σε αυτά των προηγούμενων σελίδων.



Για το εδαφικό κλάσμα <2(mm) είναι:



Διάγραμμα 4. 15: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για το εδαφικό κλάσμα <2mm.

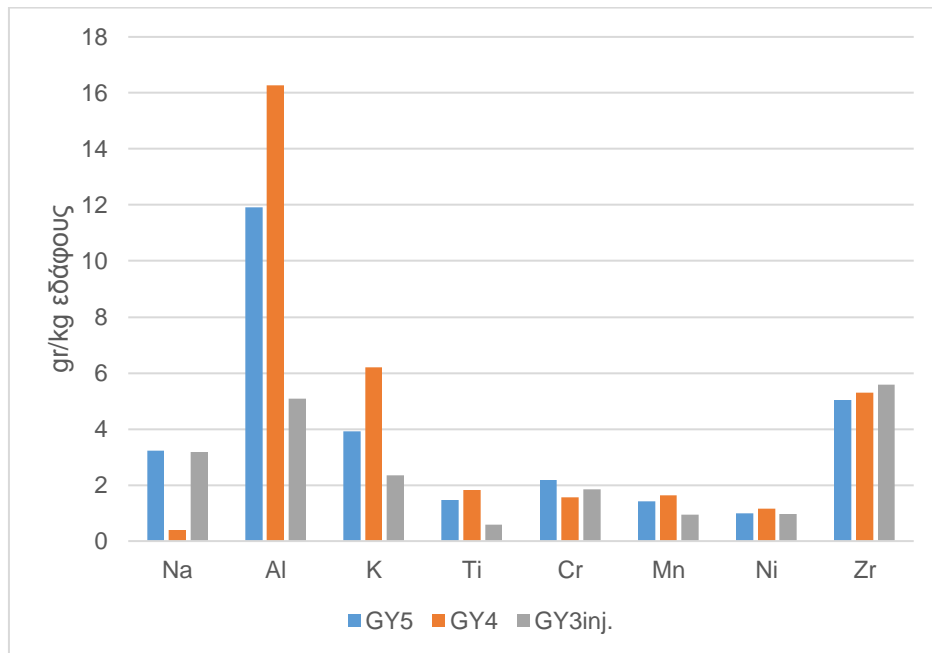


Διάγραμμα 4. 16: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για το εδαφικό κλάσμα <2mm

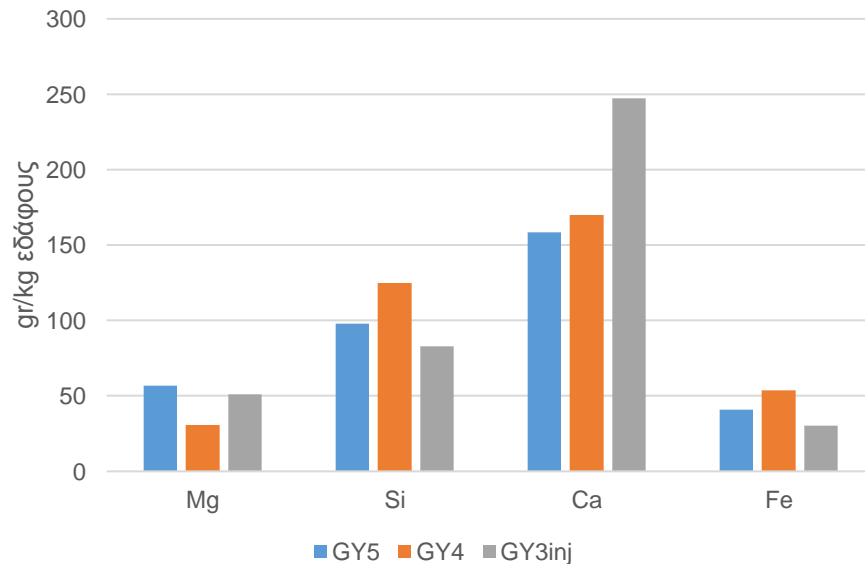
Στα παραπάνω διαγράμματα, αντιπροσωπεύεται το σύνολο της κοκκομετρίας κάτω από 2(mm). Φαίνεται καθαρά, πως η γεώτρηση GY4 εμφανίζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε όλα τα μετρούμενα στοιχεία, εκτός του Χρωμίου (Cr), του Νατρίου (Na) και του Μαγνησίου (Mg), στην παρούσα κοκκομετρία. Η γεώτρηση GY5, είναι αυτή με τις αμέσως επόμενες μεγαλύτερες τιμές ανά στοιχείο ενώ η γεώτρηση GY3inj. έχει τις

μεγαλύτερες τιμές Χρωμίου (Cr), γεγονός που επαληθεύεται από τις μετρήσεις πεδίου που έχουν γίνει για το χρώμιο στις γεωτρήσεις υπό εξέταση.

Για το εδαφικό κλάσμα  $0,5 < d < 2(\text{mm})$  είναι:

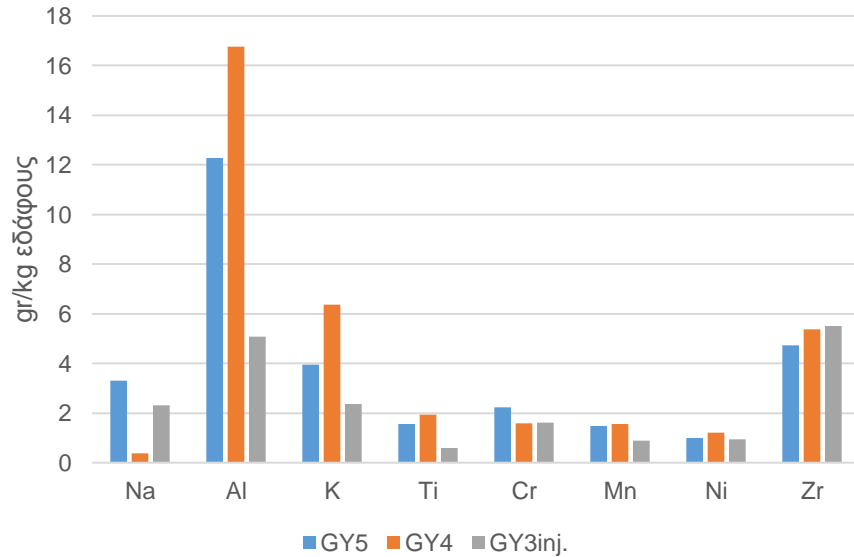


Διάγραμμα 4.17: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για το εδαφικό κλάσμα  $0,5 < d < 2(\text{mm})$ .

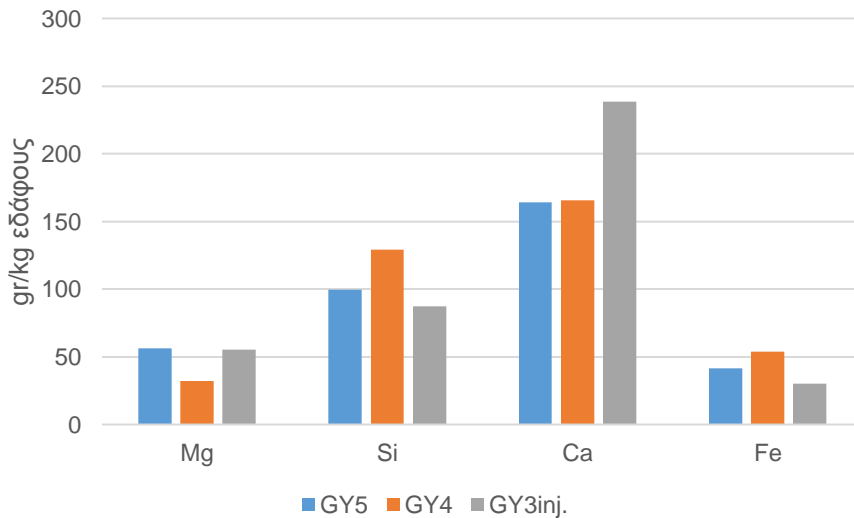


Διάγραμμα 4.18: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για το εδαφικό κλάσμα  $0,5 < d < 2(\text{mm})$ .

Για το εδαφικό κλάσμα  $0,25 < d < 0,5$  (mm) είναι:



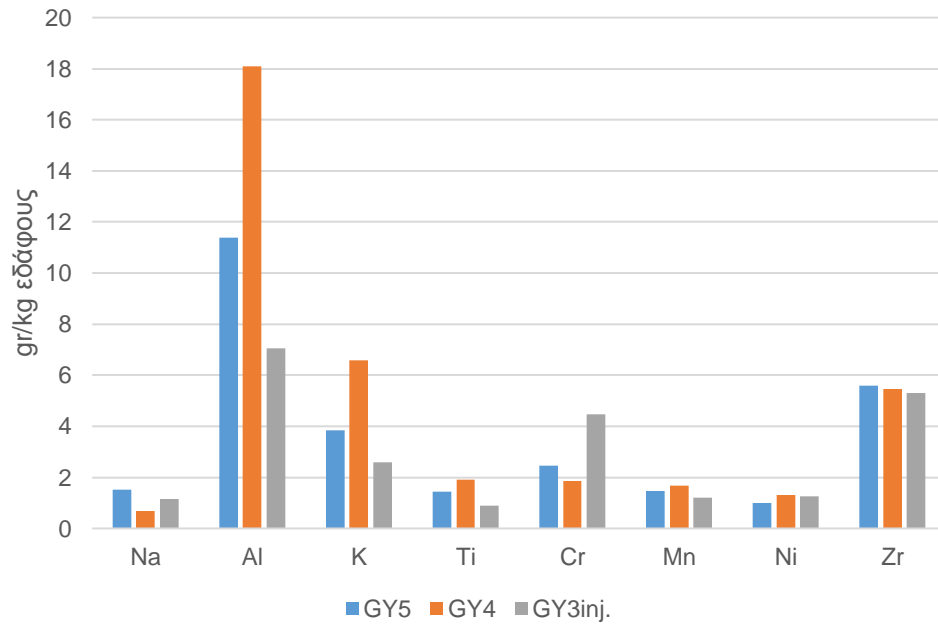
Διάγραμμα 4.19: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για το εδαφικό κλάσμα  $0,25 < d < 0,5$  (mm).



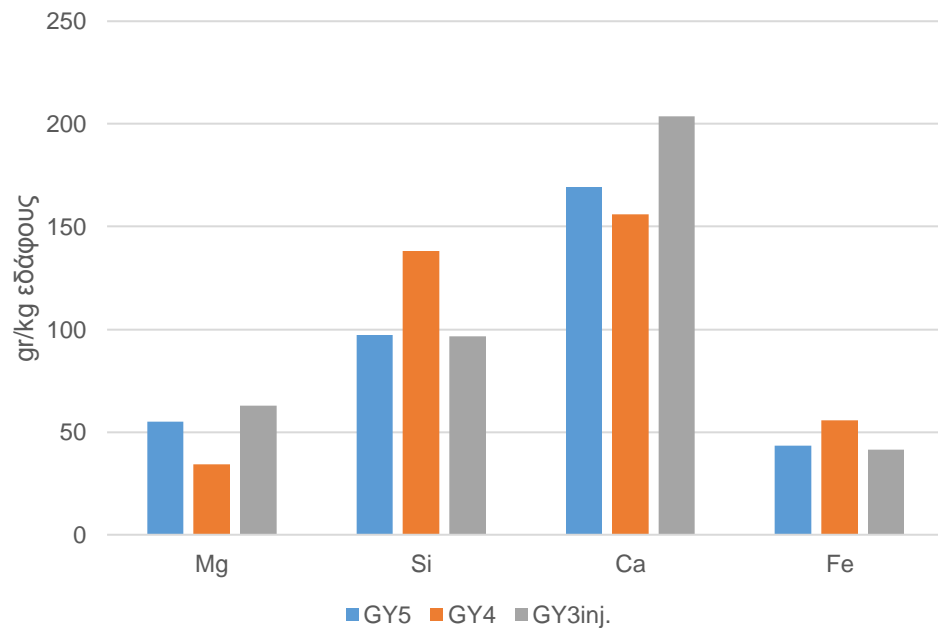
Διάγραμμα 4.20: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για το εδαφικό κλάσμα  $0,25 < d < 0,5$  (mm).

Στα παραπάνω τέσσερα διαγράμματα, παρουσιάζεται η στοιχειακή συγκέντρωση κατανεμημένη ανά κοκκομετρία για τις τρεις γεωτρήσεις που μελετήθηκαν για τα δύο εδαφικά κλάσματα  $0,5 < d < 2$  (mm) και  $0,25 < d < 0,5$  (mm). Φαίνεται καθαρά πως παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ως για όλα τα στοιχεία που έχουν μετρηθεί. Δηλαδή, και στις δύο κοκκομετρίες η γεώτρηση GY4 εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές στα περισσότερα στοιχεία, όπως έχει αναλυθεί περεταίρω και σε παραπάνω παράγραφο και ακολουθεί η γεώτρηση GY5 και η GY3inj. με εξαίρεση το Χρώμιο (Cr) που είναι

περισσότερο στην GY5 σε αυτά τα δύο εδαφικά κλάσματα. Ακολουθούν τα διαγράμματα για τα δύο τελευταία εδαφικά κλάσματα που εξετάστηκαν. Για το εδαφικό κλάσμα  $0,075 < d < 0,25 (mm)$  είναι:

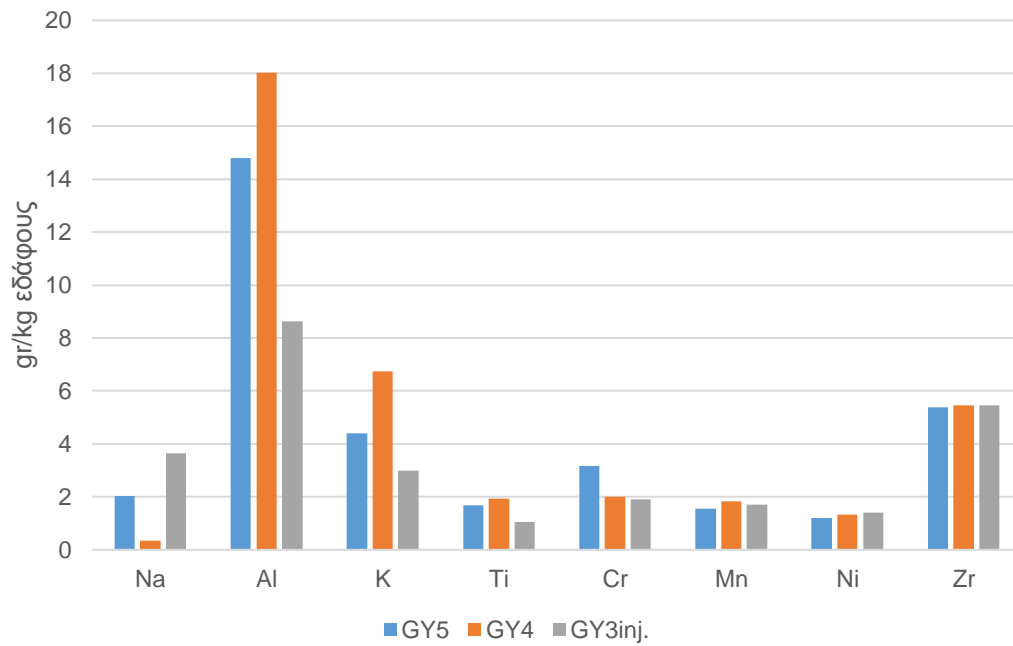


Διάγραμμα 4.21: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για το εδαφικό κλάσμα  $0,075 < d < 0,25 (mm)$ .

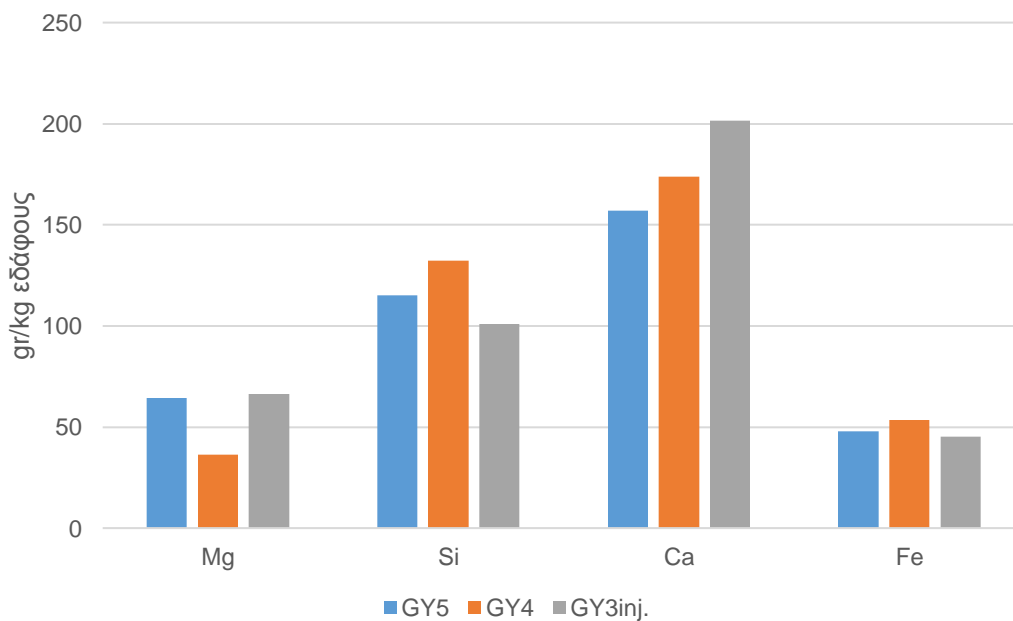


Διάγραμμα 4.22: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για το εδαφικό κλάσμα  $0,075 < d < 0,25 (mm)$ .

Τέλος, για μέγεθος κόκκων κάτω από 0,075 (mm) είναι:



Διάγραμμα 4.23: Συγκέντρωση Na, Al, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Zr για το εδαφικό κλάσμα  $d < 0,075$  (mm).



Διάγραμμα 4.24: Συγκέντρωση Mg, Si, Ca, Fe για το εδαφικό κλάσμα  $d < 0,075$  (mm).

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων (σε g/kg εδάφους) για τα εδαφικά κλάσματα α)  $0,075 < d < 0,25(\text{mm})$  και β)  $d < 0,075(\text{mm})$ . Για την δεύτερη κοκκομετρία, παρατηρείται μια υψηλή τιμή στο Νάτριο στην γεώτρηση GY3inj στα 3,64 gr/kg, παρόμοια με την τιμή που παρατηρήθηκε στο εδαφικό κλάσμα  $0,5 < d < 2(\text{mm})$  με την διαφορά όμως, ότι στο συγκεκριμένο κλάσμα υπήρχαν αντίστοιχες τιμές και για τις άλλες γεωτρήσεις. Ταυτόχρονα, παρατηρείται πως υπάρχει μια ανομοιογένεια στο  $0,075 < d < 0,25(\text{mm})$ , όπου για το Ασβέστιο (Ca) η GY5 εμφανίζει μεγαλύτερη τιμή έναντι της GY4, γεγονός που δεν υπάρχει σε άλλο εδαφικό κλάσμα. Τέλος, και σε αυτή την περίπτωση ο Σίδηρος (Fe) είναι σταθερά αυξημένος στην γεώτρηση GY4 με την γεώτρηση GY5 να ακολουθεί και την γεώτρηση GY3inj. να έχει τις μικρότερες συγκεντρώσεις σε Fe.

Τέλος, σημαντική παρατήρηση αποτελεί το γεγονός πως οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε όλα τα στοιχεία που μετρήθηκαν με την μέθοδο του XRF βρίσκονται στα λεπτότερα εδαφικά στρώματα, δηλαδή κάτω από  $0,25 (\text{mm})$  και ιδίως στο πιο λεπτόκοκκο εδαφικό κλάσμα  $d < 0,075(\text{mm})$ . Η παρατήρηση αυτή δε, είναι σύμφωνη με τις μελέτες των Li et al. 2011, Chen et al. 2011 καθώς και σε αυτή των SonniaParraetal. 2014.

Στην επόμενη σελίδα, ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας των Mpourasetal. 2017, όπου παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των παραπάνω στοιχείων (δηλαδή, Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti κ.α.) για διάφορα εδαφικά κλάσματα όπως μετρήθηκαν με την μέθοδο της φασματομετρίας. Στην ανωτέρω μελέτη, σημειώνεται πως εξετάστηκαν δείγματα οφιολιθικού εδάφους από την περιοχή της Βεργίνας, που έχουν παρόμοια σύσταση με τα δείγματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επισημαίνεται δε, πως από τον πίνακα της επόμενης σελίδας οι συγκρίσεις γίνονται στα κλάσματα που είναι κοινά και για τις δύο εργασίες.

Στην μελέτη των Mpouras et al.2017, ο σίδηρος, μετρήθηκε σε ένα εύρος 61-69 mg/kg ενώ στην παρούσα μελέτη, ο σίδηρος είναι 30-55 mg/kg, γεγονός που υποδεικνύει πως το έδαφος των γεωτρήσεων GY3inj, GY4, GY5 δεν είναι πλούσιο σε σίδηρο. Αναφορικά με το αργίλιο Al, στην γεώτρηση GY4, εμφανίζονται παραπλήσιες συγκεντρώσεις με το έδαφος των Mpourasetal.2017, ωστόσο στις υπόλοιπες δύο το αργίλιο είναι αισθητά μειωμένο, 5-9 mg/kg. Για το Μαγνήσιο επιπρόσθετα, υπάρχουν πολύ μεγάλες διαφορές με την συγκεκριμένη μελέτη. Πιο συγκεκριμένα, για τις γεωτρήσεις GY3inj, GY4, GY5 οι συγκεντρώσεις είναι 35-65 mg/kg ενώ στην Mpourasetal.2017 είναι 150-170 mg/kg. Αντίστοιχες διαφορές υπάρχουν και για το Si, όπου ξανά στο έδαφος υπό μελέτη, μετρήθηκαν πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με την εν συγκρίσει μελέτη (δηλαδή, 207-226 mg/kg ενώ στις GY3inj, GY4, GY5 δεν ξεπέρασε τα 130 mg/kg).

**Table 1**  
Results of XRF analysis.

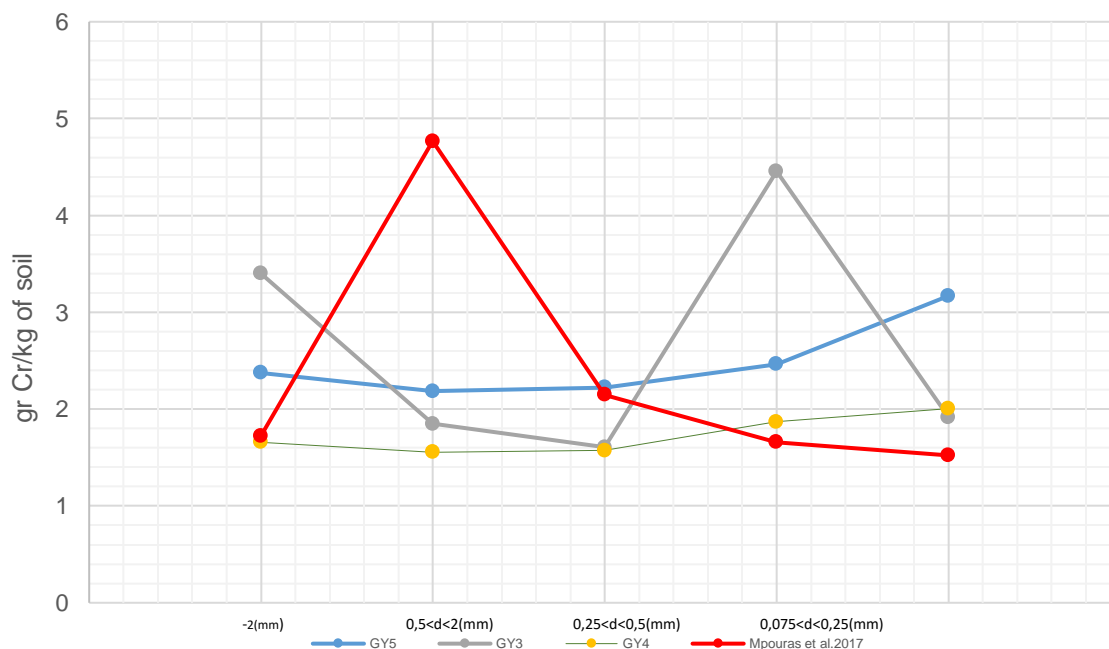
Soil sample	Grain size (mm)	Elements (mg/kg)							
		Fe	Al	Cr	Mg	Si	Mn	Co	Cr(VI)
1st fraction	d > 4.75	52,563	19,170	1724	152,220	226,240	830	117	n.q.
2nd fraction	2 < d < 4.75	64,323	13,511	3632	173,820	210,700	1032	156	n.q.
3rd fraction	0.5 < d < 2	67,179	12,515	4767	171,000	207,386	1092	162	n.q.
4th fraction	0.25 < d < 0.5	61,062	n.q.	2148	n.q.	n.q.	1175	n.q.	0,67
5th fraction	0.075 < d < 0.25	63,800	n.q.	1658	n.q.	n.q.	1248	n.q.	0,76
6th fraction	d < 0.075	69,786	n.q.	1522	n.q.	n.q.	1458	n.q.	0,81
"Bulk" soil	d < 0.5	68,523	17,354	3754	150,720	209,766	1215	153	1,47
"Non-magnetic" fraction	d < 0.5	61,278	12,281	2361	144,480	207,386	1164	149	0,87
"Magnetic" fraction	d < 0.5	129,290	3857	14,197	153,240	148,820	1264	263	0,94

n.q. not quantified.

*Πίνακας 4.12: Μετρήσεις XRF των Mpourasetal.2017.*

Είναι αναγκαίο τέλος, να μελετηθεί ξεχωριστά η παρουσία του Χρωμίου (Cr) στις διαφορετικές κοκκομετρίες, η κατανομή του σε αυτές αλλά και να συγκριθεί ει δυνατόν με την βιβλιογραφία αναφορικά με τις τιμές των συγκεντρώσεων του στα εδάφη. Είναι βέβαια σαφές πως οι συγκεντρώσεις του Χρωμίου ποικίλουν γεωγραφικά σε επίπεδο χωρών και ηπείρων. Για παράδειγμα, χαμηλές τιμές Cr στο υπέδαφος (<34 mg/kg) εμφανίζονται στην Σκανδιναβία, στην Εσθονία, σε τμήματα της βόρειας Γερμανίας, στην Πολωνία, στην κεντρική Πορτογαλία και σε τμήματα της κεντρικής και ανατολικής Ισπανίας. Ο χάρτης του υπεδάφους του χρωμίου (Cr) παρουσιάζει μια ισχυρή ανωμαλία στην πλειοψηφία της Ελλάδας και της Αλβανίας, που προκαλείται από οφιολιθικούς βράχους και ιζηματογενή πετρώματα. Υπάρχουν επίσης υψηλές τιμές (> 95.0 mg/kg) στη Λιγουρία (Ιταλία) και στην Κορσική, στη Σλοβενία και την Κροατία (υψηλές τιμές σε ανθρακικά πετρώματα), Καρπάθια, Βασάλτη, κεντρική Νορβηγία και μια μεγάλη περιοχή στη βόρεια Σκανδιναβία.

Για την συγκεκριμένη μελέτη, έγινε σύγκριση με τα αποτελέσματα της μελέτης των Mpouras et al. (2017) και παρακάτω ακολουθούν οι παρατηρήσεις που προέκυψαν. Μετρήθηκαν παρόμοιες τιμές και στις δύο μελέτες ωστόσο υπάρχουν διαφορές που πρέπει να αναφερθούν. Πιο συγκεκριμένα, στην γεώτρηση GY4, το ολικό χρώμιο κυμάνθηκε από 1,5 έως 2 mg/kg ενώ συγκριτικά στο έδαφος των Mpouras et al (2017) ήταν ελαφρώς υψηλότερο με τιμές 1,5 έως 4,7 mg/kg. Την μεγαλύτερη συνάφεια, παρουσίασε η γεώτρηση GY3, όπου οι συγκεντρώσεις ήταν 1,8-4,5 mg/kg όπως δηλαδή και στην εν συγκρίσει μελέτη. Τέλος, για την GY5, δεν είναι απόλυτα συναφείς οι συγκριθείς τιμές καθώς, στην παρούσα μελέτη οι τιμές κυμάνθηκαν ελάχιστα (δηλ. 2,1-3 mg/kg) ενώ για των Mpouras et al (2017) οι τιμές είχαν και μεγάλες διακυμάνσεις για κάθε εδαφικό κλάσμα. Δεδομένου πως τα εδαφικά δείγματα είναι από την ευρύτερη περιοχή του Ασωπού είναι λογικό να μετράμε συγκεντρώσεις  $Cr_{tot}$  της τάξης των 1700-2200 mg/kg καθώς το έδαφος χαρακτηρίζεται ως οφιολιθικό και παρουσιάζει αυξημένα επίπεδα ολικού χρωμίου (Dermatas et al., 2017)



Διάγραμμα 4.25: Συγκεντρώσεις  $Cr_{tot}$  ανά εδαφικό κλάσμα - Σύγκριση με μελέτη Mpouras et al. 2017.

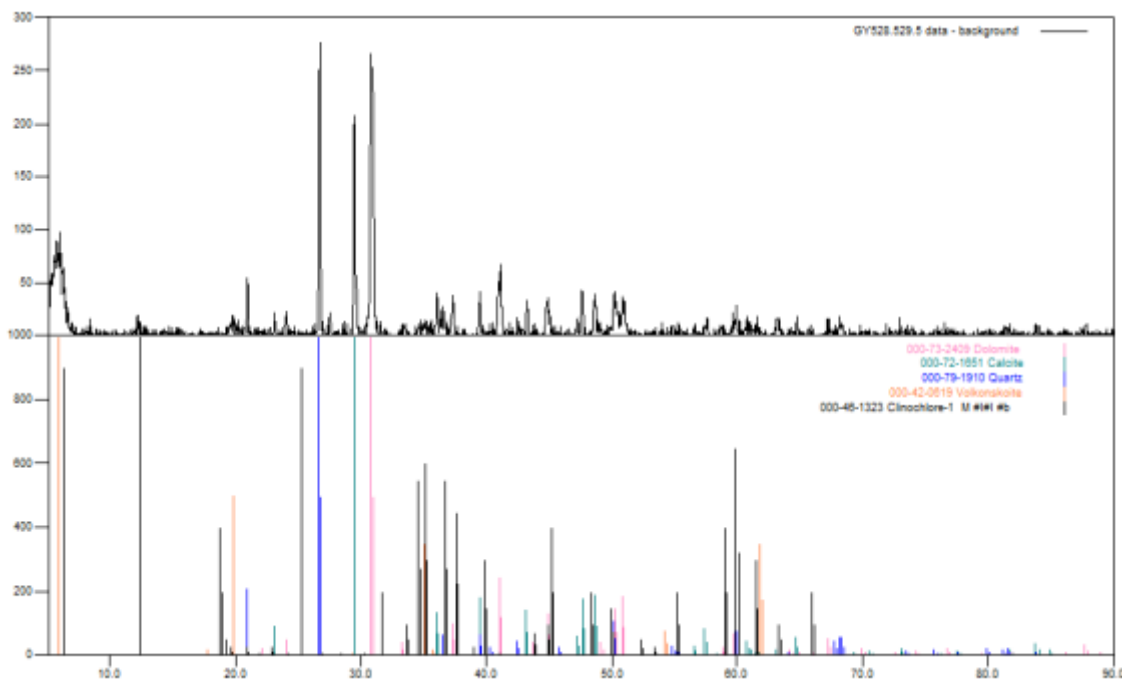
Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε πως για τις γεωτρήσεις GY3 και GY4 οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις για το χρώμιο, βρίσκονται στα λεπτότερα εδαφικά κλάσματα. Πιο συγκεκριμένα, όπως προαναφέρθηκε, έγινε διαχωρισμός σε πέντε εδαφικά κλάσματα, το ένα εξ 'αυτών να περιέχει μέγεθος κόκκων  $-2(mm)$  συνεπώς, είναι λογικό να μετρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις στο κλάσμα αυτό αλλά και στο λεπτότερο,  $d<0,075(mm)$ . Προκειμένου η παραπάνω παρατήρηση να συγκριθεί με βιβλιογραφικά



δεδομένα κατασκευάστηκε το διάγραμμα που ακολουθεί στην επόμενη σελίδα στο οποίο φαίνεται αναλυτικά η κατανομή του χρωμίου (Cr) ανά εδαφικό κλάσμα και για τις τρεις γεωτρήσεις και συγκρίνεται με αντίστοιχο διάγραμμα που κατασκευάστηκε από τα δεδομένα των Mpourasetal.2017. Με βάση τα διαγράμματα της επόμενης σελίδας, είναι σαφές πως τα δύο διαφορετικά εδάφη δεν ακολουθούν παρόμοια κατανομή ως προς το ολικό χρώμιο και μάλιστα θα μπορούσε να γίνει λόγος για αντίστροφη κατανομή των συγκεντρώσεων σε σχέση με την παρούσα μελέτη. Πιο συγκεκριμένα, στην μελέτη των Mpouras et al (2017) οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στα κλάσματα  $0,5 < d < 2(\text{mm})$  και στο  $0,25 < d < 0,5(\text{mm})$  με τιμές 4767 και 2148 mg/kg, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των γεωτρήσεων GY3inj, GY4 και GY5 οι πιο αυξημένες συγκεντρώσεις βρίσκονται στα λεπτότερα εδαφικά κλάσματα  $0,075 < d < 0,25 \text{ mm}$  και  $d < 0,075 \text{ mm}$ .

#### 4.1.9. X-Ray Diffraction

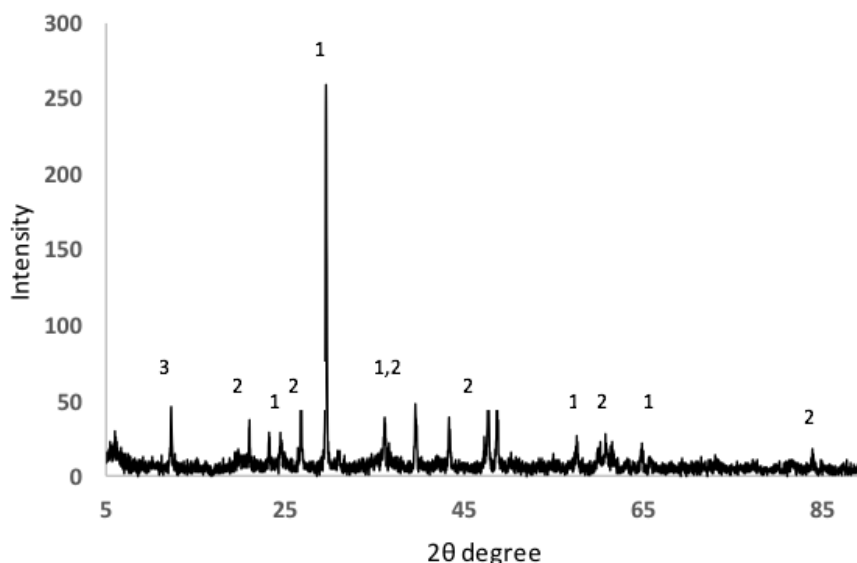
Για την γεώτρηση GY5 το αποτέλεσμα της μέτρησης είναι:



Διάγραμμα 4.26: Αποτελέσματα μέτρησης XRD για την γεώτρηση GY5.

Η ανάλυση περίθλασης ακτινών Χ (XRD) έδειξε ότι το δείγμα εδάφους της γεώτρησης GY5 συνίσταται κυρίως από Δολομίτη ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), Ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ), Χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ) και από Volkonskoite  $\text{Ca}_{0.3}(\text{Cr}^{3+}, \text{MgFe}^{3+})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ .

Για την γεώτρηση GY3inj. το αποτέλεσμα της μέτρησης είναι:



Διάγραμμα 4.27: Αποτέλεσμα XRD γεώτρησης GY3inj.

Η ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) έδειξε ότι το δείγμα εδάφους της γεώτρησης GY3inj αποτελείται κυρίως από Ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ), Χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ) και Λιζαρδίτη ( $\text{Mg,Al}_3[(\text{Si,Fe})_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ ).

#### 4.2. Προσρόφηση Cr(VI) στις γεωτρήσεις GY5, GY4, GY3inj.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης σε έδαφος από υδροφορία από τρεις γεωτρήσεις. Οι γεωτρήσεις αυτές, όπως έχει προαναφερθεί, ονομάστηκαν GY5, GY4, GY3injection. Ο στόχος των πειραμάτων ήταν να μελετηθεί η επίδραση του pH στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) στο φαινόμενο καθώς και ο προσδιορισμός της προσροφητικής και της αναγωγικής ικανότητας του εδάφους ως προς το Cr(VI). Τέλος, ο προσδιορισμός, αν υφίσταται, του εδαφικού κλάσματος που ελέγχει την προσρόφηση. Προκειμένου να γίνει ο προσδιορισμός αυτός το εδαφικό δείγμα χωρίστηκε σε πέντε επιμέρους κλάσματα.

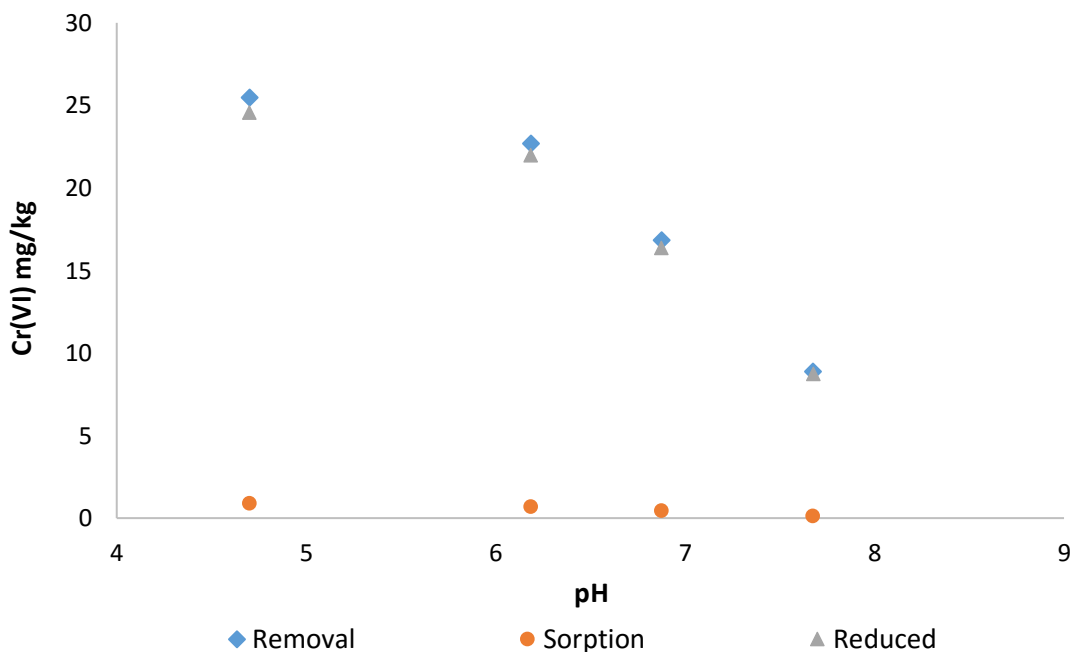
Τα επιμέρους εδαφικά κλάσματα είναι τα παρακάτω:

- -2(mm)
- $0,5 < d < 2(\text{mm})$
- $0,25 < d < 0,5(\text{mm})$
- $0,075 < d < 0,25(\text{mm})$
- $d < 0,075(\text{mm})$

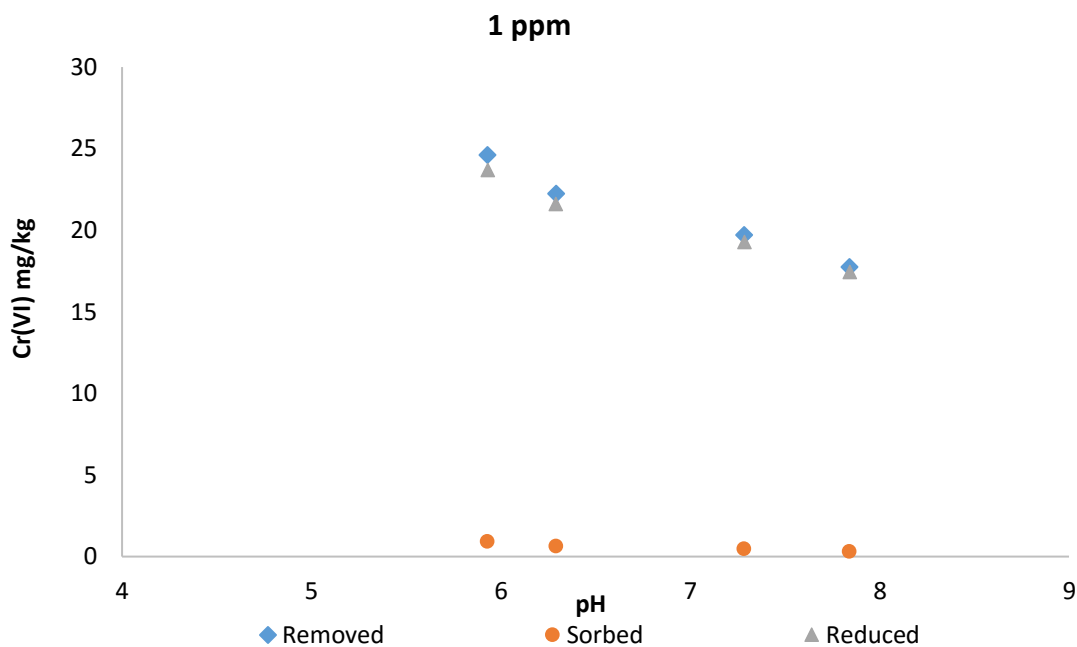
Το δείγμα δηλαδή, πέρασε από κόσκινο με διάμετρο οπών 2(mm) και το μεγαλύτερο του μέρος διαχωρίστηκε σε τέσσερα επιμέρους εδαφικά κλάσματα (τα παραπάνω αναφερθέντα). Πραγματοποιήθηκαν λοιπόν, batchπειράματα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από το έδαφος των τριών γεωτρήσεων που προαναφέρθηκαν για δύο αρχικές συγκεντρώσεις 1 ppm και 5 ppm και τα πέντε διαφορετικά εδαφικά κλάσματα. Επισημαίνεται τέλος, πως όλα τα batchπειράματα προσρόφησης επαναλήφθηκαν δύο φορές προκειμένου να εξασφαλισθεί η πιστότητα των αποτελεσμάτων. Στις επόμενες σελίδες, παρουσιάζονται αναλυτικά τα διαγράμματα. Για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων, είναι χρήσιμο να παρουσιαστεί η ανάλυση του εξασθενούς χρωμίου που έγινε σε δείγμα υπογείων υδάτων για τις τρεις γεωτρήσεις που εξετάστηκαν. Τα αποτελέσματα είναι τα παρακάτω:

Γεώτρηση	Συγκέντρωση Cr(VI) (μg/l)
GY3inj	900
GY4	520
GY5	<8

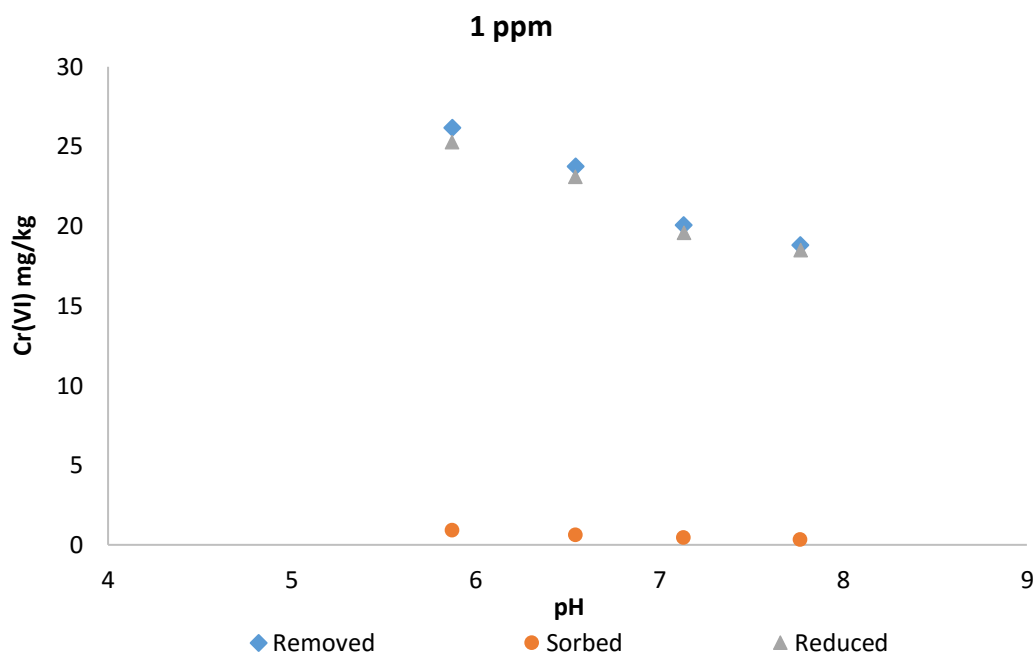
#### 4.2.1. Προσρόφηση Cr(VI) στην γεώτρηση GY5



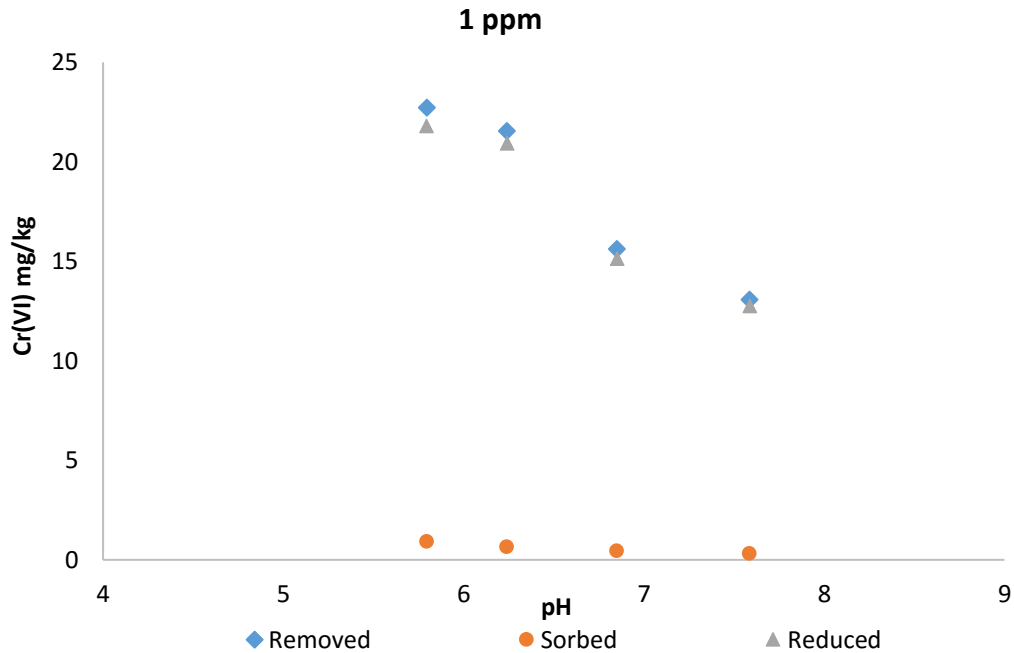
Διάγραμμα 4.28: Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα <2(mm).



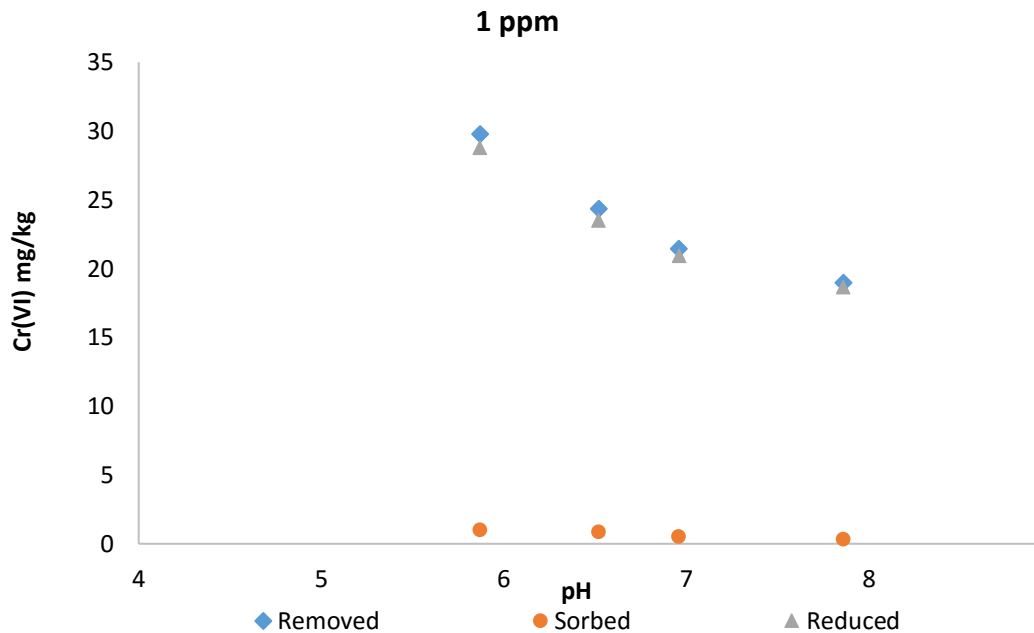
Διάγραμμα 4.29: Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $0,5 < d < 2 (mm)$ .



Διάγραμμα 4.30: Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $0,25 < d < 0,5 (mm)$ .



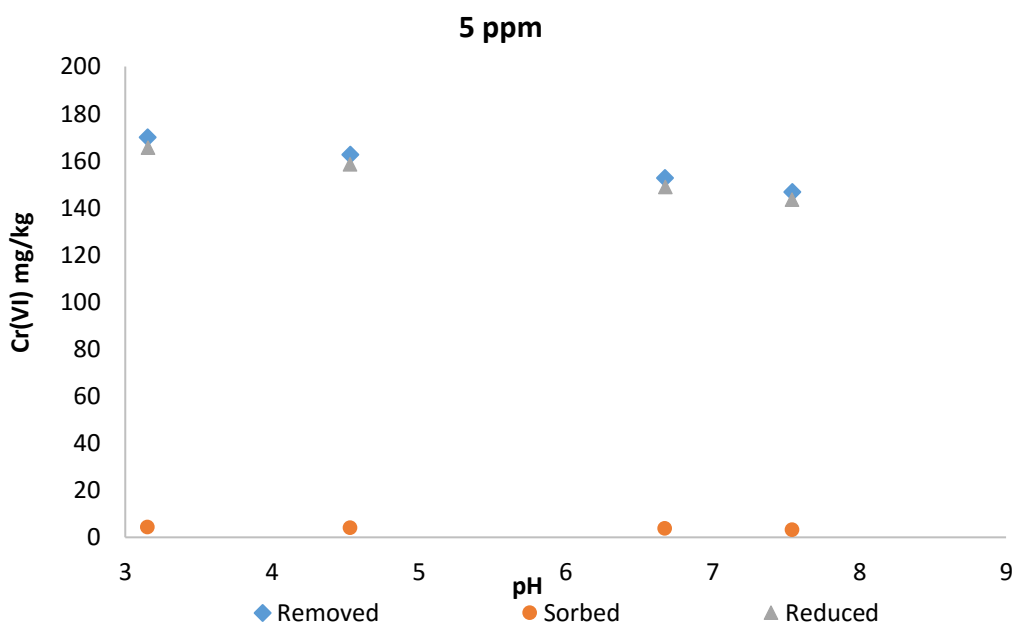
Διάγραμμα 4.31: Προσρόφηση  $Cr(VI)$  (1 ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $0,075 < d < 0,25(mm)$



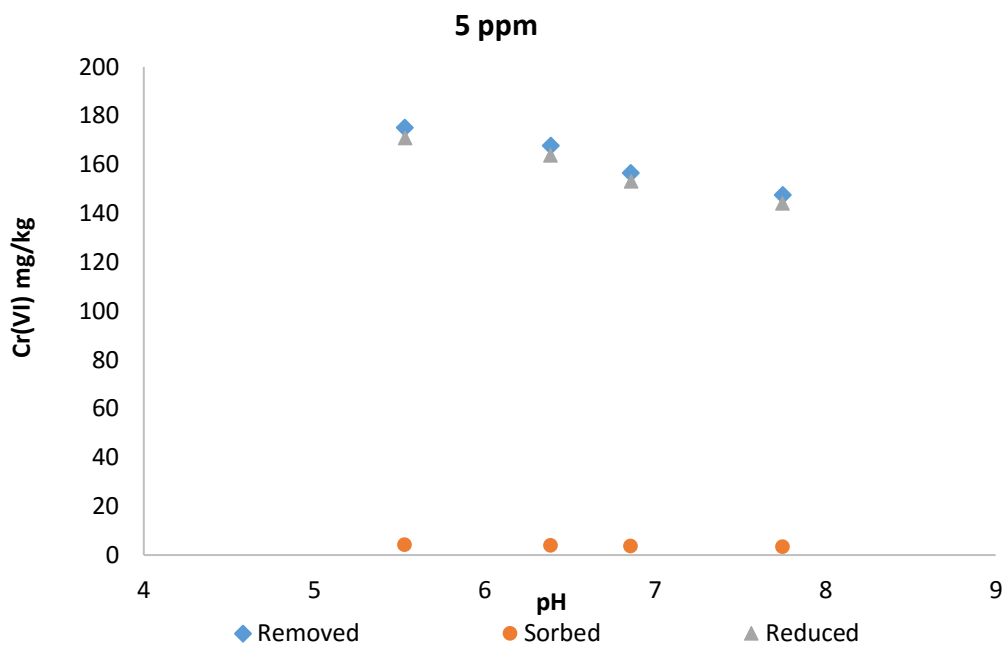
Διάγραμμα 4.32: Προσρόφηση  $Cr(VI)$  (1 ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $d < 0,075(mm)$ .

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από το έδαφος των γεωτρήσεων για αρχική συγκέντρωση ίση και σταθερή με 1 ppm. Με βάση μετρήσεις που έχουν γίνει προέκυψε

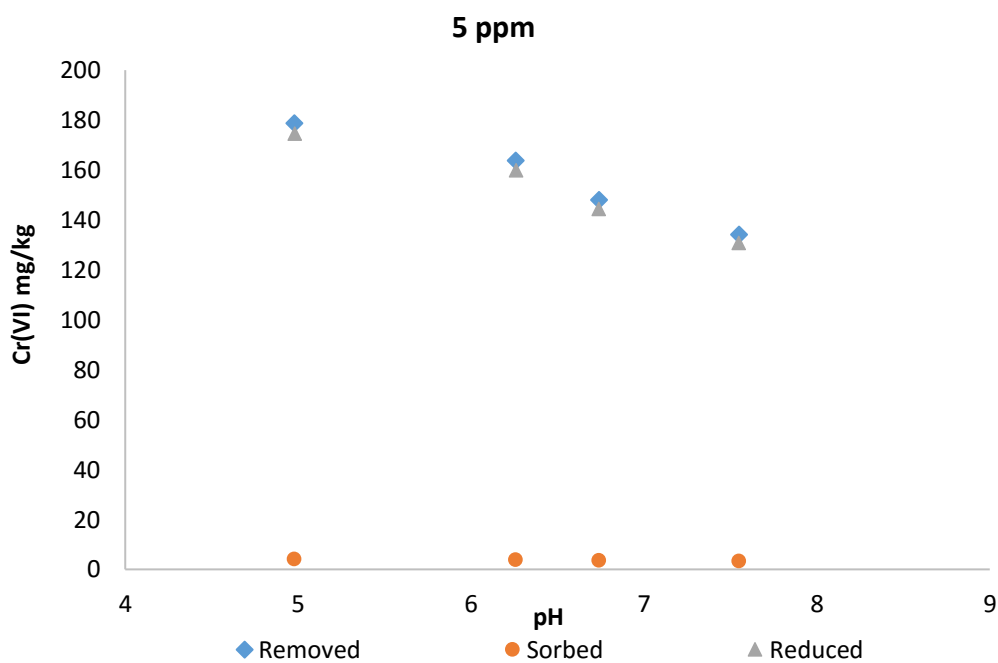
πως η συγκεκριμένη γεώτρηση δεν είναι ρυπασμένη με Cr(VI), συγκεκριμένα έχει συγκέντρωση ίση με Cr(VI)<0,008 mg/l στο υπόγειο νερό. Στα διαγράμματα, καθίσταται σαφές, πως οι μεταβολές στις τιμές του pH έχουν πολύ σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση και την προσρόφηση του Cr(VI), αφού με την αύξηση του pH παρατηρείται μείωση στην ποσότητα που απομακρύνεται και προσροφάται αντίστοιχα. Η απομάκρυνση δε, ήταν ο κύριος παράγοντας μείωσης του εξασθενούς χρωμίου στην περίπτωση της GY5 αφού όπως φαίνεται και από τα παραπάνω διαγράμματα η προσρόφηση ήταν πολύ χαμηλή και μάλιστα ήταν της τάξης των 0,3-0,9 mg/kg. Η απομάκρυνση λοιπόν, ήταν παρόμοια στα επιμέρους εδαφικά κλάσματα και είχε τιμές 17-25 mg/kg, ενώ ήταν σχετικά αυξημένη για το λεπτόκοκκο εδαφικό κλάσμα, με τιμές 20-30 mg/kg. Μια σημαντική παρατήρηση είναι πως οι τιμές της απομάκρυνσης αλλά και της προσρόφησης είναι μεγαλύτερες στις κοκκομετρίες με μικρότερο μέγεθος κόκκων. Το δεύτερο βέβαια, δεν μπορεί να παρασταθεί στο διάγραμμα καθώς σε απόλυτες τιμές, οι τιμές της προσρόφησης είναι αισθητά μικρότερες από αυτές της απομάκρυνσης. Το γεγονός των μικρών τιμών της προσρόφησης για την εξεταζόμενη γεώτρηση (που ισχύει και για αρχική συγκέντρωση 1 αλλά και 5 ppm) μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως γίνεται αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, ενδεχόμενο που θα εξεταστεί περαιτέρω στο κεφάλαιο αυτό. Παρακάτω, παρουσιάζονται τα διαγράμματα προσρόφησης και απομάκρυνσης για αρχική συγκέντρωση 5 ppm.



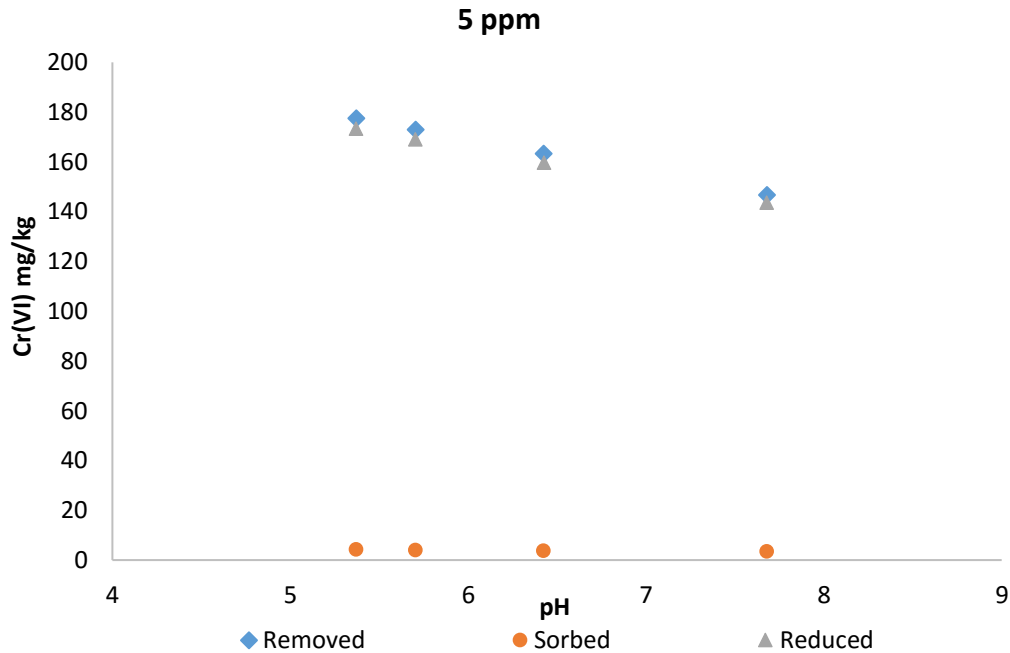
Διάγραμμα 4.33: Προσρόφηση Cr(VI) (5ppm) στο εδαφικό κλάσμα -2(mm).



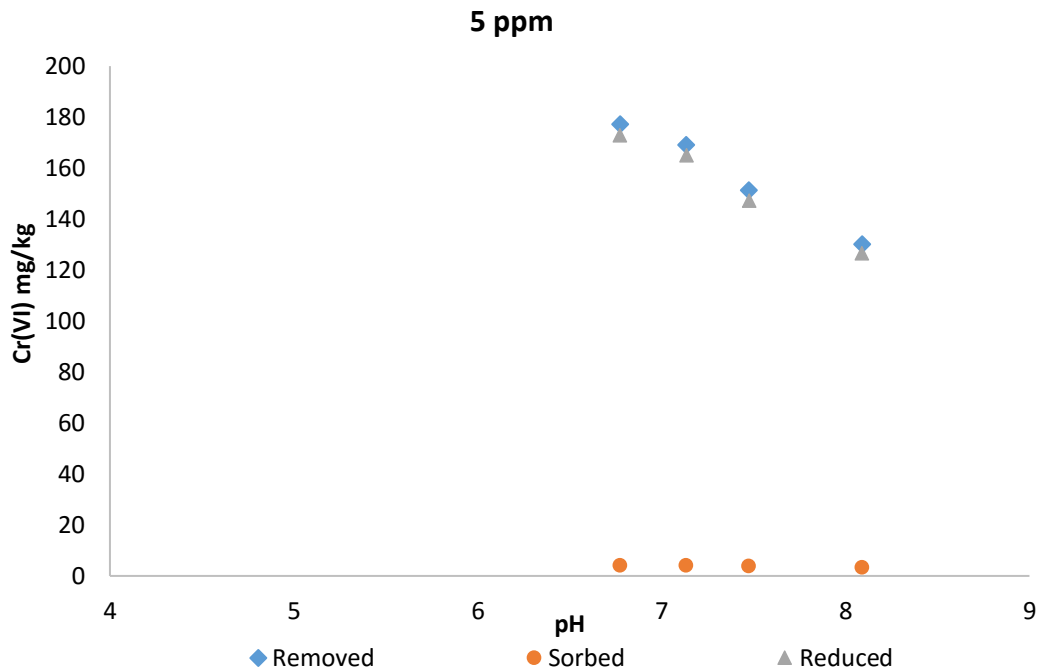
Διάγραμμα 4.34: Προσρόφηση  $Cr(VI)$  (5ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $0,5 < d < 2(mm)$ .



Διάγραμμα 4.35: Προσρόφηση  $Cr(VI)$  (5ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $0,25 < d < 0,5(mm)$ .



Διάγραμμα 4.36: Προσρόφηση  $Cr(VI)$  (5ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $0,075 < d < 0,25(mm)$ .



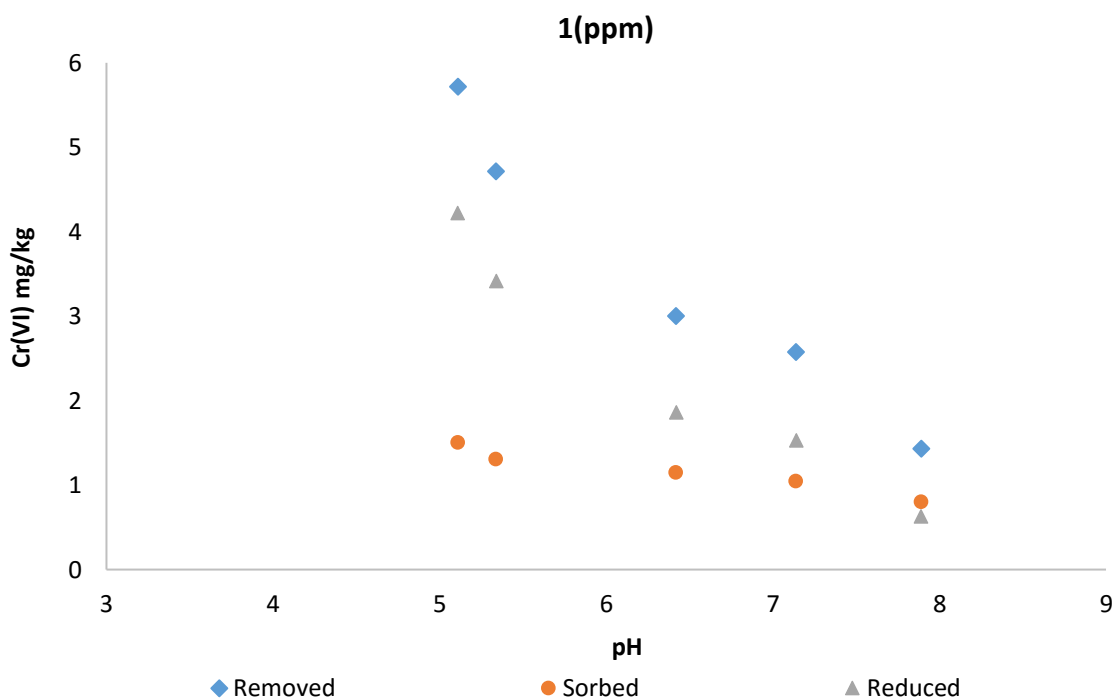
Διάγραμμα 4.37: Προσρόφηση  $Cr(VI)$  (5ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $d < 0,075(mm)$ .

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων για αρχική συγκέντρωση ίση με 5 ppm σε mg/kg απομακρυνόμενης και προσροφόμενης ποσότητας για ένα εύρος pH 5-8. Επαληθεύεται το γεγονός πως με την αύξηση του

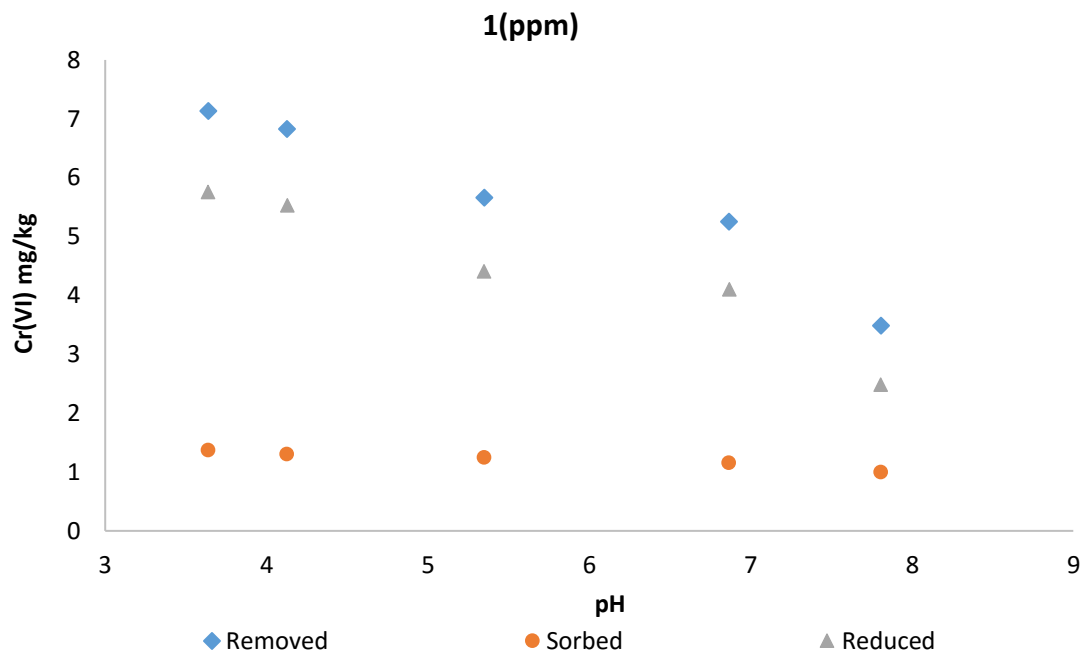


pH υπάρχει μείωση στην απομάκρυνση και την προσρόφηση. Πιο συγκεκριμένα, για pH=5 η απομάκρυνση είναι 175 mg/kg ενώ για pH=8 βρέθηκε ίση με 145 mg/kg. Το ίδιο ισχύει και για την προσρόφηση, όπου με αισθητά χαμηλότερες τιμές, ισχύει πως για pH=5 είναι 6 mg/kg και για pH=8 είναι 3 mg/kg. Η δεύτερη παρατήρηση που μπορεί να γίνει, είναι πως και σε αυτή την περίπτωση η προσρόφηση είναι αμελητέα δεδομένου πως η απομάκρυνση λαμβάνει τιμές από 140-180 mg/kg. Επιπρόσθετα, για αρχική συγκέντρωση 5 ppm, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις ανά εδαφικό κλάσμα ως προς την απομάκρυνση και την προσρόφηση. Η χαμηλή προσρόφηση, ήταν αναμενόμενη, αφού και στα πειράματα με αρχική συγκέντρωση 1 ppm είχε παρατηρηθεί αντίστοιχη συμπεριφορά του εδάφους. Το γεγονός αυτό θα διερευνηθεί στην παρούσα διπλωματική εργασία και πιο συγκεκριμένα θα μελετηθούν οι γεωχημικοί παράγοντες που συμβάλουν στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης για τις γεωτρήσεις GY4 και GY3, για αρχική συγκέντρωση 1 ppm. Οι εν λόγω γεωτρήσεις, παρουσιάζουν μεγάλες συγκεντρώσεις Cr(VI) στις αναλύσεις των υπογείων υδάτων.

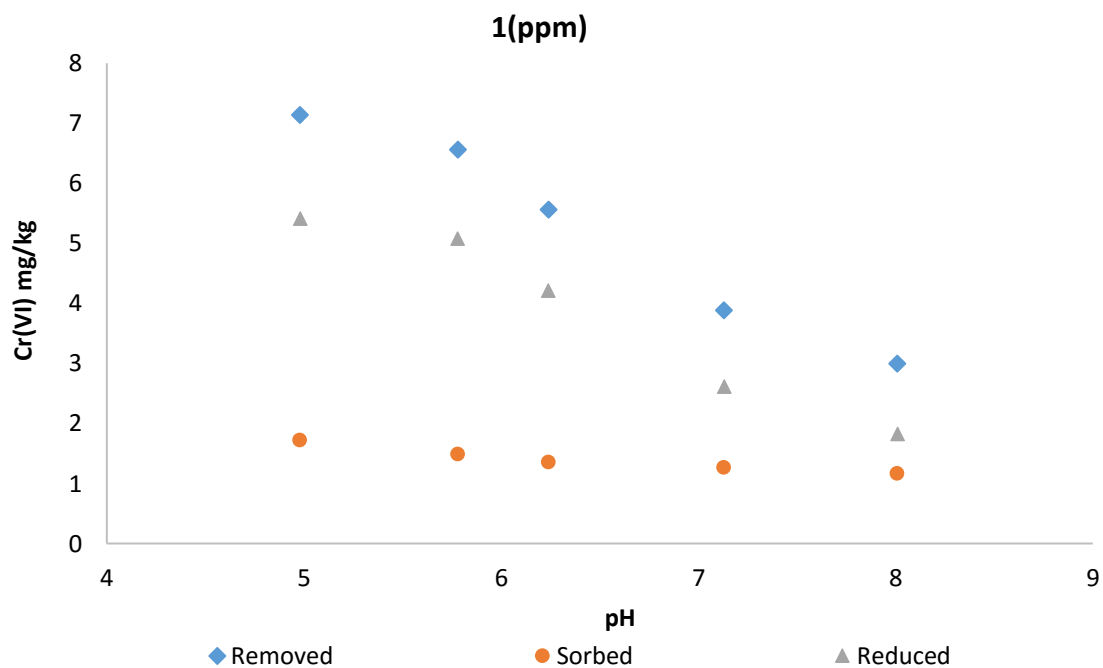
#### 4.2.2. Προσρόφηση Cr(VI) στην γεώτρηση GY4



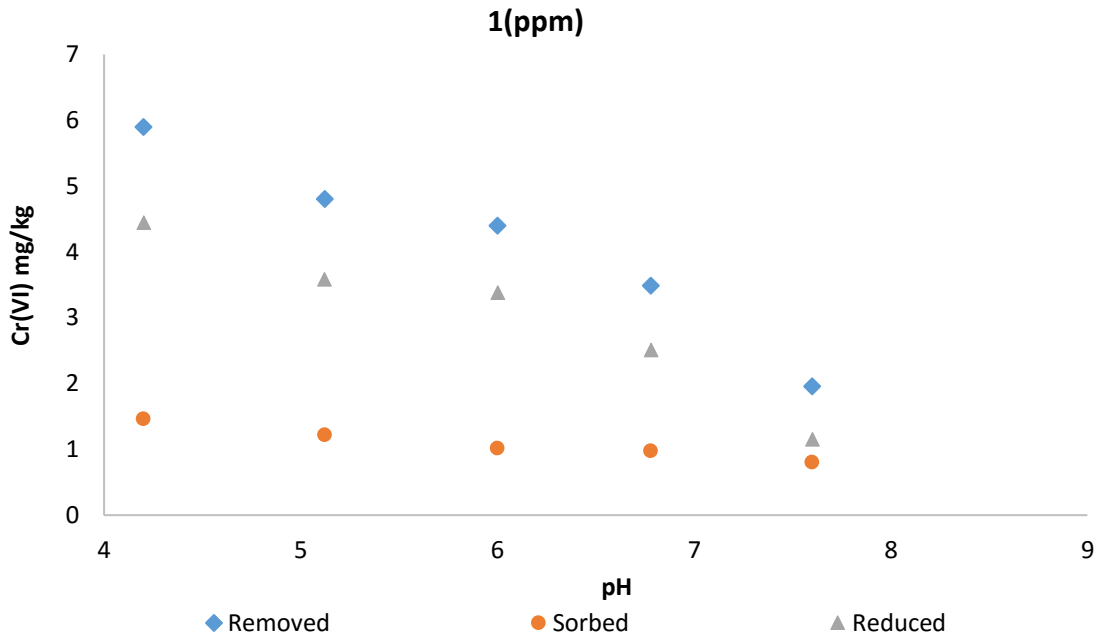
Διάγραμμα 4.38: Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα <2(mm).



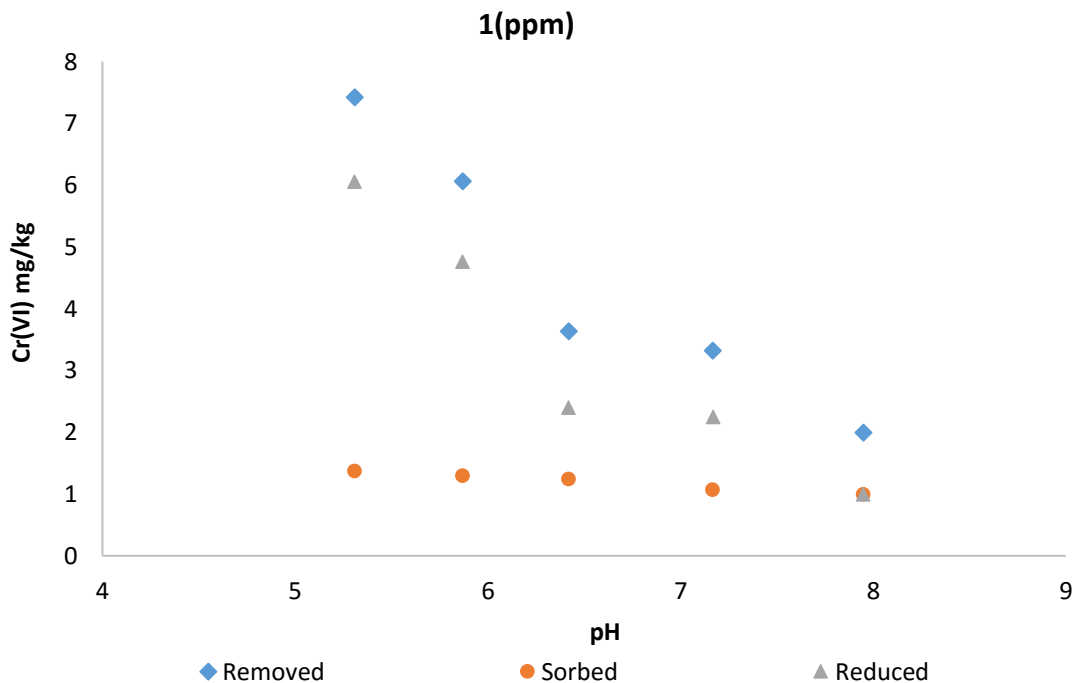
Διάγραμμα 4.39: Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $0,5 < d < 2(mm)$ .



Διάγραμμα 4.40: Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $0,25 < d < 0,5(mm)$ .



Διάγραμμα 4.41: Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $0,075 < d < 0,25 (mm)$ .

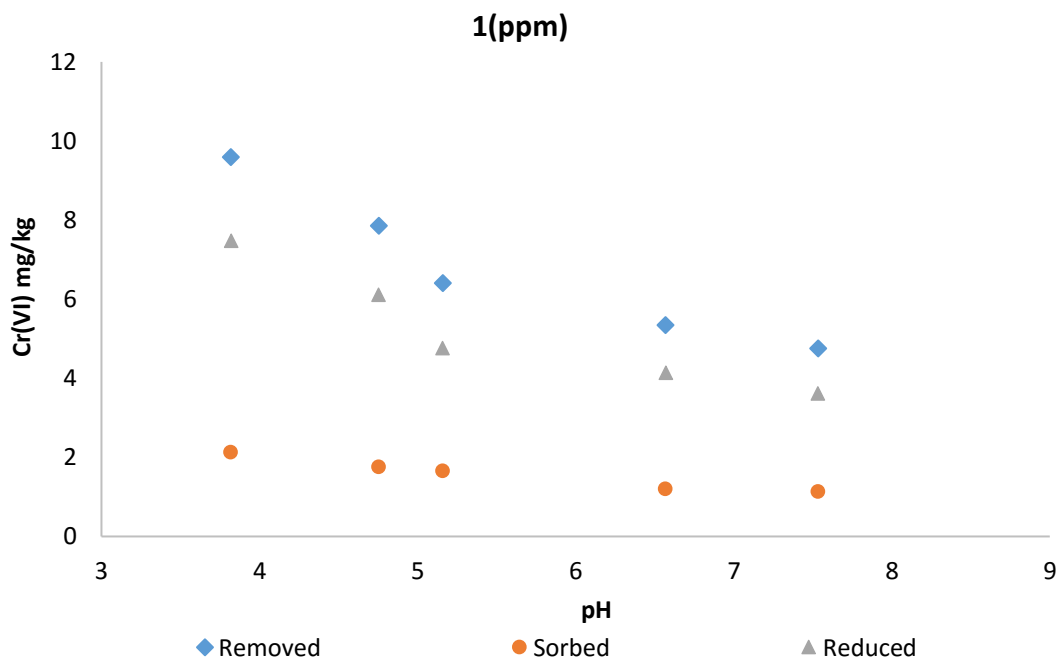


Διάγραμμα 4.42: Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $d < 0,075 (mm)$ .

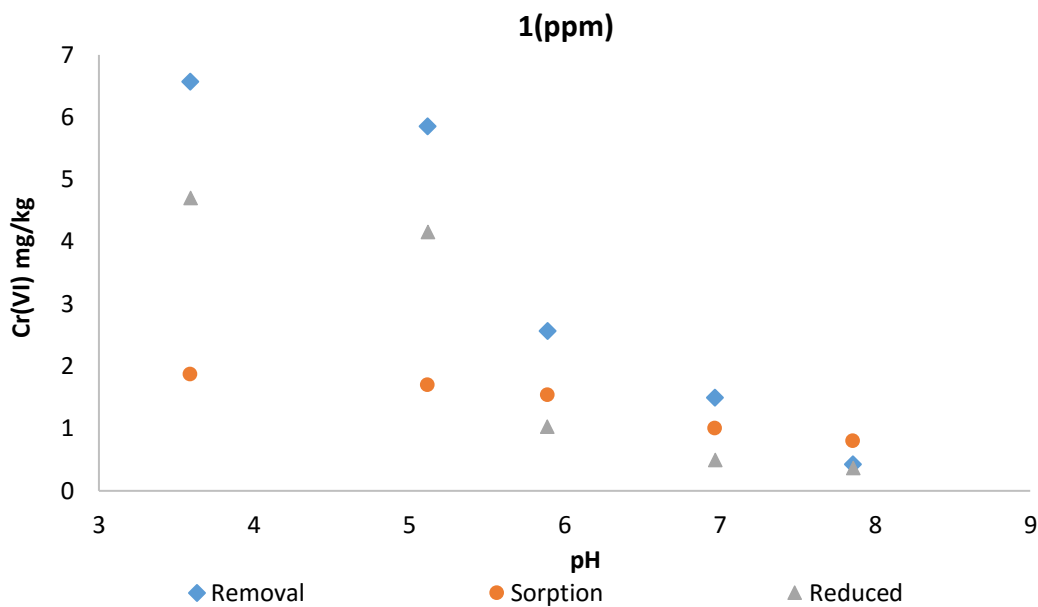
Και στην συγκεκριμένη περίπτωση τα πειραματικά αποτελέσματα, είναι σύμφωνα με τις μελέτες των Adegoke et al. (2012) και Ajouyed et al. (2010), δηλαδή πως με την αύξηση του pH παρατηρείται μείωση της προσροφημένης ποσότητας του Cr(VI). Πιο συγκεκριμένα, για pH=5,5 η απομάκρυνση μετρήθηκε ίση με 6-7 mg/kg στα διάφορα

εδαφικά κλάσματα, ενώ για μεγαλύτερα  $pH=8$  η απομάκρυνση ήταν ίση με 2-3 mg/kg. Η ίδια παρατήρηση ισχύει και για την προσρόφηση, ωστόσο με μικρότερο εύρος καθώς η προσρόφηση ήταν μικρή υποδηλώνοντας πως υπάρχει αναγωγή. Από τις αναλύσεις του υπόγειου νερού έχουμε πως η γεώτρηση GY4 έχει συγκέντρωση  $Cr(VI)=520(mg/l)$ . Γίνεται δε αντιληπτό πως οι απομακρύνσεις της γεώτρησης αυτής είναι πολύ μικρότερες από της GY5, η οποία είναι μια γεώτρηση με έδαφος μη ρυπασμένο. Στα συγκεκριμένα εδαφικά δείγματα της GY4 λοιπόν οι απομακρύνσεις του  $Cr(VI)$  είναι της τάξης του 2-10%(ανάλογα το εύρος του  $pH$ ). Κρίθηκε σκόπιμο να εξεταστεί ως προς την απομάκρυνση και την προσρόφηση και η γεώτρηση GY3in που παρουσιάζει παρόμοια κοκκομετρικά χαρακτηριστικά αλλά ταυτόχρονα και διαφορές ως προς την ορυκτολογική της σύσταση.

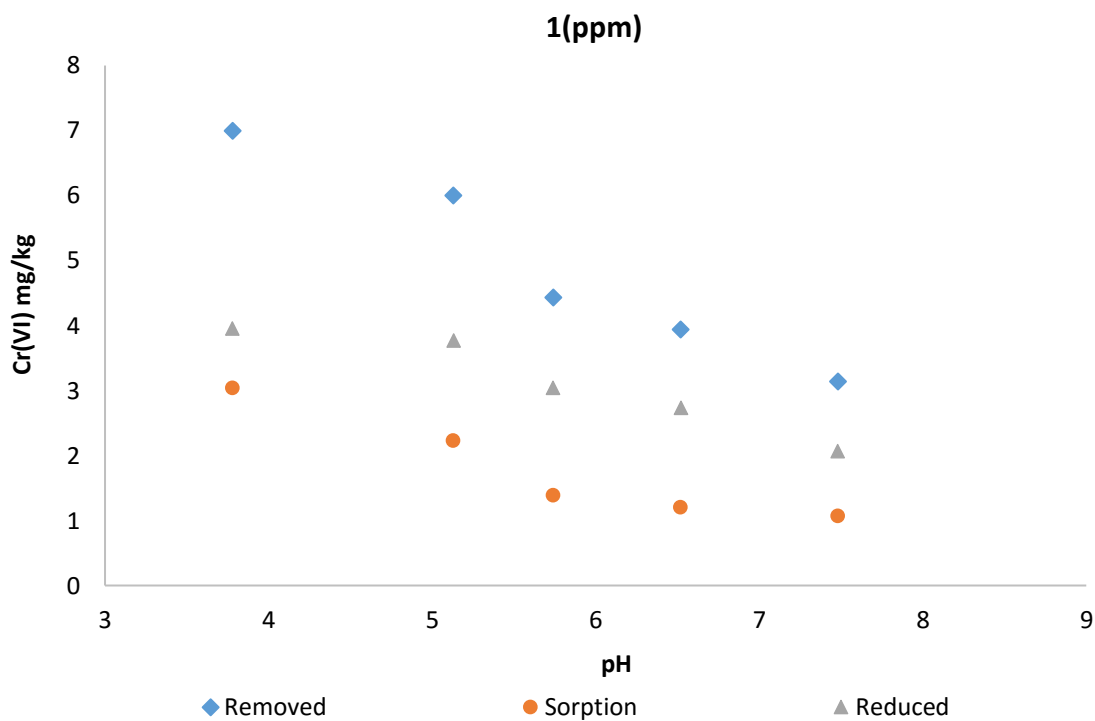
#### 4.2.3. Προσρόφηση $Cr(VI)$ στην γεώτρηση GY3in



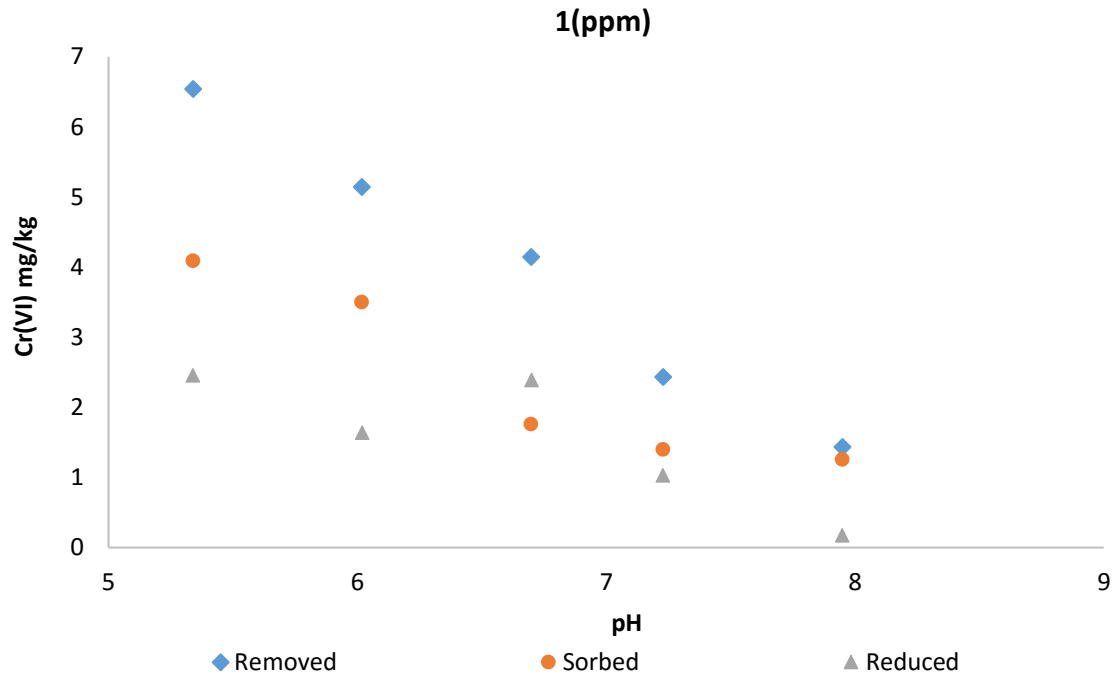
Διάγραμμα 4.43: Προσρόφηση  $Cr(VI)$  (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα -2(mm).



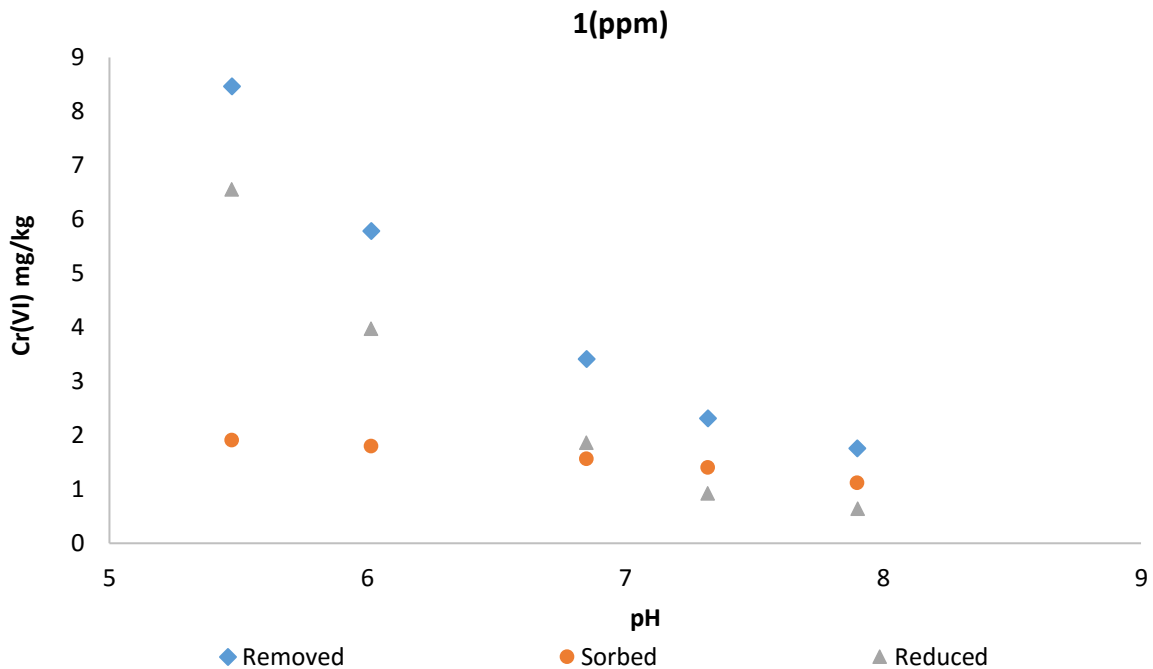
Διάγραμμα 4.44: Προσρόφηση  $Cr(VI)$  (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $0,5 < d < 2(mm)$ .



Διάγραμμα 4.45: Προσρόφηση  $Cr(VI)$  (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $0,25 < d < 0,5(mm)$ .



Διάγραμμα 4.46: Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $0,075 < d < 0,25(mm)$ .



Διάγραμμα 4.47: Προσρόφηση Cr(VI) (1ppm) στο εδαφικό κλάσμα  $d < 0,075(mm)$ .

Η γεώτρηση GY3 παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, καθώς έχουν μετρηθεί στις αναλύσεις των υπόγειων υδάτων πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου και πιο συγκεκριμένα  $Cr(VI)=900 \mu g/l$ , γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα

ανθρωπογενούς ρύπανσής. Αρχικά, παρατηρείται πως με την αύξηση του pH, η προσροφόμενη ποσότητα μειώνεται (για pH=4 είναι 3 mg/kg ενώ για pH=7,5 είναι 1 mg/kg). Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες μελέτες των Adegoke et al. (2012), Ajouyed et al. (2010) ενώ συγκεκριμένα η διαφορά είναι της τάξης του 67%. Η μείωση αυτή οφείλεται στο ότι σε χαμηλές τιμές του pH υπάρχει αυξημένη παρουσία ιόντων  $H^+$ , η οποία αυξάνει το θετικό φορτίο της επιφάνειας προσρόφησης, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα στην επιφάνεια και τα αρνητικά φορτισμένα χρωμικά ιόντα. Αντίθετα σε υψηλότερες τιμές του pH αυξάνουν τα σημεία της επιφάνειας με αρνητικό φορτίο, άρα και η ηλεκτροστατική απώθηση ανάμεσα στην επιφάνεια και τα χρωμικά ιόντα, όπως επίσης αυξάνει και ο ανταγωνισμός για τις θέσεις της επιφάνειας προσρόφησης μεταξύ των  $OH^-$  και των ανιόντων χρωμίου. Και στην εν λόγω γεώτρηση, η απομάκρυνση (πιθανώς λόγω αναγωγής) είναι η διεργασία που κυριαρχεί. Ωστόσο και σε αυτή την περίπτωση, η επίδραση του pH είναι σημαντική, αφού για pH=5 η απομάκρυνση είναι 9 mg/kg ενώ για pH=8 αντιστοιχεί σε απομάκρυνση της τάξης των 2 mg/kg, δηλαδή μείωση 78%. Αξίζει δε να σημειωθεί, πως η προσρόφηση στην εν λόγω γεώτρηση είναι πιο υψηλή από αυτή της γεώτρησης GY4 ενώ για την απομάκρυνση εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές.

Στις παραπάνω γεωτρήσεις παρατηρείται πως η προσρόφηση είναι μικρή και μάλιστα της τάξης των 1-3 mg/kg στις γεωτρήσεις GY3 και GY4. Στην GY5 η προσρόφηση είναι μικρότερη συγκριτικά καθ'όσον είναι 0,3-0,9 mg/kg. Το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής απομάκρυνσης φαίνεται να γίνεται μέσω της διεργασίας της αναγωγής. Στην συγκεκριμένη μελέτη, ο οργανικός άνθρακας υπολογίστηκε 1,6 mg/g εδάφους, δηλαδή 1600 mg/kg εδάφους. Στην μελέτη των James and Bartlett, 1979, υπολογίστηκε η αναγωγή με συγκεκριμένη αρχική συγκέντρωση οργανικού άνθρακα, μέσω προσθήκης κιτρικού οξέος 1mM, συγκέντρωση που αντιστοιχούσε σε 1600 mg/kg οργανικού άνθρακα. Βρέθηκε πως μετά από δύο ημέρες η μέγιστη αναγωγή ήταν περίπου ίση με 45 mg/kg για pH ίσο με 5.3 και 41 mg/Kg για pH ίσο με 6.5. Στην παρούσα μελέτη, ένα μέρος της αναγωγικής διαδικασίας προκύπτει από την ύπαρξη οργανικού άνθρακα στο έδαφος και πιο συγκεκριμένα, για αρχική συγκέντρωση 5 ppm δηλαδή 250 mg/kg τα 140 είναι ανηγμένα. Το 30% λοιπόν, βάση των James and Bartlett, (1979) αποδίδεται στον οργανικό άνθρακα. Το υπόλοιπο μέρος της αναγωγής, είναι πιθανό να οφείλεται στην παρουσία δισθενούς σιδήρου  $Fe(II)$ , ο οποίος ωστόσο δεν έχει μετρηθεί στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία. Έχουν ωστόσο υπολογιστεί τα άμορφα οξείδια του σιδήρου και παρακάτω συγκρίνονται με βιβλιογραφικά δεδομένα.

Στην μελέτη των Mystrioti et al. 2014 έχουν υπολογισθεί τα άμορφα οξείδια του σιδήρου σε εδαφικό δείγμα 0,17% ενώ στην παρούσα διπλωματική εργασία μετρήθηκαν 0,043-0,10%. Οι τιμές των άμορφων οξειδίων του σιδήρου, μας οδηγούν στο συμπέρασμα

πως, επειδή σημαντικά ιόντα δεσμεύονται στην επιφάνεια των  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Zachara et al. 1987), η προσρόφηση θα είναι μειωμένη. Δεδομένου λοιπόν πως η προσρόφηση είναι ήσσονος σημασίας στην συγκεκριμένη διαδικασία το μεγαλύτερο μέρος της απομάκρυνσης γίνεται μέσω της αναγωγής. Στην γεώτρηση GY5, τα άμορφα οξείδια του σιδήρου έχουν συγκέντρωση 0,43 g/kg εδάφους ενώ στις άλλες δύο, έχουν μεγαλύτερες κατ' απόλυτη τιμή συγκεντρώσεις (δηλ. 1 g/kg στην GY3inj. και 1,95 g/kg στην GY4) ωστόσο και αυτές οι τιμές είναι σχετικά μειωμένες σε σχέση με αυτές της βιβλιογραφίας. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των άμορφων οξειδίων σιδήρου και της προσρόφησης, πέραν της περιγραφής που προηγήθηκε, τεκμαίρεται και από τα δεδομένα σχετικά με την προσρόφηση που προέκυψαν. Πιο συγκεκριμένα, η γεώτρηση GY5 είχε την μικρότερη προσρόφηση καθώς και την μικρότερη συγκέντρωση για τα άμορφα οξείδια του σιδήρου ενώ για τις γεωτρήσεις GY3inj και GY4, παρατηρήθηκαν παραπλήσιες τιμές στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου δηλαδή 1-3 mg/kg ενώ η GY4 είχε σχεδόν διπλή συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα από την GY3inj.



## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε οφιολιθικό έδαφος και πιο συγκεκριμένα σε έδαφος τριών γεωτρήσεων από την βιομηχανική περιοχή των Οινοφύτων. Ταυτόχρονα, έγινε και ο γεωχημικός χαρακτηρισμός του συγκεκριμένου εδάφους προκειμένου να προσδιοριστούν παράγοντες όπως το pH του εδάφους, ορυκτολογικά χαρακτηριστικά, ο ολικός οργανικός άνθρακας, το δυναμικό εξουδετέρωσης καθώς και στοιχεία αναφορικά με την κοκκομετρία του εδάφους. Όλα τα παραπάνω στοιχεία είναι σημαντικά αναφορικά με την κατανόηση των γεωχημικών ιδιοτήτων του εδάφους των τριών γεωτρήσεων. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάστηκαν εκτενώς τα αποτελέσματα όλης της πειραματικής διαδικασίας καθώς και τα διαγράμματα αυτών.

Αρχικά, όπως φαίνεται σε όλα τα διαγράμματα που παρουσιάζονται η προσρόφηση αλλά και η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου για τις τρεις γεωτρήσεις εξαρτώνται από την μεταβολή του pH καθώς επίσης, ισχύει η ίδια παρατήρηση και για τα επιμέρους εδαφικά κλάσματα. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση της τιμής του pH μειώνει την ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου που προσροφάται και απομακρύνεται αντίστοιχα. Ωστόσο, για την γεώτρηση GY5, η προσροφόμενη ποσότητα είναι μικρότερη από αυτή των άλλων δύο γεωτρήσεων. Η ίδια γεώτρηση, εμφανίζει μεγαλύτερες απομακρυνσεις σε σχέση με τις άλλες δύο, το οποίο πιθανά προκαλείται λόγω του ότι δεν είναι ρυπασμένη με εξασθενές χρώμιο (όπως προέκυψε από τις αναλύσεις των υπογείων υδάτων των τριών γεωτρήσεων).

Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε πως η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου επηρεάζει την απομάκρυνση του. Για αρχικές συγκεντρώσεις ίσες με 1 ppm μετρήθηκαν απόμακρυνσεις 5-25 mg/kg ενώ για αρχική συγκέντρωση 5 ppm οι απομακρύνσεις κυμάνθηκαν μεταξύ 130-170 mg/kg. Σαφώς λοιπόν, συμπεραίνεται ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου ισοδυναμεί με αύξηση στην προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου. Ωστόσο, ένας παράγοντας που επηρέασε την διαδικασία, ήταν κατά πόσο το έδαφος της γεώτρησης ήταν ρυπασμένο ή όχι, με εξασθενές χρώμιο. Φαίνεται πως, οι δύο γεωτρήσεις GY3inj και GY4 που είχαν αυξημένες τιμές Cr(VI) στις μετρήσεις των υπογείων υδάτων, είχαν αντίστοιχα και μικρότερες προσροφητικές αλλά και αναγωγικές ικανότητες σε σχέση με την GY5 που είχε πολύ μικρές τιμές Cr(VI) στις μετρήσεις. Η διαφορά μεταξύ τους, ήταν της τάξης του 60% για τις μέγιστες τιμές απομακρύνσεων.

Μια ακόμη ενδιαφέρουσα παρατήρηση, είναι πως η συνολική ποσότητα που απομακρύνεται είναι κυρίως λόγω αναγωγής. Πιο συγκεκριμένα από την γεώτρηση GY5, το 90% της απομάκρυνσης είναι λόγω αναγωγής, αφού η συνολική απομάκρυνση

είναι 12-25 mg/kg και η προσρόφηση είναι 0,3-0,9 mg/kg. Για τις γεωτρήσεις GY4 και GY3in η απομάκρυνση ήταν της τάξης του 2-9 mg/kg ανάλογα με το εύρος του pH, ενώ η προσρόφηση ήταν 1-3 mg/kg. Αρχικά οι χαμηλές τιμές της προσρόφησης, πιθανώς να οφείλονται στην ύπαρξη χαμηλών συγκεντρώσεων των άμορφων οξειδίων του σιδήρου. Όπως προαναφέρθηκε και στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων, η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου γίνεται και από τα οξείδια που υπάρχουν στο έδαφος. Με την διαδικασία της εκχύλισης, μετρήθηκαν τα άμορφα οξείδια και συγκρίθηκαν με τιμές που υπάρχουν στην βιβλιογραφία για διάφορα εδάφη. Ειδικά στην γεώτρηση GY5, βρέθηκαν να είναι πολύ χαμηλά, δηλαδή 0,43 g/kg εδάφους, γεγονός που ενισχύει την υπόθεση πως επηρεάζει την προσροφητική διαδικασία αφού στην γεώτρηση GY5 μετρήθηκαν οι μικρότερες τιμές προσρόφησης.

Είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί, πως μετρήθηκε ο ολικός και οργανικός άνθρακας του εδάφους καθώς, είναι ένας σημαντικός αναγωγικός παράγοντας του εξασθενούς χρωμίου όπως αναλύθηκε στο δεύτερο κεφάλαιο. Με την διαδικασία που περιγράφηκε υπολογίστηκε και ένα σημαντικό μέρος της ποσότητας που έχει αναχθεί στα δείγματα που μελετήθηκαν (και πιο συγκεκριμένα ένα ποσοστό 30-40%) πιθανόν οφείλεται στην ύπαρξη μεγάλων συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως και στην περίπτωση της αναγωγής, η ποσότητα που ανάγεται εξαρτάται από τις τιμές του pH, αφού και αυτή βαίνει μειούμενη με αυξανόμενο pH. Ωστόσο, μπορεί να επεξηγηθεί ένα μέρος της ανηγμένης ποσότητας και πιθανώς η υπόλοιπη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου να οφείλεται στην ύπαρξη δισθενούς σιδήρου. Από τις ορυκτολογικές αναλύσεις που έγιναν με την μέθοδο της φθορισμετρίας ακτίνων Χ, προέκυψε πως το έδαφος περιέχει μια αξιόλογη ποσότητα σιδήρου και συνεπώς είναι πιθανόν να υπάρχει και δισθενής σίδηρος ο οποίος δημιουργεί αναγωγικές συνθήκες.

Τέλος, έχει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον να εκτιμηθεί η συγκέντρωση του δισθενούς σιδήρου που δεν πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία και να συγκριθεί με τιμές που υπάρχουν στην βιβλιογραφία ώστε να ποσοτικοποιηθεί, ει δυνατόν, η συγκέντρωση που ανάγεται μέσω της παρουσίας του δισθενούς σιδήρου.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Baillie, I. C., Evangelista, P. M., & Inciong, N. B. (2000). Differentiation of upland soils on the Palawan ophiolitic complex, Philippines. *Catena*, 39(4), 283–299. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(00\)00078-3](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(00)00078-3)
2. Angelone, M., Vaselli, O., Bini, C., & Coradossi, N. (1993). Pedogeochemical evolution and trace elements availability to plants in ophiolitic soils. *Science of the Total Environment*, 129(3), 291–309. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(93\)90324-Y](https://doi.org/10.1016/0048-9697(93)90324-Y)
3. Fantoni, D., Brozzo, G., Canepa, M., Cipolli, F., Marini, L., Ottonello, G., & Vetuschi Zuccolini, M. (2002). Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environmental Geology*, 42(8), 871–882. <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0605-0>
4. Cheng, C.-H., Jien, S.-H., Tsai, H., Chang, Y.-H., Chen, Y.-C., & Hseu, Z.-Y. (2009). Geochemical Element Differentiation in Serpentine Soils From the Ophiolite Complexes, Eastern Taiwan. *Soil Science*, 174(5), 283–291. <https://doi.org/10.1097/SS.0b013e3181a4bf68>
5. Vaselli, O., Buccianti, A., De Siena, C., Bini, C., Coradossi, N., & Angelone, M. (1997). Geochemical characterization of ophiolitic soils in a temperate climate: A multivariate statistical approach. *Geoderma*, 75(1–2), 117–133. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(96\)00084-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(96)00084-5)
6. Tokunaga, T. K., Wan, J., Firestone, M. K., Hazen, T. C., Olson, K. R., Herman, D. J., ... Lanzirrotti, A. (1999). In situ reduction of chromium(VI) in heavily contaminated soils through organic carbon amendment. *Journal of Environmental Quality*, 32(5), 1641–9. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.1641>
7. Ding, W., Stewart, D. I., Humphreys, P. N., Rout, S. P., & Burke, I. T. (2016). Role of an organic carbon-rich soil and Fe(III) reduction in reducing the toxicity and environmental mobility of chromium(VI) at a COPR disposal site. *Science of the Total Environment*, 541, 1191–1199. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.150>
8. Bartlett, R. J. (1991). Chromium cycling in soils and water.pdf, 92, 17–24. <https://doi.org/10.1289/ehp.919217>
9. Bartlett 1979 Cr oxidation soil.pdf. (n.d.).
10. Rendina, A., Barros, M. J., & de Iorio, A. F. (2011). Changes in the speciation, partitioning and phytoavailability of chromium induced by organic soil amendments. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 23(1), 53–60. <https://doi.org/10.3184/095422911X12971977268431>
11. Chrysochoou, M., Theologou, E., Bompoti, N., Dermatas, D., & Panagiotakis, I. (2016). Occurrence, Origin and Transformation Processes of Geogenic

- Chromium in Soils and Sediments. *Current Pollution Reports*, 2(4), 224–235.  
<https://doi.org/10.1007/s40726-016-0044-2>
12. Xiao, W., Zhang, Y., Li, T., Chen, B., Wang, H., He, Z., & Yang, X. (2012). Reduction Kinetics of Hexavalent Chromium in Soils and Its Correlation with Soil Properties. *Journal of Environment Quality*, 41(5), 1452.  
<https://doi.org/10.2134/jeq2012.0061>
  13. Bonifacio, E., Zanini, E., Boero, V., & Franchini-Angela, M. (1997). Pedogenesis in a soil catena on serpentinite in north-western Italy. *Geoderma*, 75(1–2), 33–51.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(96\)00076-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(96)00076-6)
  14. D'Amico, M., Julitta, F., Previtali, F., & Cantelli, D. (2008). Podzolization over ophiolitic materials in the western Alps (Natural Park of Mont Avic, Aosta Valley, Italy). *Geoderma*, 146(1–2), 129–137.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.05.025>
  15. Kelepertzis, E., Galanos, E., & Mitsis, I. (2013). Origin, mineral speciation and geochemical baseline mapping of Ni and Cr in agricultural topsoils of Thiva Valley (central Greece). *Journal of Geochemical Exploration*, 125, 56–68.  
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.11.007>
  16. Mahanta, M. J., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 173(1–4), 221–240.  
<https://doi.org/10.1007/s10661-010-1383-x>
  17. Luo, X. S., Yu, S., & Li, X. D. (2011). Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health. *Environmental Pollution*, 159(5), 1317–1326. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.01.013>
  18. Parra, S., Bravo, M. A., Quiroz, W., Moreno, T., Karanasiou, A., Font, O., ... Cereceda, F. (2014). Distribution of trace elements in particle size fractions for contaminated soils by a copper smelting from different zones of the Puchuncav?? Valley (Chile). *Chemosphere*, 111, 513–521.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.127>
  19. Mescouto, C. S. T., Lemos, V. P., Filho, H. A. D., Da Costa, M. L., Kern, D. C., & Fernandes, K. G. (2011). Distribution and availability of copper, iron, manganese and zinc in the archaeological black earth profile from the amazon region. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(8), 1484–1492.
  20. Zachara, J. M., Girvin, D. C., Schmidt, R. L., & Resch, C. T. (1987). Chromate Adsorption on Amorphous Iron Oxyhydroxide in the Presence of Major Groundwater Ions. *Environmental Science and Technology*, 21(6), 589–594.  
<https://doi.org/10.1021/es00160a010>
  21. Wei, M., Chen, J., Sun, Z., Lv, C., & Cai, W. (2015). Distribution of Heavy Metals in Different Size Fractions of Agricultural Soils Closer to Mining Area and its

- Relationship to TOC and Eh. *Proceedings of the World Congress on New Technologies (NewTech 2015)*, (200), 1–6.
22. Dermatas, D., Panagiotakis, I., Mpouras, T., & Tettas, K. (2017). The Origin of Hexavalent Chromium as a Critical Parameter for Remediation of Contaminated Aquifers. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 98(3), 331–337. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1985-2>
  23. V, E. S. P. B., Rai, D., Eary, L. E., Zachara, J. M., & Laboratories, P. N. (1989). Environmental chemistry of chromium, 86, 15–23.
  24. Zachara, J. M., Cowan, C. E., Schmidt, R. L., & Ainsworth, C. C. (1988). Chromate Adsorption By Kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 36(4), 317–326. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1988.0360405>
  25. Dermatas, D., Mpouras, T., Chrysochoou, M., Panagiotakis, I., Vatseris, C., Linardos, N., ... Sakellariou, L. (2015). Origin and concentration profile of chromium in a Greek aquifer. *Journal of Hazardous Materials*, 281, 35–46. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.050>
  26. Bloomfield, C., & Pruden, G. (1980). The behaviour of Cr(VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions. *Environmental Pollution Series A: Ecological and Biological*, 23(2), 103–114. [https://doi.org/10.1016/0143-1471\(80\)90058-6](https://doi.org/10.1016/0143-1471(80)90058-6)
  27. Panagiotakis, I., Dermatas, D., Vatseris, C., Chrysochoou, M., Papasiopi, N., Theologou, E., ... Sakellariou, L. (2013). Investigation of Chromium Sources in the Groundwater of Thiva, Greece. *13th International Conference on Environmental Science and Technology*, (September), 8.
  28. Mpouras, T., Chrysochoou, M., & Dermatas, D. (2017). Investigation of hexavalent chromium sorption in serpentine sediments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 197, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.12.009>
  29. Orroño, D. I., & Lavado, R. S. (2009). Distribution of extractable heavy metals in different soil fractions. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 21(4), 193–198. <https://doi.org/10.3184/095422909X12473204137916>
  30. Richard, F. C., & Bourg, A. C. M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Research*, 25(7), 807–816. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90160-R](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90160-R)
  31. Fendorf, S. E. (1995). Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, 67(1–2), 55–71. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(94\)00062-F](https://doi.org/10.1016/0016-7061(94)00062-F)
  32. Zachara, J. M., Girvin, D. C., Schmidt, R. L., & Resch, C. T. (1987). Chromate Adsorption on Amorphous Iron Oxyhydroxide in the Presence of Major Groundwater Ions. *Environmental Science and Technology*, 21(6), 589–594. <https://doi.org/10.1021/es00160a010>
  33. USEPA, 2008, Basic regulations about drinking water.
  34. WHO (World Health Organization), 1993, Guidelines for Drinking-Water Quality, 2<sup>nd</sup> edition, vol. 1-Recommendations, Geneva.

35. Xiao W., Yang X., He Z., Li T., 2014, Chromium-resistant bacteria promote the reduction of hexavalent chromium in soils, *J Environ Qual.*, 43, 507-516.
36. Rai D., Zachara J.M., Eary L.E., Ainsworth C.C., Amonette J.E., Cowan C.E., Szelmechka R.W., Resch C.T., Schmidt R.L., Girvin D.C., Smith S.C., 1988, Chromium Reactions in Geologic Materials, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, EA-5741.
37. Sass B.M., Rai D., 1987, Solubility of amorphous chromium( III)-iron( III) hydroxide solid solutions, *Inorganic Chemistry*, 26, 2228-2232.
38. Sposito G., 1989, The chemistry of soils, *Oxford university press*, New York, Oxford.
39. Stollenwerk K.G., Grove D.B., 1985, Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado, *Journal of Environmental Quality*, 14, 150-155.
40. Gentekakis I., 2010, Natural Processes , Analysis and Design.