

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ  
ΓΗΓΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟ  
ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

**Χίου Ελευθερία**

**ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ  
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ  
ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Αθήνα, Φεβρουάριος 2014**

**Επιβλέπων: Επ. Καθηγητής Δ. Δερματάς**





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΓΗΓΕΝΟΥΣ  
ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟ ΓΕΩΠΡΙΒΑΛΛΟΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Επιβλέπων: Δερματάς Δημήτριος

Επικ. Καθηγήτης Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις .../.../.....

Δερματάς Δημήτριος, Επικ. Καθηγήτης Ε.Μ.Π..... (Υπογραφή)

Δάνος Μαμάης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ..... (Υπογραφή)

Ευάγγελος Μπαλτάς, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ.....(Υπογραφή)

**ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2014**



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Δερματά Δημήτριο για την άριστη συνεργασία που είχαμε και για την δυνατότητα που μου έδωσε να εντυφίσω σε ένα τόσο ενδιαφέρον επιστημονικό θέμα. Ακόμα, ευχαριστώ θερμά, την Δρ. Χρυσόχου Μαρίζα για την επιστημονική συνδρομή και την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε.

Αναγνωρίζοντας την συμβολή του στην ολοκλήρωση και βελτίωση της παρούσας εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Αθανάσιο Μπούρα για τις πολύτιμες υποδείξεις του και την ουσιαστική καθοδήγηση του. Σημαντική ήταν επίσης η βοήθεια του Δρ. Ηρακλή Παναγιωτάκη, καθώς με τις συμβουλές του συνέβαλε στην επίτευξη του καλύτερου δυνατού αποτελέσματος.

Οφείλω, επίσης, να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Εδαφομηχανικής της σχολής Πολιτικών Μηχανικών και του εργαστήριου Μεταλλουργίας της σχολής Μεταλλείων Μεταλλουργών Μηχανικών για την συνεργασία και τη βοήθεια τους κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους φίλους και την οικογένεια μου για την ηθική υποστήριξη, την κατανόηση και τη συμπαράσταση τους καθόλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου.



## **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ**

**Πίνακας 1** Εξισώσεις αντιδράσεων επιφανειακής συμπλοκοποίησης στην εσωτερική στοιβάδα για τα two-pK μοντέλα

**Πίνακας 2** Αντιδράσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης στην εξωτερική στοιβάδα για το Triple Layer Model

**Πίνακας 3** Ακολουθία κόσκινων για την κοκκομετρική δοκιμή.

**Πίνακας 4** Κοκκομετρική ανάλυση εδάφους Βεργίνας

**Πίνακας 5** Τιμές  $D_{10}$ ,  $D_{30}$  και  $D_{60}$

**Πίνακας 6** Προσδιορισμός ορίου υδαρότητας

**Πίνακας 7** Αποτελέσματα δοκιμής πλαστικότητας

**Πίνακας 8** Αποτελέσματα ανάλυσης XRF συνολικού και λεπτόκοκκου κλάσματος του εδαφικού δείγματος

**Πίνακας 9** Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης δείγματος υπόγειου νερού από τη γεώτρηση Ver-01

**Πίνακας 10** Αποτελέσματα πειραμάτων προσδιορισμού της προσροφητικής ικανότητας του υπεδάφους της Βεργίνας

**Πίνακας 11** Αντιδράσεις του χρωμίου με τα συστατικά που προέκυψαν από την ανάλυση του δείγματος των υπόγειων νερών της Βεργίνας

**Πίνακας 12** Αντιδράσεις σχηματισμού των στερεών ενώσεων του χρωμίου για τα συστατικά του υπόγειου υδροφορέα της Βεργίνας.

**Πίνακας 13** Συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων που σχηματίζονται στα υπόγεια νερά της Βεργίνας

**Πίνακας 14** Παράμετροι που προσδιορίστηκαν βιβλιογραφικά για την προσρόφηση στον γκαιτίτη

**Πίνακας 15** Παράμετροι που προσδιορίστηκαν βιβλιογραφικά για την προσρόφηση στο φερυδρίτη

**Πίνακας 16** Οι αντιδράσεις προσρόφησης στο γκαιτίτη καθώς και οι σταθερές για τη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων.

**Πίνακας 17** Οι αντιδράσεις προσρόφησης του χρωμίου στο φερυδρίτη καθώς και οι σταθερές για τη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων.

**Πίνακας 18** Συγκέντρωση του γκαϊτίτη και του φερυδρίτη στο εδαφικό δείγμα

**Πίνακας 19** Κατανομή μάζας των διαφόρων συστατικών του διαλύματος μεταξύ της διαλυτής φάσης και της προσρόφησης στο γκαϊτίτη για τιμή του pH 8,1

**Πίνακας 20** Κατανομή μάζας των διαφόρων συστατικών του διαλύματος μεταξύ της διαλυτής φάσης και της προσρόφησης στο φερυδρίτη

## **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ**

**Σχήμα 1** Συγκεντρώσεις χρωμίου που έχουν μετρηθεί στο υπέδαφος της Ελλάδας

**Σχήμα 2.** Πηγές ανθρωπογενούς και γηγενούς χρωμίου (Τέττας, 2012)

**Σχήμα 2.** Πηγές ανθρωπογενούς και γηγενούς χρωμίου (Τέττας, 2012)

**Σχήμα 3** Μορφές του χρωμίου ανάλογα με το Eh και το pH. (Πηγή Fendorf, 1995)

**Σχήμα 4** Κύριοι μηχανισμοί που καθορίζουν την κινητικότητα του χρωμίου (Rai *et al.*, 1989)

**Σχήμα 5** Κατηγορίες συμπλόκων (Goldberg *et al.*, 2007)

**Σχήμα 6** Απεικόνιση της μεταβολής του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια του στερεού σύμφωνα με την θεώρηση του DLM (Goldberg *et al.*, 2007).

**Σχήμα 7** Απεικόνιση της μεταβολής του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια του στερεού σύμφωνα με τη θεώρηση του CCM (Goldberg *et al.*, 2007).

**Σχήμα 8** Απεικόνιση της μεταβολής του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια του στερεού σύμφωνα με την θεώρηση του TLM (Goldberg *et al.*, 2007).

**Σχήμα 9** Σχεδιάγραμμα πειραματικής διαδικασίας

**Σχήμα 10** Κοκκομετρική καμπύλη εδαφικού δείγματος Βεργίνας.

**Σχήμα 11** Διάγραμμα ανάλυσης εδαφικού δείγματος με περίθλαση ακτινών Laser

**Σχήμα 12** Διάγραμμα ανάλυσης εδαφικού δείγματος με περίθλαση ακτινών Laser

**Σχήμα 13** Διάγραμμα δοκιμής εύρεσης ορίου υδαρότητας

**Σχήμα 14** Χάρτης Casagrande.

**Σχήμα 15** Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης εδαφικού δείγματος

**Σχήμα 16** Διάγραμμα ανάλυσης εδαφικού δείγματος με περίθλαση ακτινών X

**Σχήμα 17** Αποτελέσματα πειραμάτων προσδιορισμού της προσροφητικής ικανότητας του υπεδάφους της Βεργίνας



**Σχήμα 18** Θεωρητικές καμπύλες pH-προσρόφησης για τις διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του γκαιτίτη (Goethite)

**Σχήμα 19** Θεωρητικές καμπύλες pH-προσρόφησης για τις διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του φερυδρίτη (Ferrihydrite)

**Σχήμα 20** Θεωρητική καμπύλη pH-Προσρόφησης για τη συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 64,12 μg/L που μετρήθηκε στην περιοχή της Βεργίνας και για συγκέντρωση γκαιτίτη ίση με 0,04 mg/L

**Σχήμα 21** Θεωρητική καμπύλη pH-Προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο γκαιτίτη με προσθήκη NaCl και χωρίς προσθήκη NaCl στο διάλυμα

**Σχήμα 22** Θεωρητική καμπύλη pH-Προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο γκαιτίτη με προσθήκη ηλεκτρολυτών  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$  στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολυτών στο διάλυμα

**Σχήμα 23** Θεωρητική καμπύλη pH-Προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο γκαιτίτη με προσθήκη ηλεκτρολυτών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα

**Σχήμα 24** Θεωρητική καμπύλη pH-Προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο γκαιτίτη με προσθήκη ηλεκτρολυτών και θεικών ιόντων στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη θεικών ιόντων στο διάλυμα

**Σχήμα 25** Θεωρητική καμπύλη pH-Προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο γκαιτίτη με προσθήκη ηλεκτρολυτών, θεικών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη θεικών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα

**Σχήμα 26** Θεωρητικές καμπύλες pH-Προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο γκαιτίτη που προκύπτουν με προσθήκη στο διάλυμα του συνόλου των συστατικών που μετρήθηκαν στα υπόγεια ύδατα της περιοχής της Βεργίνας, με προσθήκη ηλεκτρολυτών, θεικών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα και με προσθήκη μόνο ηλεκτρολυτών και ανθρακικών ιόντων

**Σχήμα 27** Θεωρητική καμπύλη pH-Προσρόφησης για τη συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 64,12 μg/L που μετρήθηκε στην περιοχή της Βεργίνας και για συγκέντρωση φερυδρίτη ίση με 0,05 mg/L

**Σχήμα 28** Θεωρητική καμπύλη pH-Προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο φερυδρίτη με προσθήκη NaCl και χωρίς προσθήκη NaCl στο διάλυμα

**Σχήμα 29** Θεωρητική καμπύλη pH-Προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο φερυδρίτη με προσθήκη ηλεκτρολυτών  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$  στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολυτών στο διάλυμα

**Σχήμα 30** Θεωρητική καμπύλη pH-Προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο φερυδρίτη με προσθήκη ηλεκτρολυτών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα

**Σχήμα 31** Θεωρητική καμπύλη pH-Προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο φερυδρίτη με προσθήκη ηλεκτρολυτών και θεικών ιόντων στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη θεικών ιόντων στο διάλυμα

**Σχήμα 32** Θεωρητική καμπύλη pH-Προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο φερυδρίτη με προσθήκη ηλεκτρολυτών, θεικών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη θεικών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα

**Σχήμα 33** Θεωρητικές καμπύλες pH-Προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στο φερυδρίτη που προκύπτουν, με προσθήκη του συνόλου των συστατικών που μετρήθηκαν στα υπόγεια ύδατα της περιοχής με προσθήκη ηλεκτρολυτών, θεικών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα και με προσθήκη μόνο ηλεκτρολυτών και ανθρακικών ιόντων

**Σχήμα 34** Θεωρητική προσρόφηση του Cr(VI) στο γκαιίτη και το φερυδρίτη για διαφορετικές τιμές της ειδικής επιφάνειας.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</b> .....	<b>i</b>
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ</b> .....	<b>iii</b>
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ</b> .....	<b>iv</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Εμφάνιση χρωμίου στο γεωπεριβάλλον</b> .....	<b>1</b>
1.1.1. Προέλευση χρωμίου .....	1
1.1.2. Εμφάνιση χρωμίου στον Ελλαδικό χώρο .....	1
<b>1.2. Ερευνητικό αντικείμενο</b> .....	<b>5</b>
<b>1.3. Διάρθρωση εργασίας</b> .....	<b>5</b>
<b>2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>7</b>
<b>2.1. Ιδιότητες χρωμίου</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2. Μορφές χρωμίου στο περιβάλλον</b> .....	<b>8</b>
<b>2.3. Διεργασίες που επηρεάζουν τη μεταφορά χρωμίου</b> .....	<b>9</b>
2.3.1. Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις .....	10
2.3.2. Διαλυτότητα/Καθίζηση .....	14
<b>2.4. Προσρόφηση σε εδαφικό μέσο</b> .....	<b>17</b>
2.4.1. Ορισμός προσρόφησης .....	17
2.4.2. Τρόποι συμπλοκοποίησης σε επιφανειακές λειτουργικές ομάδες .....	18
2.4.3. Επιφανειακό φορτίο .....	19
2.4.4. Προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων .....	21
<b>2.5. Προσομοίωση προσρόφησης με χρήση μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης</b> .....	<b>22</b>
2.5.1. Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης .....	23
2.5.1.1. Diffuse Double Layer Model (DLM) .....	24
2.5.1.2. Constant Capacitance Model (CCM) .....	25
2.5.1.3. Triple Layer Model (TLM) .....	26
2.5.2. Μειονεκτήματα της θεωρίας της στοιβάδας διάχυσης για την περιγραφή της διεργασίας της προσρόφησης .....	29

2.6.	Λογισμικό Visual MINTEQ.....	29
<b>3.</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....</b>	<b>33</b>
3.1	Σκοπός πειραματικής διαδικασίας .....	33
3.2	Προσδιορισμός κοκκομετρικής διαβάθμισης δείγματος .....	36
3.2.1	Προσδιορισμός κοκκομετρικής καμπύλης δείγματος.....	36
3.2.2	Προσδιορισμός κοκκομετρικής διαβάθμισης λεπτόκοκκου κλάσματος με τη μέθοδο Βουγιούκου .....	37
3.2.3	Προσδιορισμός κοκκομετρικής διαβάθμισης με τη μέθοδο περίθλασης ακτινών Laser.....	39
3.3	Προσδιορισμός ορίων Atterberg και δείκτη πλαστικότητας.....	39
3.3.1	Προσδιορισμός ορίου υδαρότητας .....	39
3.3.2	Προσδιορισμός ορίου πλαστικότητας.....	41
3.3.3	Προσδιορισμός δείκτη πλαστικότητας.....	42
3.4	Ποιοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικής σύνθεσης εδαφικού δείγματος με XRD .....	43
3.5	Στοιχειακή ανάλυση εδαφικού δείγματος με XRF.....	44
3.6	Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA).....	44
3.7	Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας εδαφικού δείγματος με τη μέθοδο BET....	44
3.8	Προσδιορισμός προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου σε εδαφικό δείγμα από την περιοχή της Βεργίνας .....	45
3.9	Χημική ανάλυση δειγμάτων υπόγειου νερού από την περιοχή της Βεργίνας ...	46
<b>4.</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>49</b>
4.1	Πειραματικά αποτελέσματα .....	49
4.1.1	Χαρακτηρισμός εδαφικού δείγματος με βάση την κοκκομετρία.....	49
4.1.1.1	Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα.....	49
4.1.2	Χαρακτηρισμός εδαφικού δείγματος με βάση τα όρια Atterberg .....	52
4.1.3	Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας εδαφικού δείγματος .....	55
4.1.4	Προσδιορισμός ορυκτολογικής σύνθεσης εδαφικού δείγματος με XRD.....	56
4.1.5	Προσδιορισμός σύστασης δείγματος με XRF.....	57
4.1.6	Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης δείγματος υπόγειου νερού από την περιοχή της Βεργίνας.....	58
4.1.7	Αποτελέσματα πειραμάτων προσδιορισμού προσρόφησης Cr(VI) στο εδαφικό δείγμα.....	59
4.2	Προσομοίωση γεωχημικής συμπεριφοράς του χρωμίου με χρήση του λογισμικού Visual MINTEQ .....	61
4.2.1	Προσδιορισμός ενώσεων που σχηματίζονται στα υπόγεια νερά της Βεργίνας.....	61

4.2.2	<i>Προσδιορισμός παραμέτρων του μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα</i> .....	65
4.2.3	<i>Βαθμονόμηση μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης με βάση πειραματικά δεδομένα</i> .....	67
4.2.4	<i>Προσομοίωση διεργασίας προσρόφησης στα υπόγεια ύδατα της περιοχής της Βεργίνας</i> .....	70
4.2.5	<i>Επίδρασης μεταβολής της ειδικής επιφάνειας στην προσρόφηση του χρωμίου από τον γκαιτίτη και το φερυδρίτη</i> .....	84
<b>5.</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	<b>87</b>
	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ</b> .....	<b>89</b>
	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α</b> .....	<b>95</b>
	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β</b> .....	<b>99</b>
	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ</b> .....	<b>103</b>



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία έχει ως στόχο τη μελέτη της γεωχημικής συμπεριφοράς του εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της περιοχής της Βεργίνας. Δηλαδή μελετάται το σύνολο των σημαντικότερων διεργασιών που επηρεάζουν τη μεταφορά και άρα τις συγκεντρώσεις του χρωμίου στο γεωπεριβάλλον (έδαφος-υπόγεια νερά), με ιδιαίτερη έμφαση στην προσρόφηση σε εδαφικό μέσο. Αποτελεί μέρος του προγράμματος Life+CHARM (Chromium in Asopos groundwater system: Remediation Technologies and Measures), το οποίο, μεταξύ άλλων, έχει ως σκοπό την αξιολόγηση της επίδρασης των χαρακτηριστικών του εδάφους και των υπογείων υδάτων στην παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)). Για την επίτευξη του σκοπού αυτού πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος αυτού, διερεύνηση των περιοχών στον Ελλαδικό χώρο με συστηματικές καταγραφές χρωμίου γηγενούς προέλευσης στα υπόγεια νερά. Από τα αποτελέσματα της έρευνας επιλέχθηκε ως περιοχή μελέτης αυτή της Βεργίνας, εξαιτίας των υψηλότερων και πιο συστηματικών συγκεντρώσεων που έχουν καταγραφεί αλλά και λόγω της μεγάλης απόστασής της από ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η γεωχημική συμπεριφορά του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον της Βεργίνας, είναι απαραίτητη κατανόηση των διεργασιών που επηρεάζουν την κινητικότητα του. Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του εδάφους υπό τις γεωχημικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε χημική και στοιχειακή ανάλυση του εδαφικού δείγματος που λήφθηκε από την περιοχή. Με βάση τα αποτελέσματα των αναλύσεων διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν δύο ορυκτά που είναι πιθανό να προσροφούν το εξασθενές χρώμιο στην περιοχή: ο γκαιτίτης και ο φερυδρίτης.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας το λογισμικό Visual MINTEQ πραγματοποιήθηκε προσομοίωση της διεργασίας της προσρόφησης με χρήση μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Το μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης TLM (Triple Layer Model) θεωρήθηκε καταλληλότερο για τη συγκεκριμένη μελέτη. Η παραμετροποίηση του μοντέλου έγινε με βάση πειραματικά και βιβλιογραφικά δεδομένα. Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του γκαιτίτη και του φερυδρίτη χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της σχολής των Μεταλλειολόγων Μεταλλουργών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Για την κατανόηση της προσρόφησης του χρωμίου στην περιοχή της Βεργίνας κρίθηκε απαραίτητο να διευκρινιστούν οι παράγοντες που την επηρεάζουν. Για το λόγο αυτό, εξετάστηκε η επίδραση, στην προσρόφηση του χρωμίου, των ηλεκτρολυτών και των θεικών και ανθρακικών ιόντων. Επίσης, υπολογίστηκε η προσρόφηση του χρωμίου τόσο στον γκαιτίτη όσο και στο φερυδρίτη, υπό την παρουσία του συνόλου των συστατικών του διαλύματος των υπογείων υδάτων της. Από τη μελέτη της επίδρασης των συστατικών των υπογείων υδάτων της Βεργίνας προκύπτει ότι τα ανθρακικά και τα θειικά ιόντα μειώνουν την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου διότι ανταγωνίζονται τα χρωμικά ιόντα για την προσρόφηση στα περιορισμένα ενεργά κέντρα του προσροφητή. Γενικότερα συμπεραίνεται ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στο υπέδαφος της περιοχής είναι αμελητέα.





## ABSTRACT

The present study examines the geochemical behavior of geogenic hexavalent chromium (Cr(VI)) in the groundwater of Vergina basin. That means that the sum of the most important geochemical processes that affect the migration of chromium, (and therefore its concentration in the environment) was examined, with a placed emphasis on the adsorption process. It constitutes an integral part of the Life+ CHARM (Chromium in Asopos groundwater system: Remediation Technologies and Measures) funded program, which, among other things, is mainly targeted towards assessing, on the one hand, the impact of soil characteristics and groundwater into the presence of high concentrations of natural background hexavalent chromium. In order to achieve this goal, search of geogenic chromium was conducted on Greek regions with systematic recordings of Chromium. The region of Vergina was selected for further research due to the long distance of the area from anthropogenic pressures and the particularly high concentrations that has been recorded.

The study of the processes that control the migration of chromium is necessary for the understanding of its geochemical behavior in the natural environment of Vergina. For this purpose the adsorption capacity of the subsoil of Vergina was studied, in order to predict the migration of the pollutant. In particular, chemical and elemental analysis of the soil sample was conducted. According to the analysis results, there are two possible minerals with capacity for Cr(VI) sorption, goethite and ferrihydrite.

Furthermore, the Visual MINTEQ program was used to simulate the adsorption process, using a surface complexation model. The Triple Layer Model (TLM) was selected to describe chromium adsorption. Experimental and literature data were used to define the model's parameters. The results of a series of experiments that took place at the laboratory of Metallurgy were also used to define the concentrations of the two minerals.

Additionally, the determination of the major parameters that influence the adsorption of chromium was attempted. Specifically, the influence of electrolytes, sulfates and carbonates on chromium adsorption was examined. The adsorption of chromium on goethite and ferrihydrite, if the sum of the ingredients that were measured in the groundwater of Vergina is added was also determined. According to the results of the study, the sulfates and carbonates reduce the adsorption of chromium because of the competition between them and the chromates for the functional groups in the soil surface. Generally, it is concluded that the adsorption of chromium on the subsoil of the area of Vergina is not significant.



# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1. Εμφάνιση χρωμίου στο γεωπεριβάλλον

### 1.1.1. Προέλευση χρωμίου

Η εμφάνιση του χρωμίου στα υπόγεια νερά μπορεί να είναι, είτε γηγενούς είτε ανθρωπογενούς προέλευσης. Το γηγενές χρώμιο προέρχεται κυρίως από ορυκτά που περιέχουν χρώμιο, όπως ο χρωμίτης. Ο χρωμίτης είναι οξείδιο του χρωμίου και του σιδήρου και αποτελεί το κύριο εμπορικό μέταλλευμα του χρωμίου. Εμφανίζεται συνήθως με τη μορφή εύθρυπτων μαζών σε υπερβασικά κυρίως πετρώματα, με ολιβίνη, πυροξένους, σερπεντίνη, ουβαροβίτη, κεμερερίτη, μαγνητίτη, μαγνητοπυρίτη, κορούνδιο κ.α. (<http://www.geo.auth.gr/106/>).

Ακόμη, η εμφάνιση του χρωμίου στο περιβάλλον μπορεί να είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται εκτενώς στη βιομηχανία όπως, στη βυρσοδεξία, στη μεταλλουργία (επιχρωμίωση χάλυβα και δημιουργία κραμάτων), στην κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης, στην παραγωγή χρωστικών και υφάνσιμων υλών κ.α. (Richard and Bourg, 1991). Η μη ασφαλής διάθεση των παραγόμενων αποβλήτων από τις παραπάνω δραστηριότητες μπορεί να προκαλέσει ρύπανση των υπογείων υδάτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ρύπανσης από χρώμιο ανθρωπογενούς προέλευσης στον Ελλαδικό χώρο, αποτελεί η περιοχή του Ασωπού ποταμού, όπου συγκεντρώνονται βιομηχανίες που χρησιμοποιούν χρώμιο στην παραγωγική τους διαδικασία.

Οι κυριότερες μορφές του χρωμίου απαντώνται στο φυσικό περιβάλλον είναι η τρισθενής (Cr(III)) και η εξασθενής (Cr(VI)). Ενώ το χρώμιο στην τρισθενή του μορφή, Cr(III), είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, στην εξασθενή του μορφή, Cr(VI), είναι επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Για τον λόγο αυτό απαραίτητος είναι ο προσδιορισμός των περιοχών εμφάνισης του Cr(VI) και η μελέτη των διεργασιών που επηρεάζουν την μορφή και την μεταφορά του.

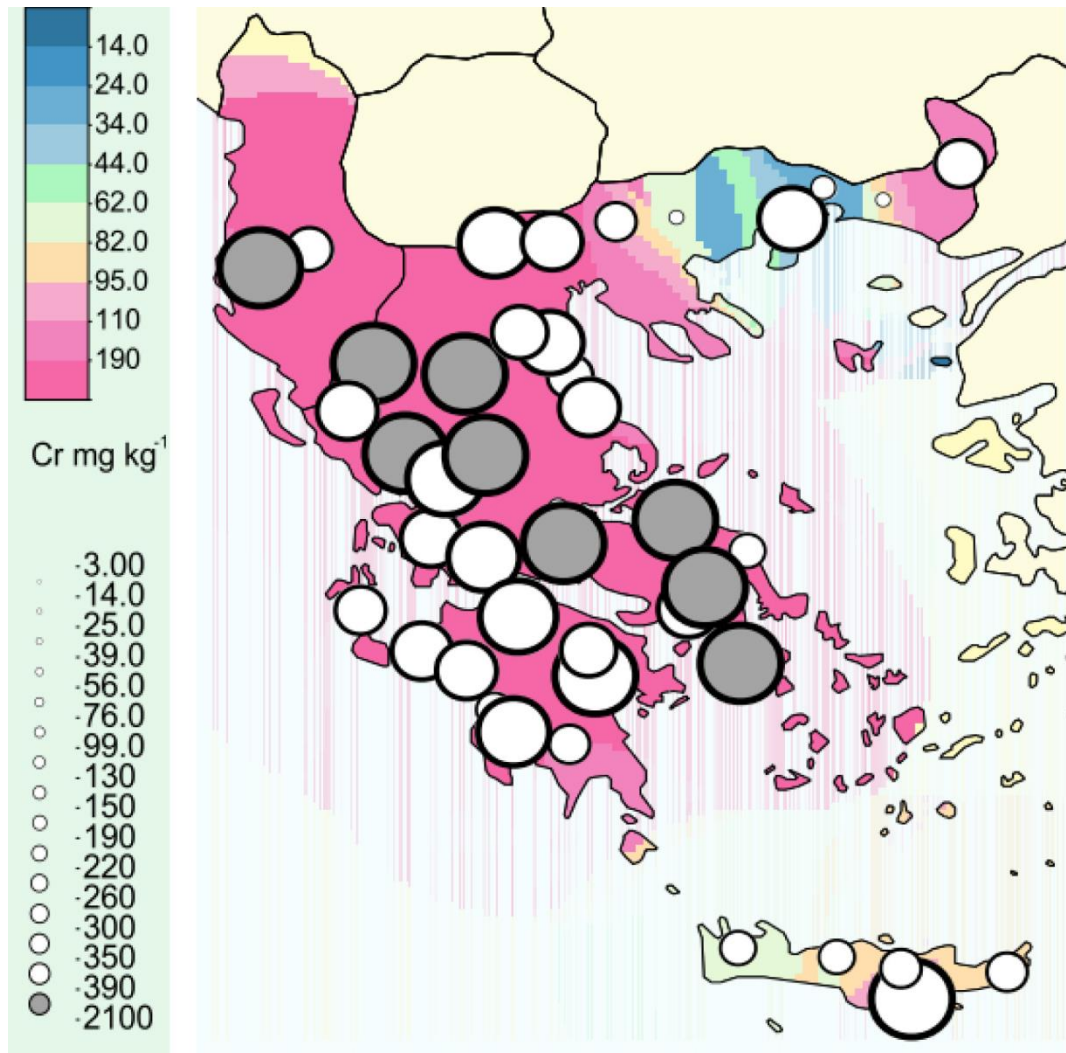
### 1.1.2. Εμφάνιση χρωμίου στον Ελλαδικό χώρο

Στον Ελλαδικό χώρο έχουν καταγραφεί υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου. Προκειμένου να εκτιμηθεί ο κίνδυνος από την ύπαρξη εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) στα υπόγεια νερά της χώρας, είναι απαραίτητη η δημιουργία μιας ολοκληρωμένης εικόνας όσον αφορά την εμφάνιση και τη μεταφορά του χρωμίου στο υπόγειο νερό. Για το σκοπό αυτό, στα πλαίσια του προγράμματος Life+ CHARM, πραγματοποιήθηκε διερεύνηση περιοχών της Ελλάδας με συστηματικές καταγραφές χρωμίου στα υπόγεια νερά, που οφείλονται καθαρά στην παρουσία φυσικών πηγών (γγενές χρώμιο). Η αναζήτηση γηγενούς χρωμίου στην Ελλάδα βασίστηκε στην εύρεση περιοχών όπου:

- μετρώνται συστηματικά σημαντικές συγκεντρώσεις χρωμίου
- βρίσκονται κοντά σε υπερβασικά πετρώματα

- βρίσκονται σε απόσταση ασφαλείας από ανθρωπογενείς πιέσεις

Υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, πιθανώς γηγενούς προέλευσης, έχουν παρατηρηθεί στις περιοχές της Θράκης, της Δυτικής και Ανατολικής Μακεδονίας, της Χαλκιδικής, της Θεσσαλίας, της ανατολικής Στερεάς Ελλάδας και της Αττικής (Τέττας, 2012). Η παρουσία αυξημένων συγκεντρώσεων χρωμίου στα εδάφη της χώρας μας επιβεβαιώνεται επίσης και από το Γεωχημικό Άτλαντα της Ευρώπης, FORECS (Forum European Geological Surveys) (Σχήμα 1).



Πηγή: (<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>)

**Σχήμα 1** Συγκεντρώσεις χρωμίου που έχουν μετρηθεί στο έδαφος της Ελλάδας

Η εγγύτητα μιας περιοχής με οφιολιθικά συμπλέγματα λήφθηκε υπόψη ως κριτήριο για την αναζήτηση γηγενούς χρωμίου στον Ελλαδικό χώρο. Τα οφιολιθικά συμπλέγματα περιέχουν ορισμένα βασικά και υπερβασικά πετρώματα, καθώς και προϊόντα της μεταμορφώσεως τους. Τα βασικά και υπερβασικά πετρώματα και τα μεταμορφωμένα προϊόντα τους είναι πιθανό να περιέχουν ορυκτά, που είτε φιλοξενούν στην κρυσταλλική τους δομή χρώμιο, είτε το δεσμεύουν με διαδικασίες ενσωμάτωσης. Η διάβρωση των πετρωμάτων αυτών έχει στη

συνέχεια ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου στο έδαφος (Kelepetzis *et al.*, 2013). Επομένως η ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου γηγενούς προέλευσης συνδέεται με την παρουσία υπερβασικών πετρωμάτων.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε επίσης στην αναζήτηση περιοχών σε αρκετά μεγάλες αποστάσεις από ανθρωπογενείς πιέσεις, ώστε να αποκλειστεί το ενδεχόμενο ανίχνευσης χρωμίου ανθρωπογενούς προέλευσης. Ως ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης θεωρήθηκαν οι βιομηχανίες, οι σιδηροδρομικές γραμμές, οι υγειονομικές εγκαταστάσεις (ΧΑΔΑ, ΧΥΤΑ, ΕΕΛ), τα λατομεία και τα ορυχεία (Τέττας, 2012). Στο Σχήμα 2, παρουσιάζονται οι κυριότερες πηγές ανθρωπογενούς και γηγενούς χρωμίου στην Ελλάδα, με βάση τα διαθέσιμα έως σήμερα δεδομένα.



Πηγή: Τέττας (2012)

Σχήμα 2. Πηγές ανθρωπογενούς και γηγενούς χρωμίου.

Με βάση την προσέγγιση αυτή, οι περιοχές που τελικά επιλέχθηκαν είναι οι εξής:

1. Θέρμη (Κεντρική Μακεδονία)
2. Γερακινή (Κεντρική Μακεδονία)
3. Βεργίνα (Δυτική Μακεδονία)

Από τις παραπάνω περιοχές επιλέχθηκε, για περαιτέρω διερεύνηση, η Βεργίνα εξαιτίας των υψηλότερων και πιο συστηματικά ανιχνεύσιμων συγκεντρώσεων χρωμίου στην περιοχή, αλλά και της μεγάλης απόστασης της περιοχής από ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης. Στην περιοχή της Βεργίνας πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία νερού και εδάφους από τον υπόγειο υδροφόρα της περιοχής σε δύο στάδια:

- Δειγματοληψία υπόγειου νερού από υφιστάμενες γεωτρήσεις (αρδευτικά πηγάδια).
- Δειγματοληψία υπόγειου νερού και εδάφους από δειγματοληπτική γεώτρηση βάθους περίπου 100 m που διανοίχθηκε στην περιοχή για τους σκοπούς του προγράμματος LIFE+ CHARM.

Στην Εικόνα 1 παρουσιάζονται τα σημεία δειγματοληψίας στην περιοχή της Βεργίνας.



**Εικόνα 1** Σημεία δειγματοληψίας στην περιοχή της Βεργίνας.

## 1.2. Ερευνητικό αντικείμενο

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της γεωχημικής συμπεριφοράς του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της περιοχής της Βεργίνας και η προσομοίωση της συμπεριφοράς αυτής χρησιμοποιώντας το λογισμικό Visual MINTEQ. Η γεωχημική συμπεριφορά αναφέρεται στο σύνολο των σημαντικότερων διεργασιών, όπως αυτές επηρεάζουν τη μεταφορά και άρα τις συγκεντρώσεις του χρωμίου στο γεωπεριβάλλον (έδαφος-υπόγεια νερά), με ιδιαίτερη έμφαση στην προσρόφηση σε εδαφικό μέσο. Η εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του προγράμματος Life+ CHARM, το οποίο, εκτός των άλλων, έχει ως σκοπό την αξιολόγηση της επίδρασης των χαρακτηριστικών του εδάφους και των υπογείων υδάτων στην παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) και την ανάπτυξη μιας ορθολογικής μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό των ανώτερων αποδεκτών τιμών των συγκεντρώσεών του (threshold values, TV) στο υπόγειο νερό. Ο καθορισμός των χαρακτηριστικών του εδάφους και των υπογείων υδάτων που επηρεάζουν την ύπαρξη και τη μεταφορά του χρωμίου είναι ιδιαίτερα σημαντικός, διότι επιτρέπει την καλύτερη κατανόηση των διεργασιών που επηρεάζουν τη γεωχημική του συμπεριφορά και επομένως είναι δυνατή η εκτίμηση των συγκεντρώσεών του.

Η παρούσα εργασία εστιάζει στη μελέτη της γεωχημικής συμπεριφοράς του χρωμίου στην περιοχή της Βεργίνας, εξαιτίας της συστηματικής εμφάνισης χρωμίου και των ιδιαίτερα υψηλών συγκεντρώσεων που έχουν μετρηθεί στην περιοχή (βλέπε §1,1). Για την επίτευξη των στόχων του προγράμματος πραγματοποιήθηκε προσπάθεια προσομοίωσης των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή, χρησιμοποιώντας το λογισμικό Visual MINTEQ. Συγκεκριμένα:

α) προσδιορίστηκε η προσροφητική ικανότητα του εδαφικού μέσου και καθορίστηκαν οι παράγοντες που την επηρεάζουν

β) πραγματοποιήθηκε εκτίμηση των συγκεντρώσεων των ενώσεων του χρωμίου στο υπόγειο νερό για τις φυσικοχημικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή.

## 1.3. Διάρθρωση εργασίας

Η παρούσα εργασία αποτελείται από 5 κεφάλαια. Στο παρόν κεφάλαιο της «ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ» αναφέρονται οι πηγές γηγενούς και ανθρωπογενούς χρωμίου, παρουσιάζεται το πρόβλημα της εμφάνισης του χρωμίου στον Ελλαδικό χώρο και περιγράφεται το αντικείμενο και η διάρθρωση της εργασίας.

Στο δεύτερο κεφάλαιο πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση όπου αναλύονται οι επιπτώσεις του χρωμίου στον άνθρωπο και εξετάζεται η συμπεριφορά του χρωμίου στο υδάτινο περιβάλλον, καθώς και οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην υδατική φάση. Πραγματοποιείται επίσης παρουσίαση του λογισμικού προσομοίωσης που θα χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται η σειρά εκτέλεσης των πειραμάτων αλλά και τα πειραματικά πρωτόκολλα που ακολουθήθηκαν για τη διεξαγωγή τους. Περιγράφονται επίσης, οι μέθοδοι διεξαγωγής των εργαστηριακών αναλύσεων.

Στο τέταρτο κεφάλαιο πραγματοποιείται ανάλυση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών αναλύσεων, καθώς και σύγκριση τόσο μεταξύ τους όσο και με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, πραγματοποιείται σύνοψη των βασικότερων συμπερασμάτων που προέκυψαν κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων καθώς και προτάσεις για διεξαγωγή περαιτέρω έρευνας .



## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1. Ιδιότητες χρωμίου

Το Χρώμιο (Cr) είναι το 24<sup>ο</sup> χημικό στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα. Είναι ένα αργυρόλευκο γυαλιστερό και σκληρό μέταλλο. Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρώμα», εξαιτίας των έγχρωμων ενώσεων που μπορεί να σχηματίσει. Είναι το 21<sup>ο</sup> πιο συχνά ευρισκόμενο χημικό στοιχείο στο φλοιό της γης, με μέση περιεκτικότητα 100 ppm. Το Cr ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Μπορεί να υπάρξει σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις από Cr(0) έως Cr(6). Οι σταθερές μορφές του χρωμίου που απαντώνται στο φυσικό περιβάλλον είναι η τρισθενής (Cr(III)) και η εξασθενής (Cr(VI)).

Το Cr(III) αποτελεί απαραίτητο διατροφικό στοιχείο για τον οργανισμό, καθώς συμμετέχει στο μεταβολισμό της γλυκόζης, των λιπών και των πρωτεϊνών. Στους ενήλικες συνιστάται ημερήσια πρόσληψη 50 με 200 μg/d. Ενώ το χρώμιο στην τρισθενή του μορφή, Cr(III), είναι απαραίτητο στη διατροφή των φυτών και των ζώων, στην εξασθενή του μορφή, Cr(VI), είναι τοξικό, καρκινογόνο, ιδιαίτερα οξειδωτικό και διαβρωτικό. Κατάποση του Cr(VI) σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ασθένειες ενώ σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 0,1 mg/g είναι θανατηφόρο (Mertz, 1974).

Η εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν χρώμιο σε υψηλές συγκεντρώσεις έχει επιπτώσεις στο αναπνευστικό σύστημα προκαλώντας δύσπνοια, βήχα και άσθμα. Η χρόνια έκθεση στο Cr(VI) μέσω της αναπνευστικής οδού έχει επιπτώσεις στο συκώτι, τα νεφρά, στο γαστρεντερικό και ανοσοποιητικό σύστημα. Η κατάποση μεγάλης ποσότητας Cr(VI) έχει επιπτώσεις στο γαστρεντερικό σύστημα ανθρώπων και ζώων, προκαλώντας πόνο στην κοιλιακή χώρα, εμετό και αιμορραγία. Η δερματική έκθεση στο χρώμιο έχει συσχετισθεί με δερματίτιδες, ευαισθησία και δερματικά έλκη (USEPA, 2008).

Επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι το εξασθενές χρώμιο είναι καρκινογόνος ουσία και οδηγεί στην αύξηση του κινδύνου για εμφάνιση καρκίνου του πνεύμονα. Η USEPA έχει κατατάξει το χρώμιο Cr(VI) στην κατηγορία Α. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ουσίες που κατά την έκθεση σε αυτές μέσω της αναπνευστικής οδού αυξάνεται η πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου. Η μέγιστη συγκέντρωση σωματιδίων του χρωμίου στον αέρα, για την οποία δεν υπάρχει αξιόλογος κίνδυνος για επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία κατά τη διάρκεια της ζωής ενός ατόμου, είναι 0,0001 mg/m<sup>3</sup> (USEPA, 2008).

Σημαντικότερος είναι ο κίνδυνος για την υγεία από το χρώμιο στο πόσιμο νερό. Για τον λόγο αυτό έχουν θεσπιστεί αυστηρότερα όρια και έχει πραγματοποιηθεί έρευνα σε παγκόσμιο επίπεδο για τον προσδιορισμό της μέγιστης συγκέντρωσης του στο πόσιμο νερό. Στην Ελλάδα η μέγιστη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι 50 μg/L (Κ.Υ.Α ΔΥΓ2/Γ.Π/38295/2007 (ΦΕΚ 630 Β'/26-4-2007)). Αντίστοιχα στις Η.Π.Α. η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι 0,1 mg/L, στην Γερμανία είναι 50 μg/L ενώ στην Ιαπωνία η μέγιστη συγκέντρωση Cr(VI) είναι 50 μg/L (Jacobs et al., 2005).

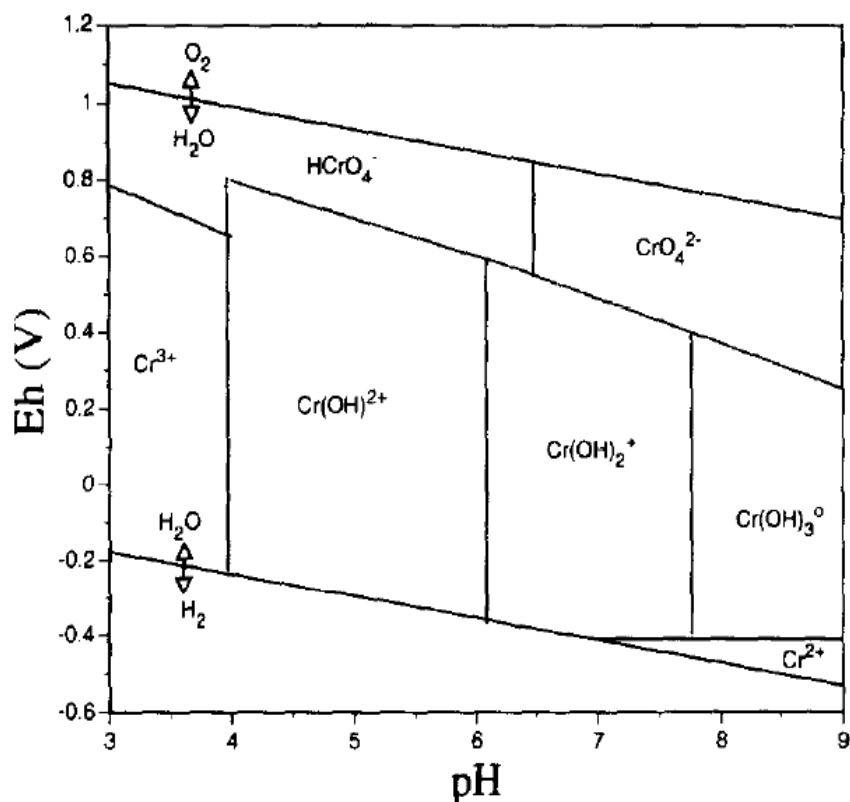
Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι για να εκτιμηθεί η επικινδυνότητα του χρωμίου για την ανθρώπινη υγεία, απαραίτητος είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσής του στο υπόγειο νερό, αλλά και της μορφής και της κινητικότητας του καθώς είναι οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την συγκέντρωση του χρωμίου στο νερό. Για το λόγο αυτό, στη συνέχεια εξετάζονται οι μορφές του χρωμίου στο γεωπεριβάλλον και οι διεργασίες που επηρεάζουν την υδατοδιαλυτότητα και την μεταφορά του.

## 2.2. Μορφές χρωμίου στο περιβάλλον

Η μορφή του χρωμίου στο γεωπεριβάλλον εξαρτάται τόσο από τις οξειδωτικές συνθήκες όσο και από τις τιμές του pH που επικρατούν στην περιοχή. Όπως όλα τα μέταλλα, το χρώμιο μπορεί να υπάρχει σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις από Cr(0) έως Cr(6). Για τις τιμές Eh-pH των φυσικών υδάτινων υδροφορέων κυρίαρχες οξειδωτικές καταστάσεις είναι η τρισθενής, Cr(III), και η εξασθενής, Cr(VI).

Το Cr(III) σχηματίζει σταθερούς δεσμούς με το υδροξύλιο και οι σχηματιζόμενες ενώσεις ποικίλουν ανάλογα με τις τιμές του pH. Οι σημαντικότερες ενώσεις που σχηματίζονται είναι το Cr(OH)<sup>2+</sup>, για τιμές pH από 3,8 έως 6,3, το Cr(OH)<sub>3</sub>, για τιμές pH από 6,3 έως 11,5, και το Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, για pH>11,5. Πολυμερή είδη, όπως το Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup> και το Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup>, δε συμβάλουν σημαντικά στο συνολικό διαλυτό χρώμιο στους φυσικούς υδροφορείς. Το τρισθενές χρώμιο δημιουργεί δεσμούς εκτός από το υδροξύλιο και με άλλους υποκαταστάτες όπως οι SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Οι κύριες μορφές εμφάνισης του εξασθενούς χρωμίου είναι το HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> και το CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Rai *et al.*, 1989).

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται οι διάφορες μορφές του χρωμίου ως συνάρτηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού και του pH. Από το σχήμα γίνεται αντιληπτό ότι η εξασθενής μορφή του χρωμίου είναι σταθερή μόνο σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες, ενώ η τρισθενής μορφή είναι η συνήθης μορφή σε αναγωγικά περιβάλλοντα (Fendorf, 1995).



Πηγή: Fendorf (1995)

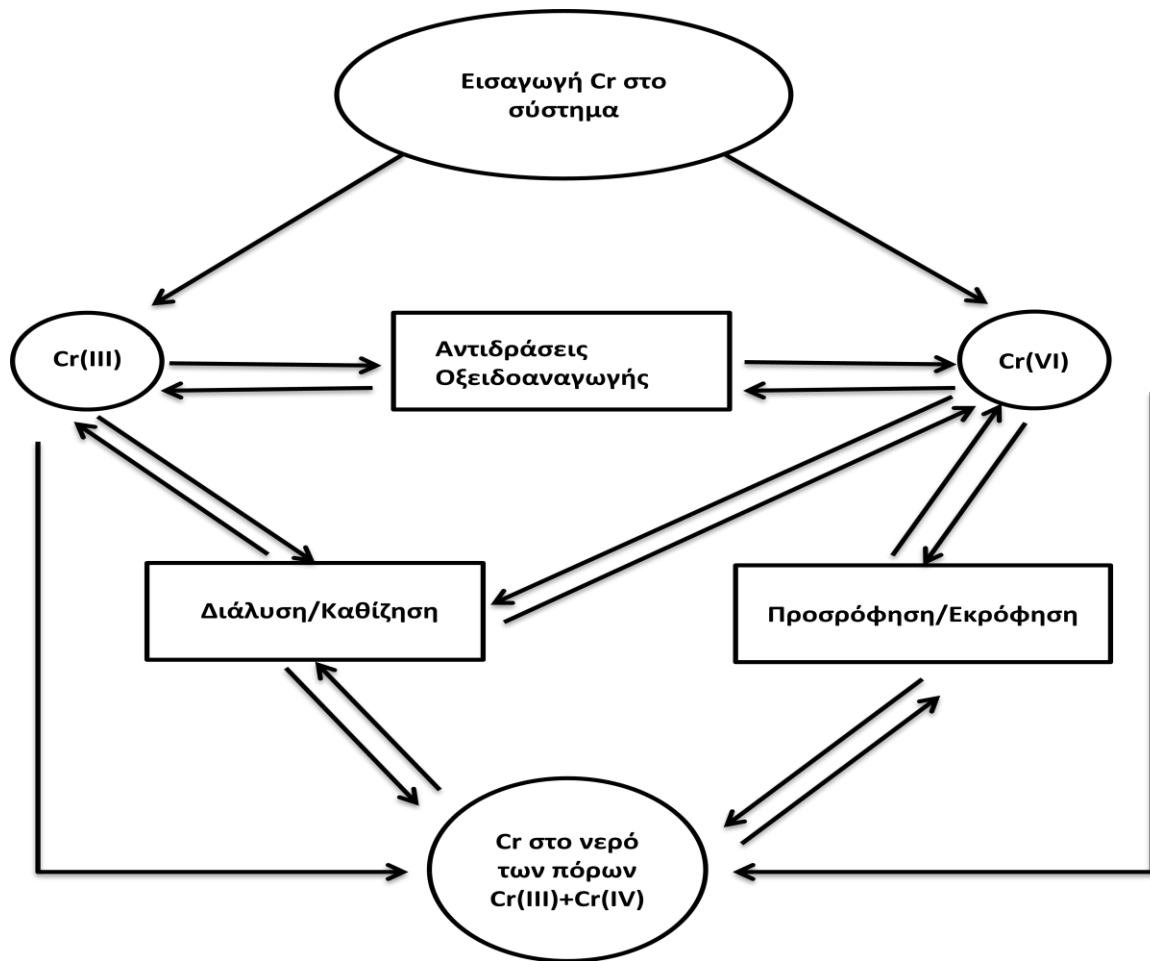
Σχήμα 3 Μορφές του χρωμίου ανάλογα με το Eh και το pH

### 2.3. Διεργασίες που επηρεάζουν τη μεταφορά χρωμίου

Η επικινδυνότητα του Cr(VI) καθιστά απαραίτητο τον προσδιορισμό των διεργασιών που καθορίζουν την κινητικότητά του. Οι διεργασίες που επηρεάζουν την κινητικότητα του Cr είναι:

1. Διάλυση/Καθίζηση
2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (Οξειδοναναγωγικές αντιδράσεις είναι οι αντιδράσεις κατά τις οποίες μεταβάλλεται η οξειδωτική κατάσταση ενός στοιχείου)
3. Προσρόφηση/Εκρόφηση (Προσρόφηση είναι η καθαρή συσσώρευση ύλης στη διεπιφάνεια μεταξύ της στερεάς και της υδατικής φάσης του διαλύματος. Η ύλη που συσσωρεύεται σε δισδιάστατες μοριακές κατανομές σε μία διεπιφάνεια ονομάζεται προσρόφηση. Η στερεή επιφάνεια στην οποία συσσωρεύεται η ύλη ονομάζεται προσροφητής)

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται σχηματικά οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και οι κύριες διεργασίες που καθορίζουν τη συμπεριφορά του στα υπόγεια νερά.



Πηγή: Rai et al.(1989)

**Σχήμα 4** Κύριες διεργασίες που καθορίζουν την κινητικότητα του χρωμίου

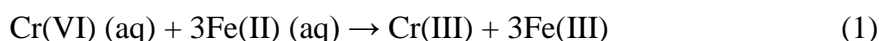
### 2.3.1. Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις

Η μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης του χρωμίου επηρεάζει σημαντικά την κινητικότητά του. Η οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου μπορεί να μεταβληθεί είτε λόγω της επί τόπου μεταβολής των οξειδοαναγωγικών συνθηκών, είτε λόγω της μεταφοράς του ρύπου σε περιβάλλον με διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες (Richard and Bourg, 1991).

Το Cr(VI) είναι έντονα οξειδωτικό, γεγονός που γίνεται αντιληπτό από τη σταθερότητα του σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες (υψηλές τιμές Eh). Αντιδρά άμεσα με πολλούς αναγωγικούς παράγοντες που απαντώνται συχνά στο περιβάλλον και μετατρέπεται σε Cr(III). Η αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου είναι ιδιαίτερα σημαντική για τον περιορισμό της επικινδυνότητας του (Rai *et al.*, 1989). Αναγωγικοί παράγοντες του εξασθενούς χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον μπορεί να είναι η οργανική ύλη, τα οξείδια του σιδήρου και τα θειούχα άλατα.

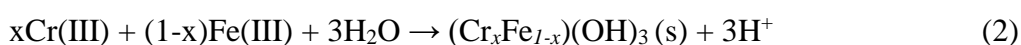
Τόσο οι ζωντανοί οργανισμοί, όσο και τα υπολείμματα της οργανικής δραστηριότητας είναι εφικτό να ανάγουν το χρώμιο. Η αντίδραση αναγωγής ευνοείται υπό όξινες συνθήκες. Εκτός από την αδιάλυτη οργανική ύλη, έχει αποδειχτεί ότι και τα οργανικά μόρια χαμηλού μοριακού βάρους, όπως το γαλλικό και το ασκορβικό οξύ, είναι αποτελεσματικά αναγωγικά μέσα του Cr(VI). Το γαλλικό οξύ μπορεί να ανάγει συνολικά και σε σύντομο χρονικό διάστημα το χρώμιο. Στην περίπτωση όμως που αυτό βρίσκεται προσροφημένο σε άμορφα οξειδία του σιδήρου ή του αργιλίου, η επίδραση του είναι περιορισμένη. Πρέπει να επισημανθεί πως, κατά την αναγωγή του χρωμίου από οργανικές ενώσεις, είναι δυνατό να σχηματιστούν διαλυτές οργανικές ενώσεις Cr(III). Ο σχηματισμός διαλυτών ενώσεων του χρωμίου υποβοηθά τη μεταφορά του και αυξάνει την πιθανότητα μετατροπής του στην εξασθενή του μορφή εάν βρεθεί σε περιβάλλον με έντονα οξειδωτικούς παράγοντες (Fendorf, 1995).

Ο δισθενής σίδηρος Fe(II) ανάγει το Cr(VI) σε Cr(III). Σε αντίθεση με τις οργανικές ενώσεις του χρωμίου, τα προϊόντα της αντίδρασης με το δισθενή σίδηρο (FeCr(OH)<sub>3</sub>) είναι δυσδιάλυτες ενώσεις. Επομένως, η αναγωγή του χρωμίου από το δισθενή σίδηρο συντελεί στην απομάκρυνση του χρωμίου από τη διαλυτή φάση και μειώνει δραστικά την πιθανότητα μετατροπής του ξανά σε εξασθενές. Για το λόγο αυτό, ο σίδηρος χρησιμοποιείται συχνά για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν Cr(VI). Η γενική εξίσωση αναγωγής του Cr(VI) από το δισθενή σίδηρο είναι (Fendorf, 1995):



Η αντίδραση είναι γρήγορη και ολοκληρώνεται εντός 5 λεπτών. Όταν όμως ο σίδηρος προέρχεται από ορυκτά που περιέχουν οξειδία του σιδήρου, όπως ο αιματίτης ή ο βιοτίτης, η αντίδραση μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες ως και ημέρες (Rai *et al.*, 1989).

Για τιμές pH μεγαλύτερες του 4 παρατηρείται ότι, κατά την αντίδραση του χρωμίου με το σίδηρο, δημιουργούνται ιζήματα καφέ χρώματος. Σύμφωνα με τα δεδομένα διαλυτότητας από τους Sass and Rai (1987), ο πιθανός χημικός τύπος της ένωσης που σχηματίζεται και καθιζάνει είναι Cr<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.75</sub>(OH)<sub>3</sub>. Συγκεκριμένα η εξίσωση της αντίδρασης είναι (Fendorf, 1995):



Ο δισθενής σίδηρος έχει σημαντική επίδραση στη χημεία του χρωμίου. Επειδή ο Fe(II) (aq) και τα στερεά που περιέχουν Fe(II) είναι οι επικρατούσες μορφές σιδήρου σε ανοξικές συνθήκες, είναι αναμενόμενο ο σίδηρος να καθορίζει σημαντικά τη χημεία του χρωμίου στις συνθήκες αυτές. Για παράδειγμα, σε ένα δασώδη υγρότοπο, με οξειδοαναγωγικό δυναμικό μικρότερο των 100 mV, έχει παρατηρηθεί ότι η αναγωγή του χρωμίου πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο από το σίδηρο (Masscheleyn *et al.*, 1992). Ο ρόλος του σιδήρου είναι ιδιαίτερα σημαντικός όταν η βιολογική δραστηριότητα είναι περιορισμένη. Έχει επίσης παρατηρηθεί πως σε όξινα εδάφη ο Fe(II) είναι τουλάχιστον εξίσου σημαντικός με τις οργανικές ενώσεις, για την αναγωγή του Cr(VI) (Fendorf, 1995).

Εξαιτίας της άμεσης οξειδωσης του Fe(II) σε Fe(III), λόγω της παρουσίας O<sub>2</sub>, σε οποιοσδήποτε συνθήκες, εκτός από το ιδιαίτερα όξινο περιβάλλον, ο σίδηρος αναμένεται να μην επηρεάσει σημαντικά την αναγωγή του χρωμίου σε οξυγονωμένα συστήματα. Παρόλα

αυτά, έχει παρατηρηθεί ότι το χρώμιο οξειδώνει τον Fe(II) ταχύτερα από το οξυγόνο, ακόμα και σε καλά αεριζόμενους και με υψηλό pH υδροφορείς. Συμπεραίνεται λοιπόν, πως ο Fe(II) που βρίσκεται σε ορισμένα ορυκτά που περιέχουν σίδηρο, όπως ο αιματίτης και ο βιοτίτης, μπορεί να επιδράσει σημαντικά στην απομάκρυνση του χρωμίου ακόμα και σε ένα οξυγονωμένο υδάτινο σύστημα (Fendorf, 1995). Ο βαθμός στον οποίο επηρεάζεται η αναγωγή του χρωμίου από τα ορυκτά αυτά εξαρτάται από τη διαλυτότητα του ορυκτού στο νερό, καθώς, όπως παρατήρησαν οι Early and Rai (1989), η αναγωγή του χρωμίου σε οξυγονωμένα συστήματα πραγματοποιείται μόνο από το διαλυτό σίδηρο. Κάτι τέτοιο μπορεί να μην ισχύει στην περίπτωση της επιφανειακής συμπλοκοποίησης του Cr(VI) στο ορυκτό, όπου η αναγωγή του χρωμίου μπορεί να πραγματοποιηθεί στη διεπιφάνεια μεταξύ του στερεού και της υγρής φάσης. Κατά την παρουσία ενώσεων όπως Fe(OH)<sub>2</sub>, FeS και FeS<sub>2</sub>, η αναγωγή του Cr(VI) μπορεί να πραγματοποιηθεί στην επιφάνεια του ορυκτού. Ο θειούχος σίδηρος συγκεκριμένα είναι ιδιαίτερα σημαντικός καθώς κυριαρχεί σε ανοξικές συνθήκες και μπορεί να υφίσταται ακόμα και σε μερικώς οξυγονωμένες συνθήκες (Fendorf, 1995).

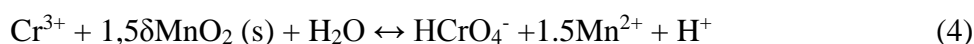
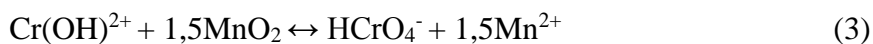
Η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) είναι μεγάλης σημασίας για την εκτίμηση του κινδύνου που προκαλείται από το χρώμιο στο γεωπεριβάλλον, καθώς μετατρέπει το φαινομενικά μη επιβλαβές Cr(III) στο τοξικό Cr(VI). Εξαιτίας του πολύ υψηλού οξειδοαναγωγικού δυναμικού που απαιτείται για τη μετατροπή του Cr(III) σε Cr(VI), υπάρχουν λίγοι οξειδωτικοί παράγοντες στο φυσικό περιβάλλον ικανοί να οξειδώσουν το χρώμιο (Rai *et al.*, 1989).

Μελέτες έχουν δείξει πως το διαλυμένο οξυγόνο οξειδώνει το Cr(III), αλλά ο ρυθμός οξείδωσης του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι πολύ χαμηλός, γεγονός που του επιτρέπει να εμπλέκεται σε ταχύτερες αντιδράσεις. Επομένως, οι πιθανότητες οξείδωσης του Cr(III) στο φυσικό περιβάλλον, λόγω της παρουσίας του διαλυμένου οξυγόνου είναι αμελητέες (Richard and Bourg, 1991). Συγκεκριμένα, οι Schroeder and Lee (1975), παρατήρησαν πως σε νερό λίμνης μόνο το 2-3% του Cr(III) (συγκέντρωσης 10<sup>-5,26</sup> M) οξειδώθηκε σε διάστημα δύο εβδομάδων, ενώ οι Early and Rai (1987) υποστήριξαν πως δεν πραγματοποιήθηκε οξείδωση του Cr(III) σε διαλύματα κορεσμένα με οξυγόνο στους 27°C σε διάστημα 24 ημερών.

Το οξείδια του μαγγανίου αποτελούν έναν από τους βασικότερους παράγοντες στους οποίους οφείλεται η οξείδωση του Cr(III). Η αντίδραση για την οξείδωση του χρωμίου πραγματοποιείται σε τρία στάδια:

- α) Προσρόφηση του Cr(III) στα ενεργά κέντρα του MnO<sub>2</sub>
- β) Οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) από το επιφανειακό Mn(IV)
- γ) Εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης, Cr(VI) και Mn(II)

Η στοιχειομετρία των αντιδράσεων που έχει προταθεί είναι η εξής:



Η εξίσωση (3), όπως προτείνεται από τον Fendorf (1995), αναφέρεται σε τιμή pH περίπου 5. Αντίστοιχα με τη μορφή του Cr(III) σε κάθε περίπτωση καθορίζεται και η στοιχειομετρία της αντίδρασης.



Το στερεό MnOOH (s) στη συνέχεια αποσυντίθεται σε Mn<sup>2+</sup>. Η εξίσωση (4) προτείνεται από τους Amacher and Baker (1982), ενώ η (5) από τους Eary and Rai (1987).

Ο ρυθμός οξειδωσης του Cr(III) εξαρτάται από την ειδική επιφάνεια των οξειδίων του μαγγανίου. Η αντίδραση είναι αρχικά γρήγορη, αλλά επιβραδύνεται σημαντικά μετά από 20-60 min. Πιθανή αιτία της επιβράδυνσης αυτής είναι ο διαφορετικός βαθμός διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων του Mn(IV) στο Cr(III) (Richard and Bourg, 1991).

Οι Eary and Rai (1987), παρατήρησαν πως το Cr(III) οξειδώνεται από το β-MnO<sub>2</sub> (s) σε ένα εύρος τιμών pH από 3 έως 10,1. Διαπίστωσαν πως το χρονικό διάστημα που απαιτείται για να οξειδωθεί το 50% της αρχικής συγκέντρωσης (10<sup>-5</sup> M) Cr(III), που περιέχεται σε 1 kg εδάφους με 20% πορώδες, 5 m<sup>2</sup>/g ειδική επιφάνεια και περιεκτικότητα σε β-MnO<sub>2</sub> (s) ίση με 0,05 wt%, είναι 95 ημέρες (Fendorf, 1995).

Ακόμα και ο πυρολουσίτης (pyrolusite), το οξείδιο του μαγγανίου με το υψηλότερο σημείο μηδενικού φορτίου (PZC) και την πιο κρυσταλλική δομή, μπορεί να οξειδώσει το Cr(III). Η αντίδραση οξειδωσης πραγματοποιείται παρόλα αυτά με πιο αργό ρυθμό συγκριτικά με τα υπόλοιπα οξείδια του μαγγανίου. Η αντίδραση είναι περισσότερο εκτεταμένη και πολύ ταχύτερη με τον μπιρνεσίτη (birnessite), τον μαγγανίτη (manganate), τον χουσμάνιτη (hausmanite) και το Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Έχει παρατηρηθεί ότι στα ορυκτά αυτά, η αντίδραση ήταν αρχικά πολύ γρήγορη, αλλά για τιμές pH μικρότερες του 4 ο ρυθμός μειώθηκε σημαντικά, μετά τα αρχικά στάδια της οξειδωσης (Fendorf, 1995).

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που μπορεί να εμποδίσουν την οξειδωση του χρωμίου. Ένας από αυτούς είναι η μεταβολή της επιφάνειας του οξειδίου του μαγγανίου εξαιτίας της συγκράτησης των προϊόντων ή των αντιδρώντων κατά την αντίδραση οξειδωσης. Από μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές αναλύσεις έχει βρεθεί πως ο λόγος της αναστολής της αντίδρασης είναι το Cr(OH)<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O που καθιζάνει στην επιφάνεια του οξειδίου του μαγγανίου (Fendorf, 1995). Το ίζημα του υδροξειδίου του χρωμίου παρεμποδίζει την οξειδωση με δύο τρόπους. Αφενός, μέσω της δημιουργίας μιας οξειδοαναγωγικά σταθερής δεξαμενής διαλυτού, οξειδώσιμου Cr(III), και αφετέρου λόγω της ύπαρξης ενός φυσικού φραγμού μεταξύ του διαλυμένου χρωμίου και της επιφάνειας του μαγγανίου. Πιο συγκεκριμένα, η μειωμένη κινητικότητα του υδροξειδίου του χρωμίου που καθιζάνει στην επιφάνεια του οξειδίου του μαγγανίου έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της πιθανότητας μεταφοράς και οξειδωσης του. Επίσης, το ίζημα του υδροξειδίου του χρωμίου παρεμβάλλεται μεταξύ της επιφάνειας του οξειδίου του μαγγανίου και των ιόντων Cr(III) με αποτέλεσμα να μην μπορεί να πραγματοποιηθεί η αντίδραση της οξειδωσης (Fendorf, 1995).

Οι Fendorf *et al.* (1993) διερεύνησαν το βαθμό εμφάνισης ανταγωνιστικής προσρόφησης του La, Al, Mn(II) και του Cr(III) στην οξειδωση προς σχηματισμό Cr(VI). Έχει αποδειχθεί πως το αργίλιο εμποδίζει αποτελεσματικά την οξειδωση του Cr(VI) για τιμές pH

μεγαλύτερες του 4, στις οποίες δημιουργείται ίζημα,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Όταν το ίζημα του υδροξυλίου του αργιλίου είναι αρκετά εκτεταμένο ώστε να επέλθει πλήρης επικάλυψη της επιφάνειας του οξειδίου του μαγγανίου, η οξείδωση του  $\text{Cr}(\text{III})$  είναι σχεδόν αμελητέα (Fendorf, 1995).

### 2.3.2. Διαλυτότητα/Καθίζηση

Η διαλυτότητα του χρωμίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την οξειδωτική του κατάσταση. Εκτός από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν στο φυσικό υδροφορέα, τη διαλυτότητα του χρωμίου επηρεάζει η χημεία του νερού (pH, ανταγωνιστικά ιόντα, παράγοντες συμπλοκοποίησης) και η ύπαρξη φυσικών στερεών που μπορούν να λειτουργήσουν ως προσροφητές (Richard and Bourg, 1991).

Γενικά, το τρισθενές χρώμιο αναμένεται να μη μεταφέρεται σημαντικά στο φυσικό περιβάλλον, καθώς οι σχηματιζόμενες στερεές ενώσεις του χρωμίου [ $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (s),  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (s),  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)(\text{OH})_3$  (ss)] καθιζάνουν άμεσα, σε ουδέτερο προς αλκαλικό pH, διατηρώντας έτσι τα επίπεδα του διαλυτού  $\text{Cr}(\text{III})$  χαμηλά. Σε ουδέτερα προς ελαφρώς όξινα pH, το τρισθενές χρώμιο απομακρύνεται από τη διαλυτή φάση, με τη διεργασία της προσρόφησης. Σε όξινες συνθήκες (pH<5) η συγκέντρωση του διαλυτού  $\text{Cr}(\text{III})$  είναι δυνατό να είναι μεγαλύτερη από  $0,003 \text{ mg/m}^3$  και η κινητικότητα του αυξάνεται (Richard and Bourg, 1991). Η καθίζηση και η προσρόφηση είναι πιθανό να εμποδιστεί από τη συμπλοκοποίηση με διαλυτούς υποκαταστάτες, όπως οργανική ύλη (Richard and Bourg, 1991). Οι μηχανισμοί που ελέγχουν την κινητικότητα του εξασθενούς χρωμίου είναι:

α) η αναγωγή του σε  $\text{Cr}(\text{III})$  (που στη συνέχεια μπορεί είτε να προσροφηθεί, είτε να καθιζάνει)

β) η προσρόφηση

Σε περιβάλλον όπου υπάρχει  $\text{Fe}(\text{II})$  και διαλυμένη οργανική ύλη, είναι πιθανή η αναγωγή του  $\text{Cr}(\text{VI})$  σε  $\text{Cr}(\text{III})$ , με αποτέλεσμα η κινητικότητα του να εξαρτάται πλέον από τη διαλυτότητα του  $\text{Cr}(\text{III})$ . Σε εδάφη με υψηλά επίπεδα σιδήρου και οξειδίων του μαγγανίου ή αργιλικά ορυκτά και σε όξινες και οξειδωτικές συνθήκες, το  $\text{Cr}(\text{VI})$  απομακρύνεται με διαδικασίες προσρόφησης. Η προσρόφηση όμως μπορεί να περιοριστεί σημαντικά από την ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων. Σε αλκαλικές συνθήκες η προσρόφηση δεν είναι αρκετά ισχυρή ώστε να συγκρατήσει το  $\text{Cr}(\text{VI})$  από το να μεταφερθεί (Richard and Bourg, 1991).

Το  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (s) έχει σχετικά χαμηλή διαλυτότητα και καθιζάνει άμεσα. Η χαμηλή διαλυτότητα του  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (s) διατηρεί τα επίπεδα του χρωμίου χαμηλότερα από  $0,003 \text{ mg/m}^3$  (όριο για το πόσιμο νερό σύμφωνα με την USEPA) για εύρος pH από 6 έως 12 (Rai *et al.*, 1989). Οι Sass and Rai (1987) απέδειξαν ότι το  $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$  έχει ακόμα μικρότερη διαλυτότητα από το  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Καθώς ο σίδηρος βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες σε γεωλογικά περιβάλλοντα, και επειδή το  $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$  έχει ταχεία κινητική, όσον αφορά την καθίζηση/διάλυση, είναι δυνατό να αποτελεί το βασικό παράγοντα ελέγχου της διάλυσης του  $\text{Cr}(\text{III})$  στο περιβάλλον. Το  $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$  είναι στερεό διάλυμα, η διαλυτότητα του οποίου εξαρτάται από το μοριακό κλάσμα του χρωμίου στο  $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$ . Όσο χαμηλότερο το μοριακό κλάσμα, τόσο χαμηλότερη η διαλυτότητα. Για την περίπτωση σχετικά μικρών



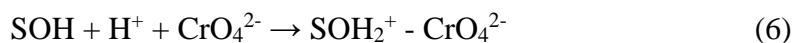
μοριακών κλασμάτων που αναμένουμε στο φυσικό περιβάλλον, η συνολική καθίζηση του  $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$  διατηρεί το συνολικό διαλυμένο  $\text{Cr(III)}$  σε επίπεδα πολύ χαμηλότερα από  $0,003\text{mg/m}^3$  για εύρος τιμών pH από 4 έως 12 (Rai *et al.*, 1989).

### 2.3.3. Προσρόφηση/Εκρόφηση

Η συγκέντρωση τόσο του  $\text{Cr(III)}$  όσο και του  $\text{Cr(VI)}$  που βρίσκονται διαλυμένα στο υπόγειο νερό είναι δυνατό να μειωθεί και μέσω της διεργασίας της προσρόφησης. Συγκεκριμένα, το  $\text{Cr(III)}$  προσροφάται γρήγορα και ισχυρά από τα οξειδία του Fe και του Mn, που βρίσκονται στο έδαφος, τα αργιλικά ορυκτά και την άμμο. Το 90% περίπου του  $\text{Cr(III)}$  προσροφάται από τα αργιλικά ορυκτά και το οξειδία του σιδήρου μέσα σε διάστημα 24 ωρών. Η προσρόφηση του  $\text{Cr(III)}$  αυξάνει με την αύξηση του pH και την περιεκτικότητα σε οργανική ύλη του εδάφους. Αντιθέτως, μειώνεται όταν υπάρχουν ανόργανα κατιόντα ή οργανικοί υποκαταστάτες στο διάλυμα (Richard and Bourg, 1991).

Αντίστοιχα, το  $\text{Cr(VI)}$  προσροφάται από ορυκτά που έχουν εκτεθειμένες στην επιφάνεια τους ανόργανες ομάδες υδροξυλίων όπως, τα οξειδία του αργιλίου και του σιδήρου (Davies and Leckie, 1980, Benjamin and Bloom, 1981, Zachara *et al.*, 1987), τα αργιλικά ορυκτά, όπως ο καολινίτης (Zachara *et al.*, 1988) και ο μοντμοριλονίτης (Rai *et al.*, 1988) και κάποια φυσικά εδάφη και κολλοειδή. Οι αντιδράσεις προσρόφησης/εκρόφησης είναι αυτές που ελέγχουν τη συγκέντρωση του  $\text{Cr(VI)}$  στο νερό, καθώς ο σχηματισμός δυσδιάλυτων στερεών, στα οποία συμμετέχει το χρώμιο με την εξασθενή του μορφή, είναι αρκετά δύσκολος σε περιβαλλοντικές συνθήκες.

Η προσρόφηση του  $\text{Cr(VI)}$  περιγράφεται ως μία αντίδραση επιφανειακής συμπλοκοποίησης στην οποία εμπλέκονται είδη του  $\text{Cr(VI)}$ , όπως  $\text{CrO}_4^{2-}$  και  $\text{HCrO}_4^-$ , και επιφανειακές ομάδες υδροξυλίων:



Στην εξίσωση (6) παρουσιάζεται η εξίσωση επιφανειακής συμπλοκοποίησης του χρωμίου, όπου το SOH εκφράζει τη στερεή φάση, η οποία φέρει την υδροξυλομάδα και μπορεί να βρίσκεται, είτε σε οξειδία του σιδήρου ή αλουμινίου, είτε στις άκρες των πυριτικών στρωμάτων. Το  $\text{SOH}_2^+ - \text{CrO}_4^{2-}$  είναι το σχηματιζόμενο επιφανειακό σύμπλοκο. Ο βαθμός προσρόφησης του  $\text{CrO}_4^{2-}$  από ένα ίζημα ή έδαφος εξαρτάται (Rai *et al.*, 1989):

α) από τη συγκέντρωση των επιφανειακών κέντρων (mol SOH/g υλικού)

β) από το μέγεθος των σταθερών ισορροπίας για τους διάφορους προσροφητές σε ένα φυσικό υλικό και

γ) από το pH του διαλύματος

Η συγκέντρωση του  $\text{Cr(VI)}$  που προσροφάται εξαρτάται από τη συγκέντρωση των επιφανειακών κέντρων και το είδος του προσροφητή. Οι προσροφητές μπορεί να υφίστανται ως επικαλύψεις ή ως ξεχωριστοί κόκκοι σε ένα στρώμα στερεού. Για δεδομένη συγκέντρωση ενεργών κέντρων ο κυρίαρχος προσροφητής του χρωμίου (ανάμεσα στα οξειδία του σιδήρου και του αλουμινίου, τον καολινίτη και τον μοντμοριλονίτη) σε όξινες προς ουδέτερες συνθήκες σε οξειδωτικά εδάφη και υπόγεια νερά, είναι τα οξειδία του

σιδήρου με σημαντική συνεισφορά από τα οξείδια του αργιλίου σε ορισμένες περιπτώσεις. Η συγκέντρωση των επιφανειακών ομάδων σε ένα συγκεκριμένο προσροφητή εξαρτάται από την ειδική επιφάνεια που εκτίθεται, διότι οι υδροξυλομάδες συνήθως έχουν συγκεκριμένη τιμή ανά μονάδα επιφάνειας ορυκτού. Οι Davies and Leckie (1980) και Benjamin and Bloom (1981) διαπίστωσαν πως κάθε σύμπλοκο του Cr(VI) καλύπτει 3-4 επιφανειακά κέντρα υδροξυλίου.

Μελέτη της προσρόφησης του Cr(VI) έχει γίνει από πολλούς ερευνητές όπως τους Benjamin and Bloom (1981), Rai *et al.* (1984,1986,1988), Stollenwerk and Grove (1985), Zachara *et al.* (1987). Γενικότερα διαπιστώθηκε ότι κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του  $\text{CrO}_4^{2-}$  το προσροφημένο κλάσμα μειώνεται, αλλά αυξάνεται η πυκνότητα προσρόφησης. Επίσης, όσο μεγαλύτερη η ιοντική ισχύς του διαλύματος όπου βρίσκεται το χρώμιο, τόσο μειώνεται η προσρόφηση του. Αυτό οφείλεται στη μείωση της ενεργότητας του  $\text{CrO}_4^{2-}$ , δηλαδή της δύναμης Coulomb που έλκει τα ανιόντα του χρωμίου στην επιφάνεια των στερεών, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων (Richard and Bourg, 1991).

Μελετήθηκε ακόμη η προσρόφηση του Cr(VI) παρουσία διαφόρων ιόντων (Benjamin and Bloom, 1987, Stollenwerk and Grove, 1985, Rai *et al.*, 1984, 1986, 1988, Music *et al.*, 1986, Zachara *et al.*, 1987). Από τα αποτελέσματα των μελετών προκύπτει ότι συγκεντρώσεις της τάξης των  $\text{milimolar}$ , από ορισμένα κύρια κατιόντα όπως  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , έχουν πολύ μικρή επιρροή στην προσρόφηση του Cr(VI). Γενικότερα, παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη κατιόντων στο διάλυμα:

- α) Η κορυφή της καμπύλης pH-προσρόφησης του χρωμίου μετακινήθηκε ελαφρώς προς υψηλότερες τιμές.
- β) Η προσρόφηση κατιόντων αυξάνει το θετικό επιφανειακό φορτίο και ευνοεί την ηλεκτροστατική προσρόφηση των ανιόντων χρωμίου.

Επιπρόσθετα, οι παραπάνω μελέτες κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα χρωμικά ιόντα είτε αυξάνουν, είτε δεν έχουν καμία επίδραση στην προσρόφηση των βαρέων μετάλλων ( $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) (Benjamin and Bloom, 1981). Αντίθετα, η παρουσία ανιόντων εμφανίζει ανταγωνιστική δράση και επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση του Cr(VI). Η επίδραση αυτή διαφέρει ανάλογα με τη συγκέντρωση των διαλυμένων ανιόντων και του  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Από τις παραπάνω μελέτες διαπιστώθηκε ότι με την προσθήκη ανιόντων στο διάλυμα:

- α) Η κορυφή της καμπύλης pH-προσρόφησης του χρωμίου μετακινείται προς χαμηλότερες τιμές.
- β) Ιόντα όπως το  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^-$  και ο διαλυμένος ανόργανος άνθρακας, μειώνουν δραστικά την προσρόφηση του Cr(VI) στα άμορφα οξείδια του σιδήρου.
- γ) Η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων σε ένα διάλυμα πολλαπλών ιόντων είναι μικρότερη από ένα σύστημα με δύο συστατικά και ιδιαίτερα αν υπάρχει το  $\text{H}_2\text{SiO}_4^-$ . Ποιοτικά το φαινόμενο φαίνεται να είναι προσθετικό (Zachara *et al.*, 1987).

Εκτός από τους παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση του χρωμίου μελετήθηκε ακόμη η αντίδραση προσρόφησης. Οι Amacher *et al.* (1988) διαπίστωσαν πως η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος πραγματοποιείται με μία αντίδραση δύο σταδίων διαφορετικού ρυθμού. Υπέθεσαν πως οι γρήγορα αναστρέψιμες αντιδράσεις καταλήγουν σε ισορροπία εντός 24 ωρών. Ωστόσο, η συνολική αντίδραση προσρόφησης δεν καταλήγει σε ισορροπία ακόμα και μετά από διάστημα δύο εβδομάδων. Η προσρόφηση του Cr(VI) φαίνεται να μην είναι πλήρως αναστρέψιμη αντίδραση. Οι Amacher *et al.* (1988) και οι Stollenwerk and Grove (1985) παρατήρησαν το φαινόμενο αυτό χωρίς, ωστόσο, να διαπιστώσουν τα αίτια του. Οι πρώτοι υπέθεσαν ότι πραγματοποιείται ειδική ρόφηση, δηλαδή χημικός δεσμός μεταξύ του χρωμίου και του προσροφητή, ενώ οι δεύτεροι απέδωσαν αυτήν την έλλειψη αναστρεψιμότητας στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), πιθανότατα από οργανική ύλη του εδάφους, που στη συνέχεια οδηγεί σε ισχυρή συγκράτηση (Richard and Bourg, 1991).

Συνοψίζοντας, στο φυσικό περιβάλλον η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων επηρεάζεται σημαντικά από τις ηλεκτροστατικές συνθήκες, που θα επιβληθούν από τα διάφορα ιόντα στην επιφάνεια του στερεού. Επομένως, η πολυπλοκότητα και ετερογένεια των φυσικών ορυκτών και η ανταγωνιστική επίδραση των διάφορων διαλυμένων ουσιών, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη προτού γίνει προσπάθεια να εκτιμηθεί η προσρόφηση του Cr(VI). Προκείμενου να διευκρινιστούν οι μηχανισμοί με τους οποίους προσροφάται το χρώμιο, εξετάζεται στη συνέχεια η διεργασία της προσρόφησης σε εδαφικό μέσο. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στις μορφές συμπλόκων που μπορεί να δημιουργηθούν και στην επίδραση που έχουν στη δημιουργία των συμπλόκων αυτών, οι διάφοροι φυσικοχημικοί παράγοντες του περιβάλλοντος.

## **2.4. Προσρόφηση σε εδαφικό μέσο**

### **2.4.1. Ορισμός προσρόφησης**

Προσρόφηση είναι η καθαρή συσσώρευση ύλης στη διεπιφάνεια μεταξύ της στερεάς και της υδατικής φάσης ενός διαλύματος. Η ύλη που συσσωρεύεται σε δισδιάστατες μοριακές κατανομές σε μία διεπιφάνεια ονομάζεται προσρόφημα. Η στερεή επιφάνεια στην οποία συσσωρεύεται ονομάζεται προσροφητής. Το μόριο ή το ιόν στο εδαφικό διάλυμα, το οποίο δυναμικά μπορεί να προσροφηθεί, είναι το προσροφούμενο. Η προσρόφηση σε επιφανειακά εδαφικά σωματίδια μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις τρόπους επιφανειακής συμπλοκοποίησης:

- α) στην εσωτερική στοιβάδα
- β) στην εξωτερική στοιβάδα
- γ) στη στοιβάδα διάχυσης

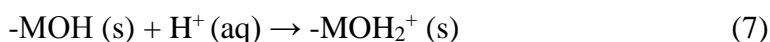
Οι τρόποι επιφανειακής συμπλοκοποίησης εξετάζονται αναλυτικότερα στη συνέχεια.

#### 2.4.2. Τρόποι συμπλοκοποίησης σε επιφανειακές λειτουργικές ομάδες

Οι μοριακές ομάδες στην επιφάνεια ενός στερεού που έρχονται σε επαφή με το διάλυμα ονομάζονται επιφανειακές λειτουργικές ομάδες.

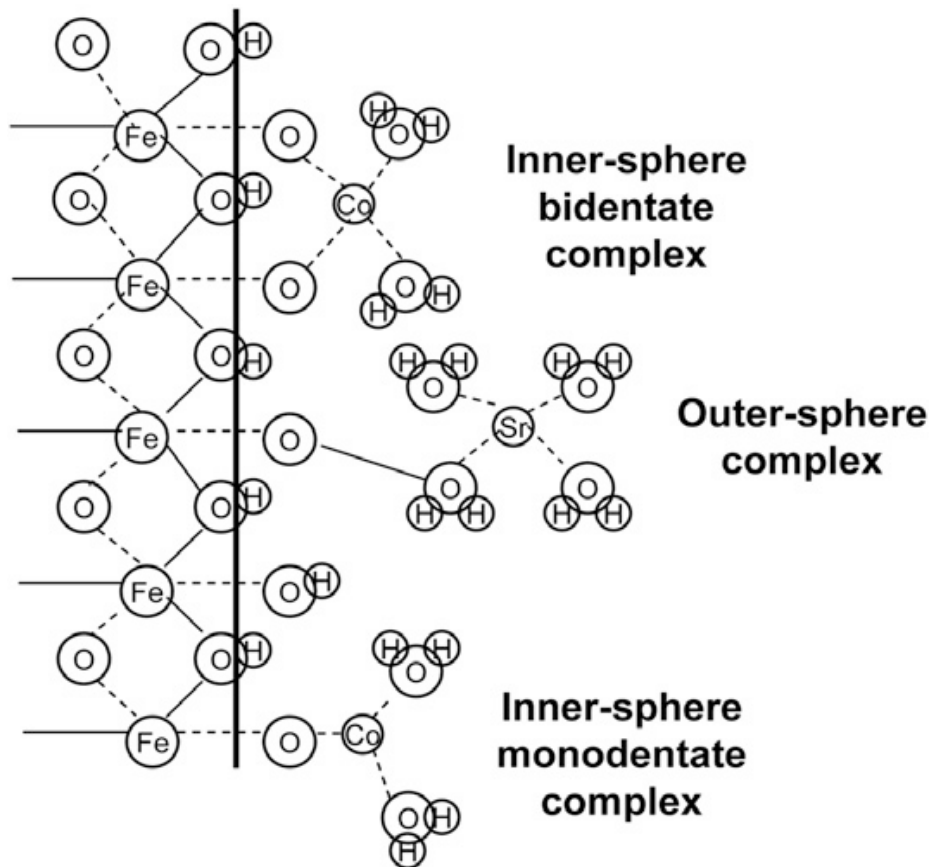
Ο συνδυασμός ενός κατιόντος μετάλλου σε αλληλεπίδραση με ένα μόριο νερού αποτελεί ένα κέντρο οξέος κατά Lewis, ενώ το κατιόν μετάλλου ονομάζεται οξύ κατά Lewis. Για παράδειγμα, όταν ένα μόριο νερού, το οποίο έχει θετικό φορτίο, συνδέεται με ένα  $Al^{3+}$  στην περιφέρεια του ορυκτού γκιψίτη (gibbsite) αποτελεί κέντρο οξέος κατά Lewis. Ομάδες αυτού του είδους μπορεί να υπάρξουν και στην επιφάνεια του γκαϊτίτη (goethite), εάν τα περιφερειακά ιόντα του  $Fe^{3+}$  συνδέονται με μόρια νερού.

Κάθε ένυδρο οξειδίο μετάλλου καθώς και οι επιφανειακές κορυφές των αργλικών ορυκτών, όπως του καολινίτη, εκθέτουν όξινες κατά Lewis πλευρές στο διάλυμα. Αυτές οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες είναι αρκετά δραστικές, καθώς τα θετικά φορτισμένα μόρια του νερού είναι σχετικά ασταθή και ανταλλάσσονται άμεσα με ανιόντα του διαλύματος, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να σχηματίσουν σταθερούς δεσμούς με τα κατιόντα των μετάλλων. Αυτή η αντίδραση υποκατάστασης περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση.



Η ανόργανη επιφανειακή λειτουργική ομάδα με τη μεγαλύτερη αφθονία και δραστηριότητα σε αργλικά εδάφη είναι η υδροξυλομάδα, που εκτίθενται στην εξωτερική επιφάνεια ενός ορυκτού. Οι υδροξυλομάδες αυτού του είδους μπορεί να βρίσκονται σε οξείδια των μετάλλων, οξυυδροξείδια και υδροξείδια, στα αργλικά ορυκτά και σε άμορφα πυριτικά ορυκτά. Συνήθως, περισσότερα από ένα είδος επιφανειακών υδροξυλίων μπορούν να διακριθούν με βάση τη στερεοχημεία και αυτά τα διαφορετικά είδη θα έχουν με τη σειρά τους ιδιότητες οι οποίες τα ξεχωρίζουν από τα  $OH^-$  του κύριου όγκου του ορυκτού, όπως π.χ. η δραστηριότητα των ομάδων αυτών με τα  $H^+$  (Sposito, 1989).

Εάν μία επιφανειακή λειτουργική ομάδα αντιδρά με ένα ιόν ή ένα μόριο διαλυμένο στο εδαφικό διάλυμα, προς σχηματισμό μιας σταθερής μοριακής ένωσης, ένα επιφανειακό σύμπλοκο δημιουργείται και η αντίδραση ονομάζεται επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Δυο ευρείες κατηγορίες επιφανειακών συμπλόκων διακρίνονται σε εδαφικές δομές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5. Εάν δεν παρεμβάλλονται μόρια νερού μεταξύ του επιφανειακού ενεργού κέντρου και του ιόντος ή του μορίου που δεσμεύεται στο σύμπλοκο, πρόκειται για συμπλοκοποίηση στην εσωτερική σφαιρίδα (inner-sphere συμπλοκοποίηση). Εάν παρεμβάλλεται τουλάχιστον ένα μόριο νερού τότε πρόκειται για συμπλοκοποίηση στην εξωτερική σφαιρίδα (outer-sphere συμπλοκοποίηση). Κατά κανόνα τα σύμπλοκα στην εξωτερική σφαιρίδα (outer-sphere σύμπλοκα) περιλαμβάνουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και έτσι είναι λιγότερο σταθερά από τα σύμπλοκα στην εσωτερική σφαιρίδα (inner-sphere σύμπλοκα), τα οποία περιλαμβάνουν αποκλειστικά είτε ιοντικούς είτε ομοιοπολικούς δεσμούς ή συνδυασμό και των δύο (Sposito, 1989).



Πηγή: Goldberg et al. (2007)

**Σχήμα 5** Κατηγορίες συμπλόκων

Στην περίπτωση κατά την οποία ένα διαλυμένο ιόν δε σχηματίζει σύμπλοκο με μια φορτισμένη επιφανειακή ομάδα, αλλά ωστόσο μηδενίζει το επιφανειακό φορτίο σε μια μη σαφώς ορισμένη περιοχή στην επιφάνεια, τότε λέμε ότι προσροφάται στη στοιβάδα διάχυσης ιόντων. Αυτός, ο τελευταίος μηχανισμός, περιλαμβάνει ιόντα, τα οποία είναι πλήρως διαχωρισμένα από τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες και είναι ελεύθερα να κινούνται στο διάλυμα γειτονικά της στερεής επιφάνειας (Sposito, 1989).

### 2.4.3. Επιφανειακό φορτίο

Τα στερεά σωματίδια του εδάφους αναπτύσσουν ηλεκτρικό φορτίο με δυο κυρίως τρόπους. Είτε μέσω ισομορφικών αντικαταστάσεων ανάμεσα σε ιόντα διαφορετικού σθένους στα εδαφικά ορυκτά ή από αντιδράσεις επιφανειακών λειτουργικών ομάδων με ιόντα στο εδαφικό διάλυμα. Το ηλεκτρικό φορτίο που αναπτύσσεται από τους δυο αυτούς μηχανισμούς εκφράζεται συνήθως σε mol φορτίου/Kg. Τέσσερις διαφορετικοί τύποι επιφανειακού φορτίου συνεισφέρουν στο συνολικό καθαρό σωματιδιακό φορτίο ( $\sigma_p$ ) των στερεών (Sposito, 1989).

- Το **μόνιμο δομικό φορτίο ενός στερεού ( $\sigma_o$ )**, δηλαδή τα mol φορτίου/Kg που δημιουργούνται από ισομορφικές αντικαταστάσεις στα στερεά ορυκτά.
- Το **καθαρό φορτίο πρωτονίων ενός στερεού ( $\sigma_H$ )**, που ορίζεται ως η διαφορά των moles των πρωτονίων μείον τα moles των ιόντων υδροξειδίου που

συμπλοκοποιούνται από επιφανειακές λειτουργικές ομάδες. Τα πρωτόνια της στοιβάδας διάχυσης δε συμπεριλαμβάνονται στο  $\sigma_H$ .

- **το «εγγενές» (intrinsic) επιφανειακό φορτίο**, ενός στερεού είναι το αλγεβρικό άθροισμα των  $\sigma_o$  και  $\sigma_H$ . Η ονομασία αυτή χρησιμοποιείται για να δώσει έμφαση στην αποκλειστική προέλευση των  $\sigma_o$  και  $\sigma_H$  από τα δομικά συστατικά των προσροφητών, τα οποία είναι τα ιοντικά συστατικά των ορυκτών και οι επιφανειακές ομάδες υδροξυλίου (Sposito, 1989).

Εκτός από το «εσωτερικό» επιφανειακό φορτίο, τα στερεά αναπτύσσουν φορτίο συμπλόκων στην εσωτερική (inner-sphere complex charge) ( $\sigma_{is}$ ) και στην εξωτερική (outer-sphere complex charge) ( $\sigma_{os}$ ) στοιβάδα, τα οποία ορίζονται ως εξής:

- **Το φορτίο συμπλόκων στην εσωτερική στοιβάδα ( $\sigma_{is}$ )**, είναι το καθαρό συνολικό φορτίο των ιόντων (εκτός των  $H^+$  και  $OH^-$ ), τα οποία δεσμεύονται στην εσωτερική στοιβάδα επιφανειακής συμπλοκοποίησης.
- **Το φορτίο συμπλόκων στην εξωτερική στοιβάδα ( $\sigma_{os}$ )**, είναι το καθαρό συνολικό φορτίο των ιόντων (εκτός των  $H^+$  και  $OH^-$ ), τα οποία δεσμεύονται στην εξωτερική στοιβάδα επιφανειακής συμπλοκοποίησης.

Σε αντίθεση με το «εσωτερικό» επιφανειακό φορτίο του στερεού, τα  $\sigma_{is}$  και  $\sigma_{os}$  αυξάνονται αποκλειστικά από συστατικά του εδαφικού διαλύματος, τα οποία προσροφούνται από επιφανειακά σωματίδια (Sposito, 1989). Το συνολικό καθαρό φορτίο δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma_p = \sigma_o + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os}$$

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι το  $\sigma_o$  είναι σχεδόν πάντα αρνητικό, ενώ τα  $\sigma_H$ ,  $\sigma_{is}$  και  $\sigma_{os}$ , όπως και το  $\sigma_p$ , είναι δυνατό να είναι θετικά, αρνητικά ή μηδέν, αναλόγως τη σύσταση του εδαφικού διαλύματος. Παρόλο που τα εδαφικά σωματίδια μπορούν να εμφανίσουν ηλεκτρικό φορτίο, τα στερεά από μόνα τους είναι ηλεκτρικά ουδέτερα. Συνεπώς, το  $\sigma_p$  θα πρέπει να εξισορροπείται, όταν δεν είναι μηδενικό, από ένα άλλο είδος επιφανειακού φορτίου. Αυτό το φορτίο εξισορρόπησης προέρχεται από τα ιόντα του διαλύματος που δε δεσμεύονται σε επιφανειακά σύμπλοκα, αλλά προσροφούνται από τα εδαφικά σωματίδια στη στοιβάδα διάχυσης. Τα ιόντα αυτά κινούνται σχεδόν ελεύθερα στο διάλυμα, παραμένοντας, ωστόσο, αρκετά κοντά στη στερεή επιφάνεια, δημιουργώντας ικανοποιητικό επιφανειακό φορτίο ( $\sigma_D$ ) που εξισορροπεί το  $\sigma_p$  (Sposito, 1989).

Οι τιμές του pH, στις οποίες ένα ή περισσότερα επιφανειακά φορτία μηδενίζονται, ονομάζονται σημεία μηδενικού φορτίου. Το σημείο μηδενικού φορτίου PZC είναι η τιμή pH στην οποία το συνολικό καθαρό σωματιδιακό φορτίο μηδενίζεται,  $\sigma_p=0$ . Στην τιμή αυτή του pH τα προσροφούμενα ιόντα στη στοιβάδα διάχυσης δεν παρέχουν καθαρό φορτίο (Sposito, 1989).

Το σημείο μηδενικού καθαρού πρωτονιακού φορτίου (PZNPC), είναι η τιμή pH στην οποία το  $\sigma_H$  μηδενίζεται. Ανάλογα με το PZNPC θα μπορούσαμε να ορίσουμε το σημείο μηδενικού καθαρού φορτίου (PZNC), ως την τιμή pH στην οποία το καθαρό προσροφημένο ιοντικό φορτίο, εκτός του φορτίου που εκπροσωπείται από το  $\sigma_H$ , μηδενίζεται. Εάν  $q_+$  και  $q_-$

αντιπροσωπεύουν τα mol του προσροφημένου κατιοντικού και ανιοντικού φορτίου αντιστοίχως στο PZNC, τότε  $q_+ = q_-$  (Sposito, 1989).

Ο σχηματισμός επιφανειακών συμπλόκων μετατοπίζει το PZC στην ίδια κατεύθυνση, όπως η αλλαγή του καθαρού επιφανειακού φορτίου των συμπλόκων. Επιπλέον, προσρόφηση κατιόντων σε επιφανειακά σύμπλοκα θα αυξήσει το PZC, ενώ προσρόφηση ανιόντων θα το μειώσει. Να σημειωθεί ότι αυτές οι μετατοπίσεις του PZC δεν απαιτούν ειδική ρόφηση, αλλά μόνο επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Έτσι, μια μετατόπιση του PZC, λόγω πρόσθετης προσρόφησης ενός ιόντος, δε μπορεί να μεταφραστεί ως απόδειξη ειδικής ρόφησης. Τέτοιου είδους μετατόπιση μπορεί μόνο να δείξει πως έχουν σχηματιστεί επιφανειακά σύμπλοκα (Sposito, 1989).

#### 2.4.4. Προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων

Τα κατιόντα μετάλλων προσροφούνται μέσω των τριών μηχανισμών προσρόφησης που αναφέρθηκαν παραπάνω. Για τη δημιουργία ενός συμπλόκου στην εσωτερική στοιβάδα, είναι σημαντική η ηλεκτρονιακή δομή του κατιόντος μετάλλου και της επιφανειακής λειτουργικής ομάδας, ενώ για τη συμπλοκοποίηση στη στοιβάδα διάχυσης μόνο το σθένος του κατιόντος και το επιφανειακό φορτίο είναι κρίσιμα. Για τη δημιουργία ενός συμπλόκου στην εξωτερική στοιβάδα, το σθένος είναι πιθανόν ο πιο σημαντικός παράγοντας. Ωστόσο, και η σύσταση του στερεού και του κατιόντος μπορεί να επιδράσει σημαντικά.

Οι μηχανισμοί με τους οποίους προσροφούνται τόσο τα ανιόντα όσο και τα κατιόντα είναι η επιφανειακή συμπλοκοποίηση και η συσχέτιση στη στοιβάδα διάχυσης. Η επιφανειακή συμπλοκοποίηση στην εξωτερική στοιβάδα περιλαμβάνει τον προσανατολισμό του ανιόντος προς μία πρωτονιομένη υδροξυλομάδα ή ένα επιφανειακό κατιόν μετάλλου. Σε κάθε περίπτωση ένα μόριο νερού παρεμβάλλεται μεταξύ της θετικά φορτισμένης επιφάνειας και του ανιόντος (Sposito, 1989).

Η συμπλοκοποίηση των ανιόντων στην εσωτερική στοιβάδα ευνοείται εάν το pH είναι μικρότερο από το PZNPC. Τα ανιόντα  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  και, ως ένα βαθμό, τα  $\text{HS}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  και  $\text{CO}_3^{2-}$  θεωρείται ότι προσροφούνται στο στρώμα διάχυσης, σχηματίζοντας outer-sphere σύμπλοκα στην εξωτερική στοιβάδα. Το  $\text{COO}^-$ ,  $\text{B(OH)}_4^-$  και  $\text{PO}_4^{3-}$  θεωρείται ότι προσροφούνται με συμπλοκοποίηση στην εσωτερική στοιβάδα. Άμεση ένδειξη για τη δημιουργία συμπλόκων στην εσωτερική στοιβάδα είναι η δυσκολία που παρατηρείται για εκρόφηση ανιόντων, όπως η φωσφορική ρίζα, κατά την έκπλυση με ανιόντα, όπως το χλώριο, και σε τιμές pH μεγαλύτερες του PZNPC. Για αυτές τις τιμές του pH η προσρόφηση του χλωρίου μηδενίζεται (Sposito, 1989).

Προσπάθειες μοντελοποίησης της προσρόφησης του Cr(VI) σε ένυδρα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου υπέδειξαν τη δημιουργία συμπλόκων στην εξωτερική στοιβάδα (outer-sphere συμπλόκων). Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης της επιφανειακής συμπλοκοποίησης, μελέτες αντικατάστασης ανταγωνιστικών ιόντων έδειξαν ότι το χρώμιο συγκρατείται πολύ πιο ισχυρά από άλλα ιόντα, όπως το  $\text{Cl}^-$  και το  $\text{SO}_4^{2-}$ . Χρησιμοποιώντας XAFS (X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) ανάλυση, ο Fendorf (1995) διαπίστωσε ότι το Cr(VI) σχηματίζει σύμπλοκα στην εσωτερική στοιβάδα με το γκαιτίτη. Παρομοίως, μπορούμε να υποθέσουμε ότι σχηματίζει σύμπλοκα στην

εσωτερική στοιβάδα με τα οξείδια του αργιλίου. Η συγκράτηση του ιόντος του Cr(VI) στα υδροξείδια του σιδήρου και του αργιλίου και η μετέπειτα καθίζηση των υδροξειδίων αυτών, έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης του διαλυτού Cr(VI) και επομένως τη σημαντική μείωση της επικινδυνότητας του ως ρύπο. Θα πρέπει όμως να επισημανθεί πως εδάφη με μικρή περιεκτικότητα σε υδροξείδια του σιδήρου και του αργιλίου ίσως να έχουν πολύ μικρή προσροφητική ικανότητα (Fendorf, 1995).

Η επίδραση του pH στην προσρόφηση ιόντων είναι κυρίως αποτέλεσμα της μεταβολής του ουδέτερου πρωτονιακού φορτίου ( $\sigma_H$ ) στα σωματίδια του εδάφους. Αύξηση της τιμής του pH έχει ως συνέπεια τη μείωση του  $\sigma_H$  προς αρνητικές τιμές και επομένως αύξηση της ηλεκτροστατικής έλξης ανάμεσα στο έδαφος και στο κατιόν του μετάλλου. Αντίθετα, για τα ανιόντα, η μείωση του  $\sigma_H$  με την αύξηση του pH έχει ως αποτέλεσμα την απώθηση από το προσροφόν ανιόν των εδαφικών σωματιδίων, που γίνεται κυρίαρχη για τιμές του pH μεγαλύτερες του PZNC (Sposito, 1989).

Η επίδραση του pH και των συγκεντρώσεων των ανιόντων και κατιόντων σε ένα διάλυμα είναι δυνατό να μελετηθεί χρησιμοποιώντας μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Για το λόγο αυτό, τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση των διεργασιών της προσρόφησης στο γεωπεριβάλλον με μεταβαλλόμενες γεωχημικές συνθήκες.

## **2.5. Προσομοίωση προσρόφησης με χρήση μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης**

Μοντέλο είναι η απλοποιημένη αναπαράσταση της αλήθειας, στην οποία λαμβάνονται υπόψη τα χαρακτηριστικά εκείνα ενός συστήματος που θεωρούνται σημαντικά. Ένα χημικό μοντέλο, είναι το μοντέλο εκείνο που παρέχει την ακριβή περιγραφή ενός χημικού συστήματος και είναι ταυτόχρονα χημικά σωστό και όσο πιο απλό γίνεται. Τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης είναι χημικά μοντέλα που έχουν ως στόχο την περιγραφή των φαινομένων προσρόφησης χρησιμοποιώντας την προσέγγιση της αποκατάστασης ισορροπίας (Goldberg, 1992).

Κάθε μοντέλο βασίζεται σε παραδοχές σχετικά με τους μηχανισμούς προσρόφησης, εισάγει ορισμένες περιοριστικές εξισώσεις, οι οποίες εξυπηρετούν στη συσχέτιση των παραμέτρων του μοντέλου με μετρήσιμα χαρακτηριστικά, και παρέχει ελέγξιμες προβλέψεις σχετικά με την επιφανειακή περίσσεια. Ωστόσο, η συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με τις προβλέψεις του μοντέλου δεν αποδεικνύει ότι ένα μοντέλο αποτελεί σωστή περιγραφή της αλήθειας, π.χ. της διεργασίας της προσρόφησης. Είναι αποτέλεσμα της προσαρμογής των παραμέτρων του μοντέλου ώστε τα αποτελέσματα να συμφωνούν όσο το δυνατόν καλύτερα με τα πειραματικά δεδομένα. Για το λόγο αυτό η ακρίβεια ενός μοντέλου, π.χ. μοριακού μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης, μπορεί να εξακριβωθεί μόνο μέσω πειραμάτων που έχουν σχεδιαστεί για να επαληθεύουν άμεσα τους μηχανισμούς προσρόφησης στους οποίους το μοντέλο έχει βασιστεί (Goldberg, 1992).



### 2.5.1. Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης

Για την προσομοίωση των διεργασιών της προσρόφησης σε ένα γεωπεριβάλλον με μεταβαλλόμενες γεωχημικές συνθήκες προτιμάται η χρήση μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης, συγκριτικά με τη χρήση εμπειρικών μοντέλων. Ο κύριος λόγος είναι πως κατά τη χρήση ενός εμπειρικού μοντέλου, το οποίο αποτελεί μία απλοποιημένη προσέγγιση της προσρόφησης, αγνοείται η πιθανή επίδραση των μεταβαλλόμενων χημικών συνθηκών. Τα πλεονεκτήματα χρήσης ενός μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης είναι τα εξής (Goldberg *et al.*, 2007):

1. Επιτρέπει την πρόβλεψη της κινητικότητας του ρύπου, χωρίς να απαιτείται συνεχής προσαρμογή των τιμών των παραμέτρων του μοντέλου σε περίπτωση μεταβαλλόμενων συνθηκών στο χώρο και το χρόνο.
2. Απαιτεί σε ορισμένες περιπτώσεις λιγότερη παραμετροποίηση, σε σύγκριση με τις πολλές εμπειρικές παραμέτρους, που είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν σε ένα εμπειρικό μοντέλο για να περιγραφούν τυχόν φυσικές και χημικές ετερογένειες.

Τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης έχουν βασιστεί σε ορισμένες κοινές παραδοχές. Όλα τα μοντέλα στηρίζονται στη συνθήκη ισορροπίας τους επιφανειακού φορτίου, η οποία εκφράζεται με την παρακάτω ισότητα:

$$\sigma_D + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} = 0 \quad (8)$$

Η επιφανειακή λειτουργική ομάδα ορίζεται ως SOH, όπου S είναι ένα ιόν μετάλλου του ορυκτού συνδεδεμένο με μία δραστική υδροξυλομάδα. Σε κάθε μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης υπάρχει ένας διορθωτικός παράγοντας Coulomb, μέσω του οποίου λαμβάνεται υπόψη το επιφανειακό φορτίο κατά την επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Οι διορθωτικοί αυτοί παράγοντες λαμβάνουν τη μορφή όρων ηλεκτροστατικού δυναμικού  $e^{-F\Psi/RT}$ , όπου,  $\Psi$  είναι το επιφανειακό δυναμικό (V), F είναι η σταθερά Faraday ( $C\ mol^{-1}$ ), R είναι η μοριακή σταθερά των αερίων ( $J\ mol^{-1}K^{-1}$ ) και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία (K).

Προσδιορίσιμες παράμετροι για όλα τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης είναι:

- οι σταθερές ισορροπίας, K
- η πυκνότητα χωρητικότητας στοιβάδας, C
- η πυκνότητα των επιφανειακών ενεργών κέντρων

Η πυκνότητα των ενεργών κέντρων είναι μια σημαντική παράμετρος για τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Έχει αποδειχθεί ότι τα μοντέλα δεν παρουσιάζουν ευαισθησία στη μεταβολή της πυκνότητας των ενεργών κέντρων για εύρος τιμών από 3 έως 12 sites/nm<sup>2</sup>, για την προσρόφηση στο άμορφο ένυδρο οξείδιο του σιδηρού, και από 2 έως 20 sites/nm<sup>2</sup>, για την προσρόφηση στον γκαιτίτη, στα οξείδια του αλουμινίου και στο τιτάνιο (Hayes *et al.*, 1991). Πιο λεπτομερείς έρευνες έδειξαν σχετική ευαισθησία στην τιμή της πυκνότητας των ενεργών κέντρων, άρα και στην ικανότητα των μοντέλων να περιγράφουν την προσρόφηση, για τη φωσφορική ρίζα, το αρσενικό, το σελήνιο, το μόλυβδο και το πυρίτιο (Goldberg, 1992).

Τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τα two-pK και τα one-pK μοντέλα. Στα two-pK μοντέλα, τα ενεργά δραστικά κέντρα SOH υφίστανται τόσο πρωτονίωση (αντίδραση 9) όσο και διάσταση (αντίδραση 10):



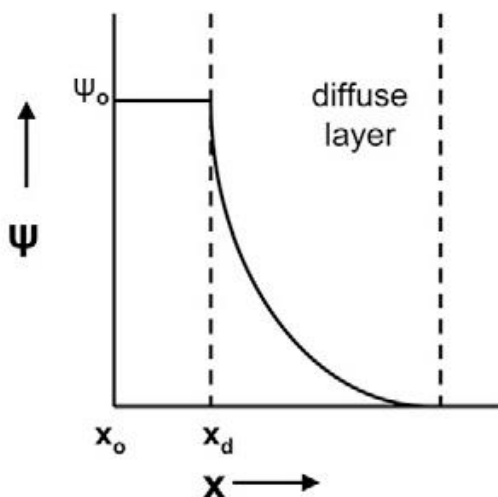
Στα one-pK μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης θεωρείται ότι ενεργά κέντρα υφίστανται μόνο πρωτονίωση.

Στη συνέχεια περιγράφονται τα κυριότερα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης, τα οποία είναι τα εξής:

- α) Diffuse Double Layer
- β) Constant Capacity Model
- γ) Triple Layer Model και
- δ) CD-Music Three Plane Model

### 2.5.1.1. Diffuse Double Layer Model (DLM)

Το μοντέλο της διπλοστοιβάδας διάχυσης (DLM) είναι το παλαιότερο μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Στο DLM θεωρείται ότι όλα τα δημιουργούμενα σύμπλοκα είναι σύμπλοκα στην εσωτερική στοιβάδα. Επιπλέον, θεωρείται ότι υπάρχει η στοιβάδα διάχυσης, στην οποία προσελκύονται ιόντα αντίθετου φορτίου από τη φορτισμένη επιφάνεια του στερεού, τα οποία όμως παραμένουν στη διαλυτή φάση. Στο Σχήμα 6 φαίνεται η κατανομή του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από τη φορτισμένη επιφάνεια, σύμφωνα με την θεώρηση του DLM (Goldberg *et al*, 2007).



Πηγή: Goldberg *et al* (2007)

**Σχήμα 6** Απεικόνιση της μεταβολής του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια του στερεού σύμφωνα με τη θεώρηση του DLM.

Για τη μαθηματική περιγραφή της θεωρίας της διπλοστοιβάδας διάχυσης για επίπεδες επιφάνειες (μονοδιάστατη θεώρηση) έγιναν οι παρακάτω παραδοχές:

1. Τα ιόντα στη διπλοστοιβάδα είναι σημειακά φορτία και δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών.
2. Το φορτίο στην επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο.
3. Η επιφάνεια του σωματιδίου του εδάφους θεωρείται πλάκα αρκετά μεγαλύτερη από το πάχος της διπλοστοιβάδας.
4. Η περατότητα του μέσου είναι ανεξάρτητη της θέσης του προσροφόντος ιόντος.

Η επίλυση της διαφορικής εξίσωσης της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας παρακείμενης σε επίπεδη επιφάνεια παρέχει τη βάση για τον υπολογισμό του ηλεκτρικού δυναμικού και της συγκέντρωσης των ιόντων, ως συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια. Η περίπτωση της μονής διπλοστοιβάδας δεν είναι αντιπροσωπευτική της πραγματικότητας, διότι τις περισσότερες φορές οι διπλοστοιβάδες παρακείμενων σωματιδίων αλληλεπικαλύπτονται (Mitchell, 1993).

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που θεωρητικά επηρεάζουν το πάχος της διπλοστοιβάδας διάχυσης, όπως η πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου, το επιφανειακό δυναμικό, η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, το σθένος του ιόντος, η διηλεκτρική σταθερά του μέσου και η θερμοκρασία. Με αύξηση της συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη μειώνεται το επιφανειακό δυναμικό, για την περίπτωση του σταθερού επιφανειακού φορτίου. Αυξάνεται επίσης, ο ρυθμός μείωσης του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης. Το σθένος του ιόντος που προσροφάται επηρεάζει τόσο το δυναμικό όσο και το πάχος της διπλοστοιβάδας διάχυσης. Με αύξηση του σθένους του ιόντος παρατηρείται μείωση του δυναμικού και του πάχους της στοιβάδας διάχυσης. Επακόλουθα, αύξηση του σθένους του ιόντος, σημαίνει μείωση του δυναμικού και των συγκεντρώσεων των ιόντων, μεταξύ δύο γειτονικών πλακιδίων, μειώνοντας έτσι την αλληλεπίδραση μεταξύ τους (Mitchell, 1993).

Στην πραγματικότητα, οι τιμές της συγκέντρωσης του προσροφημένου στη στοιβάδα διάχυσης ιόντος και του δυναμικού, συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια των σωματιδίων, εξαρτώνται από το επιφανειακό φορτίο του πλακιδίου της αργίλου και το επιφανειακό δυναμικό, που και αυτά εξαρτώνται από το είδος της αργίλου και τις συνθήκες του πορώδους του εδάφους.

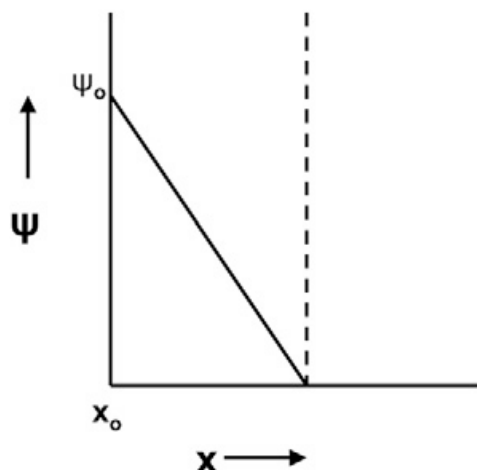
### 2.5.1.2. *Constant Capacitance Model (CCM)*

Το Constant Capacitance Model (CCM) στηρίζεται στις παρακάτω παραδοχές:

1. Όλα τα επιφανειακά σύμπλοκα είναι σύμπλοκα στην εσωτερική στοιβάδα και η προσρόφηση πραγματοποιείται μέσω ενός μηχανισμού ανταλλαγής υποκαταστατών.
2. Οι συντελεστές ενεργότητας των ειδών στο υδατικό διάλυμα καθορίζονται από την ιοντική ισχύ του μέσου και δε δημιουργούνται σύμπλοκα με τον ηλεκτρολύτη.
3. Η σχέση μεταξύ επιφανειακού φορτίου και επιφανειακού δυναμικού είναι γραμμική.

$$\sigma = (CSa/F)\Psi \quad (11)$$

όπου, C η πυκνότητα της χωρητικότητας ( $F/m^2$ ), S η ειδική επιφάνεια ( $m^2/g$ ), a η πυκνότητα του αιωρήματος ( $g/L$ ). Το  $\sigma$  εκφράζεται σε  $mol_e/L$  δηλαδή σε mole φορτίου ανά λίτρο. Στο Σχήμα 7 απεικονίζεται η γραμμική σχέση μεταξύ της μεταβολής του δυναμικού και της απόστασης από την επιφάνεια (Goldberg, 2007).



Πηγή: Goldberg *et al*, 2007

**Σχήμα 7** Απεικόνιση της μεταβολής του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια του στερεού σύμφωνα με τη θεωρία του CCM (Goldberg *et al*, 2007).

Οι υποθέσεις αυτές απλοποιούν σημαντικά την εξίσωση ισορροπίας του φορτίου:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{is} \quad (12)$$

Στην εξίσωση 12 λαμβάνεται υπόψη μόνο το φορτίο των πρωτονίων και το φορτίο των συμπλόκων στην εσωτερική στοιβάδα. Οι γενικές εξισώσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης για τα two-pK μοντέλα φαίνονται στον Πίνακα 1. Ως M ορίζεται το κατιόν μετάλλου σθένους  $m^+$  και ως L ορίζεται το ανιόν σθένους  $l^-$  (Goldberg *et al*, 2007).

**Πίνακας 1** Εξισώσεις αντιδράσεων επιφανειακής συμπλοκοποίησης στην εσωτερική στοιβάδα για τα two-pK μοντέλα

$SOH + M^{m+} \leftrightarrow SOM^{(m-1)} + H^+$	$K = \frac{[SOM^{(m-1)}][H^+]}{[SOH][M^{m+}]} \cdot \exp[(m-1)F\Psi/RT]$
$2SOH + M^{m+} \leftrightarrow (SO)_2M^{(m-2)} + 2H^+$	$K = \frac{[(SO)_2M^{(m-2)}][2H^+]}{[SOH]^2[M^{m+}]} \cdot \exp[(m-2)F\Psi/RT]$
$SOH + L^{l-} + H^+ \leftrightarrow SL^{(l-1)-} + OH^-$	$K = \frac{[SL^{(l-1)-}][OH^-]}{[SOH][L^{l-}][H^+]} \cdot \exp[-(l-1)F\Psi/RT]$
$2SOH + L^{l-} + H^+ \leftrightarrow S_2L^{(l-2)-} + 2OH^-$	$K = \frac{[S_2L^{(l-2)-}][OH^-]^2}{[SOH]^2[L^{l-}][H^+]} \cdot \exp[-(l-2)F\Psi/RT]$

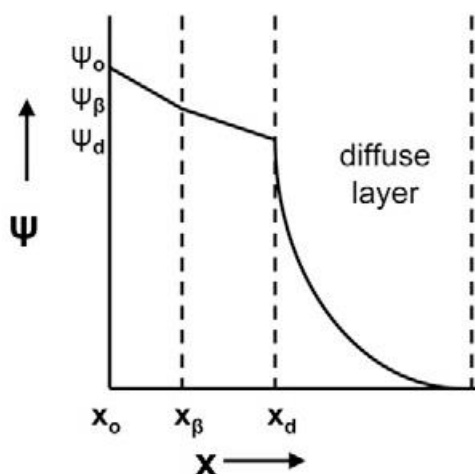
### 2.5.1.3. Triple Layer Model (TLM)

Το Triple Layer Model (TLM) στηρίζεται στις εξής παραδοχές:

1. Οι συντελεστές ενεργότητας των ειδών στο υδατικό διάλυμα καθορίζονται από την ιοντική ισχύ του μέσου και δε δημιουργούνται σύμπλοκα με τον ηλεκτρολύτη.
2. Οι υποθέσεις αυτές απλοποιούν σημαντικά την εξίσωση ισορροπίας του φορτίου.

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{os} + \sigma_{is} \quad (13)$$

Το μοντέλο θεωρεί ότι υπάρχουν τρία επίπεδα (planes) που χρησιμοποιούνται για να αναπαραστήσουν την επιφάνεια του στερεού. Τα ιόντα που καθορίζουν το δυναμικό στην επιφάνεια τοποθετούνται στο επίπεδο που ονομάζεται «o-plane». Τα σύμπλοκα στην εξωτερική στοιβάδα τοποθετούνται σε κάποια απόσταση από την επιφάνεια στο επίπεδο που ονομάζεται «β-plane». Η στοιβάδα διάχυσης ξεκινάει από το επίπεδο που ονομάζεται «d-plane» και εκτείνεται στο υδατικό διάλυμα. Στο Σχήμα 8 απεικονίζεται η κατανομή του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από τη φορτισμένη επιφάνεια, σύμφωνα με τη θεώρηση του TLM.



Πηγή: Goldberg *et al* (2007)

**Σχήμα 8** Απεικόνιση της μεταβολής του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια του στερεού σύμφωνα με τη θεώρηση του TLM (Goldberg *et al*, 2007).

Επιπλέον, από τις εξισώσεις του Πίνακα 2, που ισχύουν για όλα τα two-pK μοντέλα για συμπλοκοποίηση στην εσωτερική στοιβάδα, για το TLM ισχύουν και οι εξισώσεις του Πίνακα 6 για συμπλοκοποίηση στην εξωτερική στοιβάδα (Goldberg *et al.*, 2007).

**Πίνακας 2** Αντιδράσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης στην εξωτερική στοιβάδα για το Triple Layer Model

$\text{SOH} + \text{M}^{m+} \leftrightarrow \text{SO}^- \text{-M}^{m+} + \text{H}^+$	$K = \frac{[\text{SO}^- \text{-M}^{m+}][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{M}^{m+}]} * \exp[(m\psi_\beta - \psi_o)F/RT]$
$\text{SOH} + \text{M}^{m+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SO}^- \text{-MOH}^{(m-1)} + 2\text{H}^+$	$K = \frac{[\text{SO}^- \text{-MOH}^{(m-1)}][2\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{M}^{m+}]} * \exp\{(m-1)\psi_\beta - \psi_o\}F/RT]$
$\text{SOH} + \text{L}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SOH}_2^+ \text{-L}^-$	$K = \frac{[\text{SOH}_2^+ \text{-L}^-]}{[\text{SOH}][\text{L}^-][\text{H}^+]} * \exp[(\psi_o - \psi_\beta)F/RT]$
$\text{SOH} + \text{L}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{SOH}_2^+ \text{-HL}^{(1-1)-}$	$K = \frac{[\text{SOH}_2^+ \text{-HL}^{(1-1)-}]}{[\text{SOH}][\text{L}^-][\text{H}^+]^2} * \exp\{\psi_o - \psi_\beta(1-1)\}F/RT]$
$\text{SOH} + \text{C}^+ \leftrightarrow \text{SO}^- \text{-C}^+ + \text{H}^+$	$K = \frac{[\text{SO}^- \text{-C}^+][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{C}^+]} * \exp[(\psi_\beta - \psi_o)F/RT]$
$\text{SOH} + \text{H}^+ + \text{A}^- \leftrightarrow \text{SOH}_2^+ \text{-A}^-$	$K = \frac{[\text{SOH}_2^+ \text{-A}^-]}{[\text{SOH}][\text{H}^+][\text{A}^-]} * \exp[(\psi_o - \psi_\beta)F/RT]$
$\text{SOH} + \text{L}^- + \text{H}^+ + \text{C}^+ \leftrightarrow \text{SL}^{(1-1)-} + \text{H}_2\text{O}$	$K = \frac{[\text{SL}^{(1-1)-}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SOH}][\text{L}^-][\text{H}^+][\text{C}^+]} * \exp\{\psi_\beta - (1-1)\psi_o\}F\psi/RT]$

Το Triple Layer Model επιλέχθηκε για την προσομοίωση της προσρόφησης του Cr(VI) στην παρούσα εργασία. Οι λόγοι για τους οποίους έγινε η επιλογή του συγκεκριμένου μοντέλου είναι:

α) η χρήση του σε προηγούμενες μελέτες, που αφορούν την προσρόφηση του χρωμίου (έτσι η σύγκριση θα ήταν δυνατή)

β) η ύπαρξη μεγάλου αριθμού βιβλιογραφικών δεδομένων.

Συγκεκριμένα, συλλέχθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα για τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης στα δύο ορυκτά που προέκυψαν από τη μελέτη του εδαφικού δείγματος και τα οποία είναι πιθανό να προσροφούν Cr(VI), δηλαδή για τον γκαιτίτη και το φερυδρίτη. Πιο αναλυτικά, οι Rai *et al.* (1988), Villalobos *et al.* (2001) και Mesuere and Fish (1992) χρησιμοποίησαν το TLM για την προσομοίωση της προσρόφησης του Cr(VI) στον γκαιτίτη. Αντίστοιχα, οι Benjamin and Bloom (1981), Davies and Leckie (1980) και Zachara *et al.* (1987) χρησιμοποίησαν το TLM για να προσομοιώσουν την προσρόφηση του Cr(VI) στο φερυδρίτη.

Μεγάλος αριθμός βιβλιογραφικών δεδομένων είναι διαθέσιμος για τον προσδιορισμό των παραμέτρων του συγκεκριμένου μοντέλου. Η χωρητικότητα της εξωτερικής και εσωτερικής στοιβάδας, καθώς και η πυκνότητα των ενεργών κέντρων, επιλέχθηκαν με βάση βιβλιογραφικές πηγές. Η επιλογή της πυκνότητας των ενεργών κέντρων και της χωρητικότητας για την προσρόφηση στον γκαιτίτη βασίστηκε στη μελέτη του Rai *et al.* (1988) και Villalobos *et al.* (2001), ενώ αντίστοιχα η επιλογή των συγκεκριμένων τιμών για το φερυδρίτη έγινε από τη μελέτη των Zachara *et al.* (1987). Τα κριτήρια, με τα οποία έγινε η επιλογή των τιμών των παραμέτρων, ήταν κυρίως:

α) η καλύτερη δυνατή προσαρμογή των αποτελεσμάτων του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα

β) η συχνότητα με την οποία εμφανίζονται στη βιβλιογραφία.

#### 2.5.1.4. *Charge Distribution- Multisite Complexation Model (CD-Music)*

Νεότερη προσέγγιση από τα μοντέλα two-pK, είναι εκείνα τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης που θεωρούν ότι κάθε ενεργό κέντρο υφίσταται μόνο μία αντίδραση πρωτονίωσης (one-pK). Το CD-Music μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης βασίστηκε στην παραπάνω αρχή. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, υπάρχουν πολλά διαφορετικά είδη επιφανειακών κέντρων σε ένα στερεό, ανάλογα με την κρυσταλλική του δομή. Σε κάθε ενεργό κέντρο υπάρχουν μερικά φορτία που κυμαίνονται από -1 έως +1, ανάλογα με τον κορεσμό του επιφανειακού ατόμου του οξυγόνου, και από τις αποστάσεις των δεσμών μετάλλου-οξυγόνου μέσα στην κρυσταλλική δομή (Goldberg *et al*, 2007).

#### 2.5.2. *Μειονεκτήματα της θεωρίας της στοιβάδας διάχυσης για την περιγραφή της διεργασίας της προσρόφησης*

Η χρήση της θεωρίας της στοιβάδας διάχυσης, για την περιγραφή της διεργασίας της προσρόφησης παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα. Η παραδοχή, στην οποία στηρίζονται τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης, ότι δηλαδή τα ιόντα που προσροφούνται στην στοιβάδα διάχυσης είναι σημειακά φορτία, μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό υπερβολικά υψηλών συγκεντρώσεων, κοντά στην επιφάνεια του εδαφικού σωματιδίου. Το μέγεθος των ιόντων θέτει περιορισμούς ως προς τη μέγιστη συγκέντρωση, που είναι δυνατό να προσροφηθεί στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων (Mitchell, 1993).

Ακόμα, η παραδοχή της θεωρίας της στοιβάδας διάχυσης, στην οποία στηρίζονται τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης, η οποία θεωρεί ότι η προσρόφηση γίνεται σε μεμονωμένους και ανεξάρτητους κόκκους εδάφους, δεν είναι πάντα σωστή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση του μοντμοριλλονίτη, όπου δημιουργούνται συσσωματώματα που περιέχουν 4 ως 7 πλακίδια αργίλου (Mitchell, 1993).

Για την περιγραφή της διεργασίας της προσρόφησης, μέσω ενός μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης, απαραίτητη είναι η χρήση κατάλληλου λογισμικού. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Visual MINTEQ, το οποίο υποστηρίζει όλα τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης που προαναφέρθηκαν.

## 2.6. Λογισμικό Visual MINTEQ

Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό της γεωχημικής συμπεριφοράς του χρωμίου είναι το Visual MINTEQ version3.0. Το Visual MINTEQ είναι ένα λογισμικό προσομοίωσης γεωχημικών συνθηκών και διεργασιών σε φυσικά ύδατα. Σκοπός του λογισμικού είναι ο προσδιορισμός της μορφής των ανόργανων συστατικών ενός υδροφορέα σε κατάσταση ισορροπίας, καθώς και των συγκεντρώσεών τους. Υπάρχουν διάφοροι τύποι προβλημάτων που μπορούν να επιλυθούν με τη βοήθεια του Visual MINTEQ. Για παράδειγμα οι απλούστεροι αυτών είναι:

1. Ο υπολογισμός του pH ενός υδατικού διαλύματος με γνωστή τη συγκέντρωση των συστατικών του.
2. Ο προσδιορισμός των σχηματιζόμενων ενώσεων και των συγκεντρώσεων αυτών κατά την αποκατάσταση της ισορροπίας μιας αντίδρασης με δεδομένη την τιμή του pH.
3. Ο υπολογισμός της ποσότητας βάσης ή οξέος που θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε σε διάλυμα με συστατικά γνωστών συγκεντρώσεων για μεταβολή του pH από μια δεδομένη αρχική τιμή σε επίσης γνωστή τελική.
4. Ο προσδιορισμός της καμπύλης τιτλοδότησης με γνωστές συγκεντρώσεις των συστατικών ενός διαλύματος.

Με τη βοήθεια του Visual MINTEQ μπορούν επίσης να επιλυθούν πιο σύνθετα προβλήματα, όπου στις τελικές συγκεντρώσεις που προκύπτουν λαμβάνεται υπόψη η επίδραση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, καθώς και αντιδράσεων προσρόφησης.

Οι δύο σημαντικότερες διεργασίες που μπορούν να προσομοιωθούν από το Visual MINTEQ, και συνδέονται με τη μεταβολή της συγκέντρωσης του χρωμίου είναι:

α) οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

β) η προσρόφηση. Τα πιο κοινά προβλήματα οξειδοαναγωγής που αντιμετωπίζονται από το πρόγραμμα είναι:

1. Με γνωστές οξειδοαναγωγικές συνθήκες και συγκεντρώσεις συστατικών, προσδιορίζεται η μορφή των στοιχείων του κάθε οξειδοαναγωγικού ζεύγους.
2. Με γνωστές τις συγκεντρώσεις των οξειδοαναγωγικών καταστάσεων των στοιχείων του ζεύγους, προσδιορίζεται το Eh ή το pe.

Σε κάθε περίπτωση, με την εισαγωγή ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους, το πρόγραμμα εκτιμά την ύπαρξη οξειδωτικών συνθηκών με τιμή  $pe = 15 - pH$ .

Το Visual MINTEQ παρέχει επίσης τη δυνατότητα προσομοίωσης της διεργασίας της προσρόφησης με τη χρήση μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Για την προσομοίωση της διεργασίας, απαραίτητη είναι η παραμετροποίηση του λογισμικού όσον αφορά το στερεό, στο οποίο συντελείται η προσρόφηση. Για τον προσδιορισμό της διαθεσιμότητας επιφανειακών ενεργών κέντρων θα πρέπει να εισαχθούν:

1. Η συγκέντρωση του στερεού στο διάλυμα (g/L)
2. Η ειδική επιφάνεια του στερεού ( $m^2/g$ )
3. Η πυκνότητα των ενεργών κέντρων (#sites/ $nm^2$ )

Ανάλογα με το ορυκτό που εξετάζεται και το μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης που χρησιμοποιείται, εισάγεται στη συνέχεια η χωρητικότητα της εσωτερικής στοιβάδας συμπλοκοποίησης ( $F/m^2$ ), και η χωρητικότητα της εξωτερικής στοιβάδας συμπλοκοποίησης ( $F/m^2$ ). Θα πρέπει επίσης, να επιλεγεί και η κατάλληλη βάση δεδομένων που περιέχει τις αντιδράσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης και τις σταθερές ισορροπίας που αντιστοιχούν στο ορυκτό που έχει επιλεγεί. Το Visual MINTEQ διαθέτει έτοιμες βάσεις δεδομένων για συνήθη ορυκτά, όπως για παράδειγμα ο γκαιτίτης και τα οξείδια του μαγγανίου. Δίνεται



επίσης η επιλογή δημιουργίας βάσης δεδομένων από το χρήστη. Για τη δημιουργία μίας βάσης δεδομένων προσρόφησης στο Visual MINTEQ απαραίτητη είναι η εισαγωγή:

- α) της εκάστοτε αντίδρασης
- β) της σταθεράς ισορροπίας
- γ) του διορθωτικού παράγοντα Boltzmann.

Για την εσωτερική στοιβάδα, ο διορθωτικός παράγοντας Boltzmann ορίζεται ως  $P_o$ , για την εξωτερική στοιβάδα ως  $P_b$  και για το στρώμα διάχυσης ως  $P_d$ .

Το λογισμικό μπορεί να υπολογίσει για ένα υδατικό διάλυμα το pH, την ιοντική ισχύ, τη συγκέντρωση των ανιόντων και των κατιόντων στο διάλυμα και τις τιμές συγκεντρώσεων και ενεργοτήτων, για κάθε συστατικό που λαμβάνει μέρος στο πρόβλημα. Δίνεται επίσης, η επιλογή εμφάνισης της κατανομής των διαφόρων ειδών στο διάλυμα (View Species Distribution) (δηλαδή το ποσοστό κάθε συστατικού που βρίσκεται με μια συγκεκριμένη μορφή-είδος στο διάλυμα), του παράγοντα κορεσμού ενός συστατικού (Display Saturation Indices) και της κατανομής μάζας κάθε συστατικού στις διάφορες φάσεις (Equilibrated Mass Distribution), όπου παρατίθεται το ποσοστό του κάθε συστατικού που βρίσκεται σε διάλυση, έχει προσροφηθεί ή έχει καθιζάνει.

Για την περίπτωση πολύπλοκων προβλημάτων, όπου ένας ή περισσότεροι παράγοντες του προβλήματος μεταβάλλονται, όπως για παράδειγμα το pH ή η συγκέντρωση κάποιου συστατικού, μπορεί να υπολογιστεί η επίδραση που έχει η μεταβολή αυτή στα υπόλοιπα συστατικά του διαλύματος (Selected sweep results).

Εκτός από υδατικά συστατικά, το πρόγραμμα δίνει επίσης τη δυνατότητα εισαγωγής αερίων (gases) ή στερεών (finite solids) συστατικών στο διάλυμα. Ακόμα, λαμβάνοντας υπόψη τη διαλυτότητα και τη συγκέντρωση κορεσμού, υπάρχει η δυνατότητα να προσδιοριστούν τα στερεά που είναι δυνατό να σχηματίζονται στο διάλυμα και να καθιζάνουν.



### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

#### 3.1 Σκοπός πειραματικής διαδικασίας

Για τη μελέτη της γεωχημικής συμπεριφοράς του χρωμίου και την καλύτερη δυνατή πρόβλεψη των συγκεντρώσεών του στη περιοχή της Βεργίνας, απαραίτητος είναι ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών εκείνων του εδάφους τα οποία συνδέονται με τις διεργασίες που επηρεάζουν την κινητικότητα του χρωμίου. Για το σκοπό αυτό, στο πλαίσιο του προγράμματος Life+ CHARM πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία από γεωτρήσεις στην περιοχή της Βεργίνας και στη συνέχεια εκτελέστηκε σειρά πειραμάτων στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της σχολής Μεταλλείων Μεταλλουργών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύνθεσης και των χαρακτηριστικών του εδάφους της υπό μελέτη περιοχής. Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται συνοπτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

Σήμερα γνωρίζουμε ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως στο λεπτόκοκκο κλάσμα του εδάφους. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν δοκιμές προσδιορισμού της κοκκομετρικής διαβάθμισης του εδαφικού δείγματος. Με τη δοκιμή της κοκκομετρικής ανάλυσης με κόσκινα προσδιορίστηκε το ποσοστό του λεπτόκοκκου στο εδαφικό δείγμα. Η ανάλυση της κοκκομετρικής διαβάθμισης με τη μέθοδο Βουγιούκου (Bouyoukos, 1962) πραγματοποιήθηκε τόσο για το διαχωρισμό του λεπτόκοκκου κλάσματος σε άργιλο και ιλύ, όσο και για την επιβεβαίωση της αναλογίας μεταξύ λεπτόκοκκου κλάσματος και άμμου, που είχε προσδιοριστεί από την κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα. Με την ανάλυση κοκκομετρικής σύνθεσης με περίθλαση ακτινών Laser βρέθηκε η αναλογία μεταξύ αργίλου και ιλύος, στο κλάσμα του εδαφικού δείγματος, που έχει διάμετρο μικρότερη από 75 μm. Επιπρόσθετα, προσδιορίστηκαν τα όρια Atterberg, για να διαπιστωθεί η ύπαρξη επαρκούς ποσότητας αργιλικού υλικού και να γίνει κατάταξη κατά ASTM (American Society for Testing and Materials) του εδάφους της περιοχής.

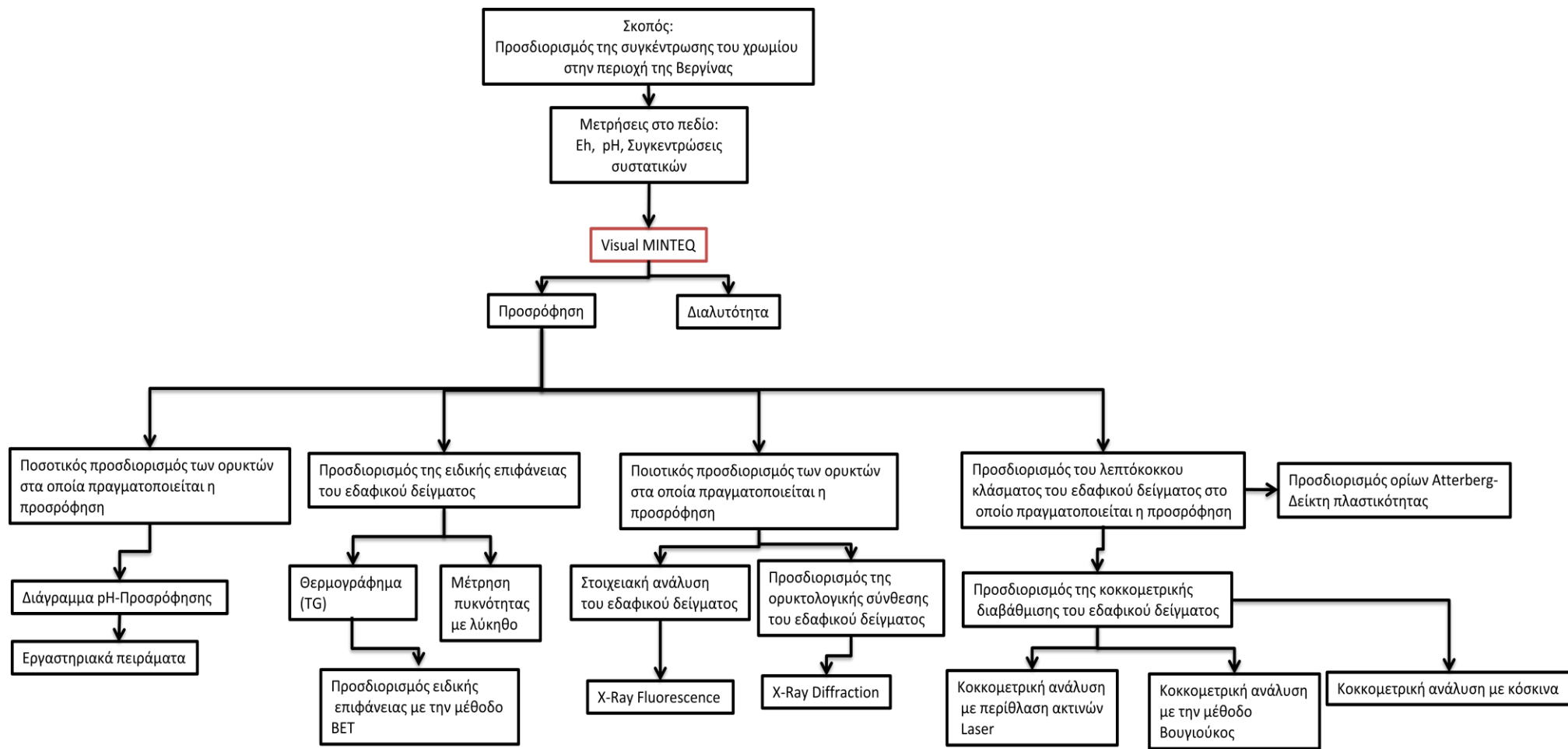
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ποιοτικός προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύνθεσης του εδαφικού δείγματος με περίθλαση ακτινών X (X-ray diffraction, XRD). Σκοπός αυτού ήταν ο εντοπισμός ορυκτών που είναι πιθανό να πραγματοποιηθεί προσρόφηση του Cr(VI) για τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν στο πεδίο. Ακολούθησε στοιχειακή ανάλυση με φθορισμό με ακτίνες X (X-ray fluorescence, XRF), τόσο για το συνολικό δείγμα όσο και για το λεπτόκοκκο κλάσμα.

Τα αποτελέσματα του ποιοτικού προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύνθεσης του εδαφικού δείγματος χρησιμοποιήθηκαν έπειτα για να προσδιοριστεί ποσοτικά το ποσοστό των προσροφόντων ορυκτών. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των προσροφόντων ορυκτών στα εδαφικά δείγματα διεξήχθησαν πειράματα προσρόφησης με σκοπό να προσδιοριστεί η καμπύλη pH-προσρόφησης για το υπέδαφος της περιοχής της Βεργίνας.

Ακόμη, πραγματοποιήθηκε δοκιμή μέτρησης της ειδικής επιφάνειας του εδαφικού δείγματος, σύμφωνα με τη μέθοδο των Brunauer, Emmett and Teller (BET). Για τις ανάγκες της συγκεκριμένης μέτρησης πραγματοποιήθηκε μέτρηση της πυκνότητας του δείγματος.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική ανάλυση προκειμένου να διαπιστωθεί αν οι υψηλές θερμοκρασίες, που απαιτούνται για την πραγματοποίηση της δοκιμής μέτρησης της ειδικής επιφάνειας, έχουν ως αποτέλεσμα την αλλοίωση του εδαφικού δείγματος.

Εκτός από τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών του εδάφους απαραίτητος είναι και ο προσδιορισμός των συστατικών του υπόγειου νερού της Βεργίνας τα οποία επηρεάζουν τις διεργασίες που καθορίζουν την μεταφορά του χρωμίου. Για τον σκοπό αυτό έγινε χημική ανάλυση του δείγματος υπόγειου νερού που λήφθηκε από την περιοχή της Βεργίνας και μετρήθηκε το Eh και το pH.



Σχήμα 9 Σχεδιάγραμμα πειραματικής διαδικασίας

## **3.2 Προσδιορισμός κοκκομετρικής διαβάθμισης δείγματος**

### *3.2.1 Προσδιορισμός κοκκομετρικής καμπύλης δείγματος*

Για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής διαβάθμισης πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα σύμφωνα με τις Τεχνικές προδιαγραφές ASTM C-136-34 και E 105-36 παρ.7. Στη συνέχεια περιγράφεται ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

#### ***Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε:***

1. Σειρά κόσκινων.
2. Γουδί, κονιοποιητής.
3. Ζυγαριά ακριβείας με ακρίβεια 0,01 gr.

#### ***Πειραματική διαδικασία:***

1. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές, επιλέχθηκε δείγμα εδάφους βάρους μεγαλύτερου από 500 g. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του τετραμερισμού, ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό. Ακολούθησε κονιοποίηση και ξήρανση του δείγματος. Στη συνέχεια ζυγίστηκε το ξηρό ψημένο δείγμα, το βάρους του οποίου προέκυψε ίσο με 648 g.
2. Το δείγμα διέρχεται από σειρά κόσκινων, ξεκινώντας από πάνω με το μεγαλύτερο της σειράς και τελειώνοντας προς τα κάτω με το μικρότερο. Η σειρά κοσκίνων που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.
3. Τοποθετήθηκε η σειρά των κόσκινων σε ένα ηλεκτρομαγνητικό δονητή (οριζόντιες και κατακόρυφες κινήσεις) για διάστημα 10 λεπτών.
4. Αφού αφαιρέθηκαν τα δείγματα από τη συσκευή, ζυγίστηκε το περιεχόμενο των κόσκινων για να προσδιοριστεί το συγκρατούμενο υλικό. Αθροίστηκαν τα βάρη και έγινε σύγκριση του τελικού με το αρχικό βάρος. Εντοπίστηκαν τυχόν απώλειες δείγματος.
5. Υπολογίστηκε το ποσοστό συγκρατούμενου σε κάθε κόσκινο, διαιρώντας το βάρος του συγκρατούμενου με το αρχικό συνολικό βάρος του δείγματος.
6. Υπολογίστηκε το ποσοστό του διερχόμενου ξεκινώντας από το 100% και αφαιρώντας σταδιακά το ποσοστό του συγκρατούμενου σε κάθε κόσκινο. Εν γένει, το ποσοστό του διερχομένου είναι η διαφορά του ποσοστού του συνολικά διερχόμενου μείον το ποσοστό του συγκρατούμενου.
7. Σε ημιλογαριθμικό χαρτί πραγματοποιήθηκε σχεδιασμός της κοκκομετρικής καμπύλης. Στον οριζόντιο (λογαριθμικό) άξονα τοποθετήθηκε το μέγεθος των κόκκων και στον κατακόρυφο το ποσοστό των διερχομένων.

**Πίνακας 3:** Ακολουθία κόσκινων για την κοκκομετρική δοκιμή

Τυπική ακολουθία	Διάμετρος Κόσκινου (mm)
	75
	6,3
4	4,75
10	2
20	0,85
40	0,425
100	0,150
200	0,075

### 3.2.2 Προσδιορισμός κοκκομετρικής διαβάθμισης λεπτόκοκκου κλάσματος με τη μέθοδο Βουγιούκου

Με τη μέθοδο Βουγιούκου προσδιορίζεται η κοκκομετρική διαβάθμιση του εδαφικού δείγματος για το κλάσμα που διέρχεται από το κόσκινο Νο10 (διάμετρος < 2mm).

#### **Γενικά**

Σκοπός της δοκιμής είναι ο προσδιορισμός του ποσοστού του λεπτόκοκκου μέρους του δείγματος που έχει:

1. Διάμετρο <2 μm (άργιλος)
2. Διάμετρο από 2 μm έως 63 μm (ιλύς)
3. Διάμετρο από 63 μm έως 2 mm (άμμος)

Η μέθοδος αποτελεί εφαρμογή του νόμου του Stoke's, σχετικά με την ταχύτητα καθίζησης σφαιρικών κόκκων:

$$v = \frac{\gamma_s - \gamma_w}{18\mu} D^2 \quad (14)$$

όπου,  $\gamma_s$  ειδικό βάρος του εδάφους,  $\gamma_w$  το ειδικό βάρος του νερού,  $D$  η διάμετρος του σφαιρικού κόκκου και  $\mu$  το ιξώδες του υγρού.

Τα μεγέθη που προσδιορίζονται από το νόμο του Stoke's δεν είναι πραγματικοί διάμετροι κόκκων αλλά ισοδύναμοι διάμετροι σφαιρικών σωματιδίων. Με καθίζηση με βαρύτητα γίνεται ο προσδιορισμός του μεγέθους των κόκκων για εύρος τιμών από 0,2 μm έως 0,2 mm. Το άνω όριο αναφέρεται στο μέγεθος κόκκων, όπου η ροή γύρω από τον κόκκο σταματάει να είναι στρωτή, ενώ το κάτω όριο αντιπροσωπεύει το μέγεθος κόκκου, όπου η κίνηση Brownian διατηρεί τους κόκκους σε αιώρηση επ' άπειρον (Mitchell, 1993).

#### **Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε:**

1. Ογκομετρικός κύλινδρος καθίζησης 1L
2. Ογκομετρικός σωλήνας χωρητικότητας 1L

3. Υδρόμετρο
4. Παράγοντας διασποράς  $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$
5. Μαγνητικός αναδευτήρας
6. Χρονόμετρο
7. Θερμόμετρο

### ***Πειραματική διαδικασία:***

Ζυγίζονται 50 g αποξηραμένου εδάφους και μεταφέρονται στο δοχείο του αναδευτήρα.

Προστίθενται 50 ml διαλύματος πολυφωσφορικού νατρίου  $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$  0.1 N και το δείγμα αναδεύεται για 5 λεπτά. Το σχηματιζόμενο αιώρημα μεταφέρεται στον κύλινδρο μηχανικής, ο οποίος συμπληρώνεται με νερό μέχρι την κατώτερη χαραγή. Πριν τη συμπλήρωση του κυλίνδρου με νερό, το υδρόμετρο βυθίζεται στο αιώρημα.

Στη συνέχεια αφαιρείται το υδρόμετρο και ανακινείται το αιώρημα ζωνρά με τον αναδευτήρα. Στο τέλος της ανακίνησης τίθεται σε λειτουργία το χρονόμετρο και μετά από 20 δευτερόλεπτα βυθίζεται και πάλι το υδρόμετρο στο αιώρημα. Μετά από 40 δευτερόλεπτα από το τέλος της ανακίνησης σημειώνεται η ένδειξη του υδρομέτρου και ακολουθεί η λήψη της θερμοκρασίας, η οποία επίσης σημειώνεται.

Το υδρόμετρο είναι βαθμονομημένο, έτσι ώστε σε κάθε στιγμή η ανάγνωση του να αντιπροσωπεύει την ποσότητα των στερεών τεμαχιδίων σε g /L αιωρήματος. Η ένδειξη του υδρομέτρου, μετά την παρέλευση των 40 δευτερολέπτων, με την κατάλληλη διόρθωση για τη θερμοκρασία, αντιπροσωπεύει τα γραμμάρια της ιλύος και της αργίλου στο αιώρημα, δεδομένου ότι στο χρόνο αυτό τα σωματίδια της άμμου έχουν καθιζάνει σε βάθος μεγαλύτερο από το βάθος της υδρομέτρησης.

Ανακινείται και πάλι ζωνρά το αιώρημα και στο τέλος της ανακίνησης τίθεται σε λειτουργία το χρονόμετρο. 20 δευτερόλεπτα πριν συμπληρωθούν 2 ώρες βυθίζεται το υδρόμετρο στο αιώρημα και ακριβώς μετά την συμπλήρωση των 2 ωρών από την έναρξη του χρόνου σημειώνεται η ένδειξη του. Τέλος, αφαιρείται το υδρόμετρο και θερμομετρείται ξανά το αιώρημα.

Μετά την πάροδο των 2 ωρών έχει κατακαθίσει η ιλύς, άρα η ένδειξη του υδρομέτρου με την κατάλληλη διόρθωση για τη θερμοκρασία θα αντιστοιχεί στα g της αργίλου που εξακολουθούν να υπάρχουν στο αιώρημα.

### ***Αποτελέσματα***

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

1. (Αργίλος + Ιλύς) σε g % =  $n(X_{\text{υδρ}1} + X_{\theta 1})$
2. Άργιλος σε g % =  $n(X_{\text{υδρ}2} + X_{\theta 2})$



3. Άμμος σε g % =  $100 - n(X_{\text{υδρ1}} + X_{\theta1})$
4. Ιλύς σε g % =  $100 - (\text{Αργίλος} + \text{Άμμος})$

όπου:

$X_{\text{υδρ1}}$  = η ένδειξη του υδρομέτρου μετά τα 40 δευτερόλεπτα = 19

$X_{\theta1}$  = η διόρθωση υδρομέτρου για τη θερμοκρασία = 0,56

$X_{\text{υδρ2}}$  = η ένδειξη του υδρομέτρου μετά 2 ώρες = 9

$X_{\theta2}$  = η διόρθωση υδρομέτρου για τη θερμοκρασία της δεύτερης υδρομέτρησης = 0,38

N = Συντελεστής με τιμή 2, εφόσον έχουν χρησιμοποιηθεί 50 g εδάφους.

### 3.2.3 Προσδιορισμός κοκκομετρικής διαβάθμισης με τη μέθοδο περίθλασης ακτινών Laser.

#### **Γενικά**

Η τεχνική της περίθλασης με λέιζερ βασίζεται στο ότι τα σωματίδια που διέρχονται από μια δέσμη λέιζερ θα σκεδάσουν το φως σε γωνία που έχει άμεση σχέση με το μέγεθός τους. Το εύρος μεγέθους, κατά τη διάρκεια της μέτρησης, είναι άμεσα συνδεδεμένο με το φάσμα της γωνίας σκέδασης, αλλά και με την ένταση της.

Με τη μέθοδο περίθλασης ακτινών Laser έγινε ο προσδιορισμός της κοκκομετρικής διαβάθμισης του λεπτόκοκκου κλάσματος, που διέρχεται από το κόσκινο No200 (διάμετρος < 75μm). Η τεχνική της περίθλασης με λέιζερ βασίζεται στην αρχή, βάση της οποίας, τα σωματίδια που διέρχονται από μια δέσμη λέιζερ θα σκεδάσουν το φως σε γωνία που έχει άμεση σχέση με το μέγεθος τους. Χρησιμοποιήθηκε όργανο περίθλασης ακτινών Laser, Mastersizer Microplus ver 2.19.

## 3.3 Προσδιορισμός ορίων Atterberg και δείκτη πλαστικότητας

Τα όρια υδαρότητας και πλαστικότητας έχουν προταθεί από τον A. Atterberg και περιγράφουν τη μετάπτωση του εδάφους από την υγρή στην πλαστική και στη συνέχεια στην ημιστερεή και στη στερεή κατάσταση, σύμφωνα με τα ποσοστά της περιεχόμενης υγρασίας. Καταδεικνύουν, δηλαδή, αν κάποιο έδαφος είναι ευαίσθητο στις μεταβολές της υγρασίας. Πραγματοποιήθηκε δοκιμή προσδιορισμού των ορίων υδαρότητας και πλαστικότητας στο εργαστήριο Εδαφομηχανικής της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, σύμφωνα με τις τεχνικές προδιαγραφές ASTM D4318-34 και E105-36 παρ.5,6.

### 3.3.1 Προσδιορισμός ορίου υδαρότητας

#### **Γενικά**

**Όριο υδαρότητας (LL ή w<sub>L</sub>):** Είναι η (%) τιμή της περιεχόμενης υγρασίας που χωρίζει την πλαστική από την υδαρή κατάσταση. Δηλαδή, για περιεχόμενη υγρασία πάνω από το όριο

υδαρότητας, το έδαφος συμπεριφέρεται περισσότερο ως ρευστή μάζα. Αμέσως κάτω από αυτό το όριο, το έδαφος συμπεριφέρεται ως εύπλαστο υλικό.

#### ***Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε:***

1. Συσκευή ορίου υδαρότητας (συσκευή Cassagrande), κατάλληλο εργαλείο για χάραξη.
2. Δοχεία (κάψες) για τη μέτρηση υγρασίας.
3. Γυάλινη πλάκα για τον προσδιορισμό του ορίου πλαστικότητας.
4. Εξοπλισμός για την ανάμιξη - ύγρανση των εδαφών (δοχείο πορσελάνης - σπάτουλα - ογκομετρικό δοχείου νερού).
5. Ζυγαριά ακριβείας, κατά προτίμηση δύο δεκαδικών ψηφίων.
6. Κόσκινο No40 και μικρό ταψάκι.

#### ***Πειραματική διαδικασία:***

Λαμβάνεται δείγμα βάρους 100 g περίπου από το κλάσμα του υλικού που διέρχεται από το κόσκινο No 40 (διαμέτρου < 0,42 mm).

Η συσκευή Cassagrande επιθεωρήθηκε για να διαπιστωθεί η καλή κατάσταση λειτουργίας, ότι δεν έχει επέλθει φθορά στον πείρο που συγκρατεί το κύπελλο, ότι είναι σφιγμένοι οι κοχλίες συνδέσεως του κυπέλλου και ότι δεν έχει χαραχθεί το κύπελλο λόγω μακρίας χρήσεως.

Το δείγμα εδάφους τοποθετήθηκε μέσα σε μια κάψα και προστέθηκε 15-20 cm<sup>3</sup> αποσταγμένου νερού. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάμιξη με τη σπαθίδα (σπάτουλα), μέχρις ότου κατανεμηθεί ομοιόμορφα το νερό στο δείγμα. Εάν χρειαστεί πραγματοποιείται προσθήκη νερού σε ποσότητα 1-3 cm<sup>3</sup>. Κατόπιν το δείγμα τοποθετείται σε υγραντήρα επί 30 λεπτά για ωρίμανση.

Έπειτα, μέρος της ομοιόμορφης πηχτής μάζας τοποθετείται στο κύπελλο της συσκευής, στο μέρος πάνω από το σημείο που ακουμπά το κύπελλο στη βάση της συσκευής. Απλώνεται το υλικό με τη βοήθεια της σπαθίδας (σπάτουλα) καταβάλλοντας προσπάθεια να μην εγκλειστούν φυσαλίδες στο δείγμα. Μετά την ισοπέδωση, το μεγαλύτερο βάθος του δείγματος θα πρέπει να είναι 1 cm. Το επιπλέον έδαφος απομακρύνεται. Το εντός του κυπέλλου έδαφος διαιρείται με μια σταθερή διαδρομή του οργάνου χαραξέως κατά μήκος της διαμέτρου που διέρχεται από το μέσο του στηρίγματος του κυπέλλου, έτσι ώστε να σχηματιστεί καθαρή και απότομη χαραγή κατάλληλων διαστάσεων.

Προς αποφυγή δημιουργίας σχισμών επί των πλευρών της χαραγής ή ολισθήσεως του εδάφους πραγματοποιούνται μέχρι 6 τέτοιοι χειρισμοί. Το βάθος της χαραγής αυξάνει με κάθε χειρισμό. Στο τέλος δε φαίνεται ο πυθμένας του κυπέλλου.

Με περιστροφή του τροφάλου με ταχύτητα δύο στροφών ανά δευτερόλεπτο, το κύπελλο με το παρασκεύασμα ανυψώνεται και πέφτει μέχρις ότου οι δύο πλευρές του δείγματος

ενωθούν στον πυθμένα της χαραγής και σε μήκος 12,7 χιλιοστά περίπου. Αναγράφεται ο αριθμός των χτύπων που χρειάστηκαν για να κλείσει η χαραγή.

Λαμβάνεται τμήμα εδάφους ίσο περίπου με το πλάτος της σπαθίδας εκτεινόμενο από άκρο σε άκρο του πλακούντος του εδάφους κάθετα προς τη χαραγή και περιλαμβάνοντας το μέρος της χαραγής που ενώθηκε το έδαφος. Τοποθετείται σε κατάλληλο γυάλινο υποδοχέα, ζυγίζεται και ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε κλίβανο θερμοκρασίας 110°C. Κατόπιν, ζυγίζεται πάλι. Καταγράφεται το ξηρό βάρος και το νερό που έχασε κατά τη ξήρανση.

Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται σε δύο τουλάχιστον επιπλέον τμήματα του δείγματος, στα οποία έχει προστεθεί αρκετό νερό, για να γίνει το δείγμα περισσότερο ρευστό. Σκοπός της διαδικασίας αυτής είναι η επίτευξη δειγμάτων τέτοιας συστάσεως, ώστε να γίνεται τουλάχιστον ένας προσδιορισμός σε κάθε μια από τις ακόλουθες 3 περιοχές χτύπων: 25-35, 20-30, 15-25.

Προσδιορίζεται η περιεχόμενη υγρασία στο δείγμα. Στη συνέχεια, επί λογαριθμικού διαγράμματος, σχηματίζεται η καμπύλη που παριστά τη σχέση μεταξύ περιεχόμενης υγρασίας και αντίστοιχου αριθμού κτύπων με τα ποσοστά υγρασίας, σαν τετμημένες στη γραμμική κλίμακα, και των αριθμών των κτύπων, σαν τεταγμένες στη λογαριθμική κλίμακα. Η καμπύλη ροής σχεδιάζεται ως ευθεία γραμμή όσον το δυνατόν πλησιέστερα προς τα αποτυπωθέντα σημεία. Το ποσοστό υγρασίας, που αντιστοιχεί στην καμπύλη ροής με την τεταγμένη των 25 χτύπων, λαμβάνεται σαν το όριο υδαρότητας. Το όριο υδαρότητας αναφέρεται σε ακέραιες μονάδες (στρογγυλοποιημένο στο πλησιέστερο ακέραιο αριθμό).

### 3.3.2 Προσδιορισμός ορίου πλαστικότητας

#### *Γενικά*

**Όριο πλαστικότητας (PL ή  $w_p$ ):** Είναι η (%) τιμή της περιεχόμενης υγρασίας που χωρίζει την πλαστική από ισχνή κατάσταση. Εάν δηλαδή, η περιεχόμενη υγρασία είναι μεταξύ του ορίου πλαστικότητας και του ορίου υδαρότητας, το έδαφος θα συμπεριφέρεται ως εύπλαστο υλικό. Κάτω από αυτό το όριο, το έδαφος, κορεσμένο ή μη, τείνει να είναι εύθρυπτο όταν επιχειρήσουμε να το πλάσουμε.

#### *Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε*

1. Κάψα από πορσελάνη διαμέτρου περίπου 120 mm.
2. Σπαθίδα ή σπάτουλα με λεπίδα μήκους περίπου 80 mm και πλάτους 20 mm.
3. Επιφάνεια για την κυλίνδρωση: Γυάλινη πλάκα συμριδωμένη ή κομμάτι ομαλού και αστίλβωτου χαρτιού για κυλίνδρωση του δείγματος.
4. Υποδοχείς. Κατάλληλοι υποδοχείς, ώστε να προσαρμόζονται ύαλοι ωρολογίου για την πρόληψη απώλειας υγρασίας κατά τη διάρκεια της ζυγίσεως.
5. Κλίβανος θερμοκρασίας 110°C.

6. Ζυγός ευαισθησίας 0,001 g.

### ***Πειραματική διαδικασία:***

Λαμβάνεται ποσότητα εδάφους περίπου 20 g από το κλάσμα που διέρχεται από το κόσκινο Νο 40 (διάμετρος < 0,42 mm).

Αφού ξηραθεί στον αέρα, το έδαφος τοποθετείται μέσα σε κάψα από πορσελάνη και αναμιγνύεται με αποσταγμένο νερό, μέχρις ότου η μάζα να καταστεί αρκετά πλαστική, ώστε να μορφώνεται εύκολα σε βόλο. Ως δείγμα δοκιμής, λαμβάνεται μέρος του βόλου αυτού βάρους 8 g περίπου.

Συμπιέζεται το δείγμα και μορφώνεται σε μάζα ελλειψοειδούς σχήματος. Η μάζα αυτή κυλινδρώνεται μεταξύ των δακτύλων σε κομμάτι χαρτιού που βρίσκεται πάνω σε ομαλή οριζόντια επιφάνεια. Ασκείται η ακριβώς απαιτούμενη πίεση, ώστε να κυλινδρωθεί σε ραβδίσκο ομοιόμορφης διαμέτρου σε όλο το μήκος του. Ο ρυθμός κυλινδρώσεως είναι μεταξύ 80-90 κινήσεων το λεπτό.

Όταν η διάμετρος του ραβδίσκου καταστεί 3 mm, θραύεται ξανά σε έξι ή οκτώ τεμάχια. Συμπιέζονται τα τεμάχια μαζί μεταξύ των αντιχείρων και των δακτύλων και των δύο χεριών για τη δημιουργία μίας ομοιόμορφης μάζας, χονδρικά ελλειψοειδούς σχήματος και επαναλαμβάνεται η κυλίνδρωση. Η εναλλαγή συνεχίζεται, με κυλίνδρωση σε ραβδίσκο διαμέτρου 3 mm, συλλογή (συνένωση), αναζύμωση και επανακυλίνδρωση, μέχρις ότου ο ραβδίσκος θρυμματιστεί με την απαιτούμενη για την κυλίνδρωση πίεση και το έδαφος δε μπορεί πλέον να κυλινδρωθεί σε ραβδίσκο. Ο θρυμματισμός μπορεί να επέλθει, όταν ο ραβδίσκος έχει διάμετρο μεγαλύτερη από 3 mm. Αυτό πρέπει να θεωρηθεί ικανοποιητικό σημείο περατώσεως, με τον όρο ότι το έδαφος κυλινδρώθηκε, στην προηγούμενη δοκιμή, σε ραβδίσκο διαμέτρου 3 mm.

Συγκεντρώνονται μαζί τα μέρη του θραύοντος εδάφους και τοποθετούνται μέσα σε κατάλληλο προζυγισμένο υποδοχέα. Ο υποδοχέας με το έδαφος ζυγίζεται και καταγράφεται το βάρος. Το έδαφος που είναι μέσα στον υποδοχέα, ξηραίνεται σε κλίβανο μέχρι σταθερού βάρους σε θερμοκρασία 110°C και ζυγίζεται. Το βάρος καταγράφεται και υπολογίζεται η απώλεια βάρους σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Η διαφορά βάρους αποτελεί το βάρος νερού που περιέχεται στους ραβδίσκους.

Ο προσδιορισμός του ορίου πλαστικότητας προκύπτει ως ο μέσος όρος 3 δοκιμών. Το όριο πλαστικότητας υπολογίζεται ως το ποσοστό επί τοις εκατό (%) του νερού κατά βάρος, που περιέχεται στους ραβδίσκους των 3 mm στον κλίβανο μέχρι σταθερού βάρους ως εξής:

*Όριο πλαστικότητας = ( Βάρος νερού / Βάρος εδάφους που ξηράθηκε στον κλίβανο ) x 100*

### ***3.3.3 Προσδιορισμός δείκτη πλαστικότητας***

Ο δείκτης πλαστικότητας εδάφους υπολογίζεται ως η διαφορά μεταξύ του ορίου υδαρότητας και του ορίου πλαστικότητας:

$$\text{Δείκτης πλαστικότητας} = \text{Όριο υδαρότητας} - \text{Όριο πλαστικότητας}$$

Το όριο πλαστικότητας και ο δείκτης πλαστικότητας αναφέρονται στρογγυλεμένοι στον πλησιέστερο ακέραιο αριθμό. Για υλικά με δείκτη πλαστικότητας μικρότερο του 10 εκφράζονται με ακρίβεια 0,1.

### **3.4 Ποιοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικής σύνθεσης εδαφικού δείγματος με XRD**

Προκειμένου να προσδιοριστεί ποιοτικά η ορυκτολογική σύνθεση του εδαφικού δείγματος πραγματοποιήθηκε δοκιμή περίθλασης ακτινών-X (X-Ray Diffraction). Για τη δοκιμή χρησιμοποιήθηκε συσκευή Brucker D8 Focus. Εξετάστηκε δείγμα με διάμετρο κόκκου μικρότερη από 0.5 mm.

#### ***Γενικά***

Όταν μία ακτίνα X προσκρούει σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να διεισδύσει σε βάθος μερικών εκατομμυρίων στοιβάδων, πριν απορροφηθεί. Σε κάθε ατομική διάταξη, ένα μικρό ποσοστό της ακτίνας απορροφάται από ξεχωριστά άτομα, τα οποία, στη συνέχεια ταλαντώνονται και εκπέμπουν ακτινοβολία, προς όλες τις κατευθύνσεις. Η ακτινοβολία σε ορισμένες διευθύνσεις βρίσκεται στην ίδια φάση, και αυτό απλοποιητικά μπορεί να μεταφραστεί ως κύμα που προέρχεται από την ανάκλαση της ακτίνας. Ο προσανατολισμός των παράλληλων ατομικών επιπέδων (σε σχέση με την αρχική ακτίνα), στα οποία η ακτινοβολία βρίσκεται σε φάση, εξαρτάται από το μήκος κύματος των ακτινών X και την απόσταση μεταξύ των διατάξεων. Ο νόμος αυτός αποτελεί τη βάση για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών δομών από την περίθλαση ακτινών X. Εφόσον δεν υπάρχουν δύο ορυκτά με ίδιες αποστάσεις μεταξύ των ατομικών επιπέδων τους και στις τρεις διαστάσεις, η γωνία στην οποία πραγματοποιείται η περίθλαση (που εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των επιπέδων) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση του ορυκτού.

#### ***Πειραματική Διαδικασία***

Πραγματοποιείται λειοτρίβηση του κλάσματος του εδαφικού δείγματος και στη συνέχεια το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό δειγματοφόρο. Το δείγμα τοποθετήθηκε στη συσκευή για 5 ώρες, για εύρος γωνιών από 3° έως 30°. Η ταυτοποίηση των ορυκτών έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού Crystallographica και της βάσης δεδομένων American Mineralogist Crystal Structure Database (<http://webmineral.com/>). Για κάθε ορυκτό υπάρχει ένα εύρος γωνιών, στις οποίες γίνεται περίθλαση των ακτινών X, με μεγαλύτερη ένταση (κορυφές). Ο προσδιορισμός του ορυκτού γίνεται με την ταυτοποίηση των κορυφών αυτών με τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα.

### **3.5 Στοιχειακή ανάλυση εδαφικού δείγματος με XRF**

#### *Γενικά*

Η μέθοδος της Φθορισμομετρίας Ακτινών Χ (X-ray fluorescence, XRF) στηρίζεται στην εκπομπή ακτινών Χ από το προς ανάλυση αντικείμενο (δείγμα). Για να συμβεί αυτό πρέπει το δείγμα να εξαναγκασθεί σε εκπομπή ακτινών Χ. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια λυχνίας ακτινών Χ ή (σπανιότερα) με τη χρήση ραδιενεργών πηγών. Η μέθοδος XRF μπορεί να εφαρμοσθεί για την απευθείας ανάλυση στερεών, υγρών και αερίων δειγμάτων. Η μέθοδος αυτή μπορεί να αναλύσει σχεδόν όλα τα χημικά στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από αυτόν του Αργιλίου και σε μερικές περιπτώσεις, το Νάτριο και το Μαγνήσιο (η ανάλυση ελαφρύτερων στοιχείων επιτυγχάνεται μόνο με πολύ εξειδικευμένες διατάξεις).

Για τη στοιχειακή και χημική ανάλυση του εδαφικού δείγματος πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος Life, Φθορισμομετρία Ακτινών Χ (XRF). Εξετάστηκε τόσο το συνολικό εδαφικό δείγμα όσο και το λεπτόκοκκο κλάσμα του (διαμέτρου < 0,5 mm).

### **3.6 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)**

Πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) με συσκευή Setsoft 2000. Σκοπός της δοκιμής ήταν να εξασφαλιστεί ότι δε θα υπάρξει αλλοίωση της δομής του ορυκτού σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 250 °C, στην οποία πραγματοποιείται δοκιμή προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας του δείγματος, με προσρόφηση αερίων, σύμφωνα με τη μέθοδο BET.

### **3.7 Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας εδαφικού δείγματος με τη μέθοδο BET**

#### *Γενικά*

Η μέθοδος BET αφορά την ποσότητα του προσροφόμενου αερίου που απαιτείται για να καλύψει τις εξωτερικές και προσβάσιμες πορώδεις επιφάνειες ενός στερεού, με ένα ολοκληρωμένο μονόστρωμα. Το προσροφόμενο αέριο συνδέεται με ασθενείς δεσμούς στην επιφάνεια του στερεού (δυνάμεις Van der Waals) και μπορεί να εκροφηθεί με αύξηση της πίεσης στην ίδια θερμοκρασία. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε είναι το άζωτο στη θερμοκρασία βρασμού του (77,3K). Η χωρητικότητα του μονοστρώματος μετράται από την ισόθερμη καμπύλη της προσρόφησης.

Για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκε δοκιμή προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας του δείγματος με προσρόφηση αερίων, σύμφωνα με τη μέθοδο BET. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή NOVA-1200 Ver. 5.01.

Για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο των Brunauer, Emmett and Teller (BET) απαραίτητος είναι ο εκ των προτέρων προσδιορισμός της πυκνότητας του εδαφικού δείγματος. Ο προσδιορισμός της πυκνότητας του εδαφικού δείγματος πραγματοποιήθηκε με δοκιμή με λήκυθο.

### ***Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε:***

1. Λήκυθος
2. Ζυγός ευαισθησίας 0,001g

### ***Πειραματική διαδικασία:***

Ζυγίζεται η λήκυθος και στη συνέχεια μηδενίζεται ο ζυγός. Η λήκυθος γεμίζεται με απιονισμένο νερό μέχρι το στόμιο του δοχείου και τοποθετείται το καπάκι μέχρι να υπερχειλίσει. Δίνεται ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μην υπάρχουν φυσαλίδες. Στη συνέχεια ζυγίζεται η λήκυθος με το νερό.

Τοποθετείται εδαφικό δείγμα 5 g στη λήκυθο και γεμίζεται πάλι με απιονισμένο νερό. Τοποθετείται το καπάκι, η περίσσεια του νερού υπερχειλίζει και μετράται το βάρος της ληκύθου με νερό και δείγμα. Η πυκνότητα του δείγματος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Πυκνότητα} = \frac{\text{Βάρος στερεού δείγματος}}{\text{Βάρος στερεού δείγματος} + \text{Βάρος ληκύθου με νερό} - \text{Βάρος ληκύθου με νερό και δείγμα}}$$

## **3.8 Προσδιορισμός προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου σε εδαφικό δείγμα από την περιοχή της Βεργίνας**

Πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων για τον προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας εδαφικού δείγματος που λήφθηκε από την περιοχή της Βεργίνας. Μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής του pH και της συγκέντρωσης του χρωμίου και του εδάφους στο ποσοστό της προσρόφησης.

### ***Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε***

1. Ζυγός ακριβείας 0,001g
2. Κωνικές φιάλες όγκου 250 ml
3. Ποτήρια ζέσεως όγκου 250 ml
4. Ογκομετρικές φιάλες των 10 ml
5. Φασματογράφος UV-Vis και κυψέλες όγκου 1 ml
6. Βαθμονομημένο pH-μετρο

### ***Αντιδραστήρια***

1. Εδαφικό δείγμα με κοκκομετρία <0,5 mm
2. Διάλυμα  $K_2Cr_2O_7$  100 ppb
3. Διάλυμα NaCl 0,01M

4. Διάλυμα οξέος HCl 0,01M
5. Διάλυμα βάσεως NaOH 0,01M
6. Διάλυμα οξέος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M
7. Διάλυμα NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 4M
8. Διάλυμα 1,5-diphenylcarbazine

#### ***Πειραματική διαδικασία:***

1. Επιλέχθηκε δείγμα κοκκομετρίας < 0,5 mm.
2. Πραγματοποιήθηκε αποστείρωση του εδαφικού δείγματος και των κωνικών φιαλών στους 120°C για 20 min. Σκοπός της αποστείρωσης είναι η απομάκρυνση τυχόν μικροοργανισμών που μπορεί να ανάγουν το Cr(VI). Στη συνέχεια έγινε ξήρανση του εδαφικού δείγματος (air drying).
3. Σε 100 ml διαλύματος ηλεκτρολύτη NaCl συγκέντρωσης 0,01M προστέθηκε εδαφικό δείγμα συγκέντρωσης 20 g/L. Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολύτης που διίσταται σε μονοσθενή ιόντα για να επηρεαστεί όσο το δυνατό λιγότερο η προσρόφηση.
4. Στη συνέχεια προστίθενται 2,1 mL Cr(VI) με τη μορφή διαλύματος K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> αρχικής συγκέντρωσης 100 ppb. Για κάθε τιμή του pH που μελετήθηκε, έγιναν δύο επαναλήψεις για τη μέτρηση της προσρόφησης του χρωμίου. Επομένως, για κάθε σειρά πειραμάτων δημιουργήθηκαν δύο δείγματα, τα οποία περιείχαν έδαφος, και από τα οποία προσδιορίστηκε το ποσοστό της προσρόφησης. Δημιουργήθηκε ένα ακόμα δείγμα, το οποίο περιείχε μόνο ηλεκτρολύτη και εξασθενές χρώμιο, με σκοπό να διαπιστωθεί το σφάλμα μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου, που τοποθετήθηκε στο διάλυμα, και της συγκέντρωσης που τελικά μετράται από το όργανο.
5. Το pH ρυθμίστηκε στην επιθυμητή τιμή με προσθήκη διαλύματος οξέως/βάσεως συγγενές προς τον ηλεκτρολύτη HCl/NaOH.
6. Πραγματοποιήθηκε ανάδευση των διαλυμάτων σε επωαστήρα για 24 h με 200 rpm και θερμοκρασία 25°C. Ακολούθησε διήθηση του διαλύματος.
7. Σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml προστέθηκαν 7,5 ml διηθήματος, 1 ml διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 ml NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 200 μL διαλύματος 1,5-diphenylcarbazine και συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό έως τη χαραγή.
8. Πραγματοποιήθηκε μέτρηση της προσρόφησης του χρωμίου στο εδαφικό δείγμα με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου Perkin Elmer 2100 στα 540 nm.

### **3.9 Χημική ανάλυση δειγμάτων υπόγειου νερού από την περιοχή της Βεργίνας**

Χημική ανάλυση των δειγμάτων υπόγειου νερού πραγματοποιήθηκε τόσο στο πεδίο όσο και στο Εργαστήριο της σχολής Μεταλλειολόγων Μηχανικών, στο πλαίσιο του προγράμματος Life+ CHARM. Για τον προσδιορισμό των Al, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Si και Sr χρησιμοποιήθηκε Φασματόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (PERKIN



ELMER 2100), ενώ για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se και Zn χρησιμοποιήθηκε Επαγωγικά Συζευγμένος Φασματογράφος Μάζας Πλάσματος (ICP-MS), σύμφωνα με το πρότυπο European method EN ISO 17294.02. Ο προσδιορισμός του Cr(VI) πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας τη μέθοδο με diphenylcarbazide (US EPA method 7196A).



## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1 Πειραματικά αποτελέσματα

#### 4.1.1 Χαρακτηρισμός εδαφικού δείγματος με βάση την κοκκομετρία

##### 4.1.1.1 Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα

Για την κοκκομετρική ανάλυση του εδάφους στην περιοχή της Βεργίνας χρησιμοποιήθηκε αρχική ποσότητα δείγματος βάρους, μετά την ξήρανση ίσο με 648,45 g, και τελική ποσότητα συνολικού βάρους 647,86 g (απώλειες 1,10%). Στο Πίνακα 4 παρουσιάζεται η ακολουθία των κόσκινων που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και το ποσοστό διερχόμενου και συγκρατούμενου σε καθένα από αυτά.

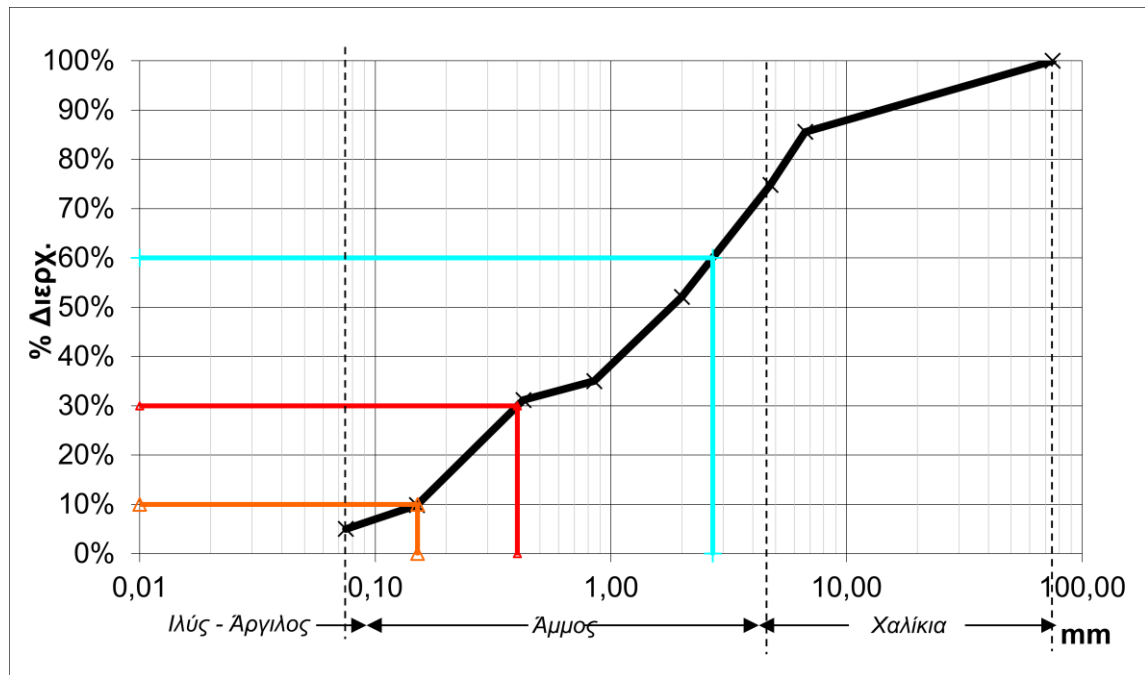
**Πίνακας 4** Κοκκομετρική ανάλυση εδάφους Βεργίνας

Φίλτρα	Διάμετρος (mm)	Βάρος Συγκρατούμενου (g)	Κατακρατούμενο %	Διερχόμενο %
	75,000	0,00	0,00%	100,00%
	6,680	93,53	14,44%	85,56%
No4	4,750	69,72	10,76%	74,80%
No10	2,000	147,17	22,72%	52,09%
No20	0,850	110,66	17,08%	35,00%
No40	0,425	24,80	3,83%	31,18%
No100	0,150	138,24	21,34%	9,84%
No200	0,075	31,31	4,83%	5,01%
Πιάτο		32,43	5,01%	

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψαν τα παρακάτω:

- 1) Ποσοστό χαλικιών (διάμετρος από 75 mm έως 4,75 mm) 25,20%
- 2) Ποσοστό άμμου (διάμετρος από 4,75 mm έως 0,075 mm) 69,80%
- 3) Ποσοστό αργίλου (διάμετρος < 0,075 mm) 5,01%

Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται η κοκκομετρική καμπύλη του δείγματος



Σχήμα 10 Κοκκομετρική καμπύλη εδαφικού δείγματος Βεργίνας.

Από την κοκκομετρική καμπύλη προσδιορίστηκε το ενεργό μέγεθος  $D_{10}$ . Ως ενεργό μέγεθος των κόκκων ( $D_{10}$ ) ορίζεται, η μέγιστη διάμετρος από την οποία διέρχεται το 10% κατά βάρος των εδαφικών κόκκων και συνδέεται με την ευκολία που περνάει το νερό από το έδαφος. Προσδιορίστηκαν επίσης τα  $D_{30}$  και  $D_{60}$ , όπου ως  $D_{30}$  ορίζεται η μέγιστη διάμετρος, από την οποία διέρχεται το 30% κατά βάρος του δείγματος και  $D_{60}$  η μέγιστη διάμετρος, από την οποία διέρχεται το 60% κατά βάρος των εδαφικών κόκκων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5 Τιμές  $D_{10}$ ,  $D_{30}$  και  $D_{60}$

Ενεργό μέγεθος	Τιμή
$D_{10}$	0,151
$D_{30}$	0,401
$D_{60}$	2,703

Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο συντελεστής ομοιομορφίας και ο συντελεστής καμπυλότητας. Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά οι δύο αυτές παράμετροι.

1. Συντελεστής ομοιομορφίας. Είναι ο λόγος που λαμβάνεται από τη διαίρεση της μέγιστης διαμέτρου, από την οποία διέρχεται 60% κατά βάρος των εδαφικών κόκκων, προς το ενεργό μέγεθος και αποτελεί ένδειξη για το εύρος των κόκκων στο εδαφικό δείγμα. Δίνεται από την παρακάτω σχέση (Hazen):

$$C_u = D_{60}/D_{10}$$

Η τιμή του συντελεστή ομοιομορφίας που προέκυψε από την εξέταση του συγκεκριμένου εδαφικού δείγματος είναι  $C_u = 17,88$ .

2. Συντελεστής καμπυλότητας. Ο συντελεστής καμπυλότητας ( $C_c$ ) είναι ένα μέτρο του σχήματος της καμπύλης ανάμεσα στα χαρακτηριστικά μεγέθη  $D_{10}$ ,  $D_{30}$  και  $D_{60}$  και δίνεται από τη σχέση:

$$C_c = D_{30}^2 / (D_{10} D_{60})$$

Η τιμή του συντελεστή καμπυλότητας που προέκυψε από την εξέταση του συγκεκριμένου εδαφικού δείγματος είναι  $C_c = 0,39$

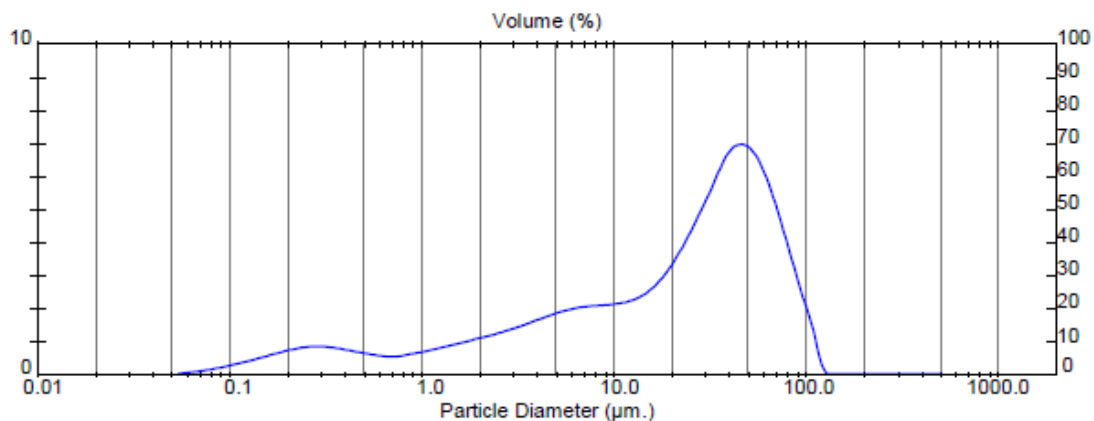
#### 4.1.1.2 Προσδιορισμός κοκκομετρικής διαβάθμισης λεπτόκοκκου κλάσματος με τη μέθοδο Βουγιούκος

Σκοπός της μεθόδου αυτής είναι η κοκκομετρική ανάλυση του δείγματος για κλάσματα με μέγιστη διάμετρο μικρότερη από 2 mm. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή είναι τα εξής:

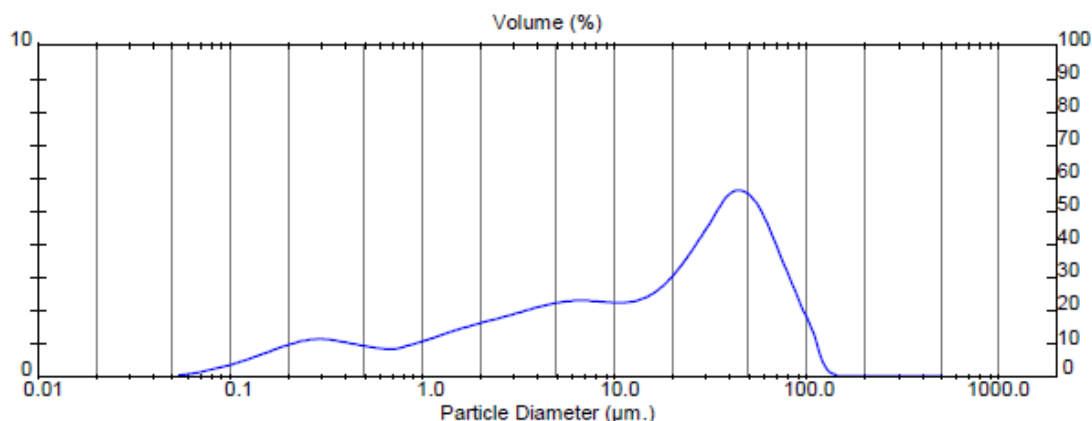
- 1) Λεπτόκοκκη άμμος (διαμέτρου από 2 mm έως 0,063 mm) 58,74%,
- 2) Ιλύς (διαμέτρου από 0,063 mm έως 0,002 mm) 27,74%
- 3) Άργιλος (διαμέτρου <0,002 mm) 13,52%,

#### 4.1.1.3 Ανάλυση κοκκομετρικής σύνθεσης με περίθλαση ακτινών Laser

Σκοπός της ανάλυσης με ακτίνες Laser είναι ο προσδιορισμός της κοκκομετρικής διαβάθμισης των λεπτότερων κλασμάτων του δείγματος που διέρχονται από το κόσκινο Νο 200 ( $D < 75 \mu\text{m}$ ). Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτινών Laser πραγματοποιήθηκε σε δύο δείγματα. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στα Σχήματα 11 και 12.



Σχήμα 11 Διάγραμμα ανάλυσης πρώτου εδαφικού δείγματος με περίθλαση ακτινών Laser



**Σχήμα 12** Διάγραμμα ανάλυσης δεύτερου εδαφικού δείγματος με περίθλαση ακτινών Laser

Για το πρώτο δείγμα το 96,57 % βρέθηκε μικρότερο από 75 μm. Από το ποσοστό αυτό:

- 1) το 81,17% είναι ιλύς (διαμέτρου από 0,075 mm έως 0,002 mm) και
- 2) το 15,4% είναι άργιλος (διαμέτρου < 0,002 mm)

Για το δεύτερο δείγμα το 96,81 % βρέθηκε μικρότερο από 75 μm. Από το ποσοστό αυτό:

- 1) το 74,97% είναι ιλύς (διαμέτρου από 0,075 mm έως 0,002mm) και
- 2) το 21,84% είναι άργιλος (διαμέτρου < 0,002mm)

Από τα παραπάνω διαπιστώνουμε ότι σε κάθε περίπτωση το ποσοστό της ιλύος είναι πολύ μεγαλύτερο από το ποσοστό της αργίλου.

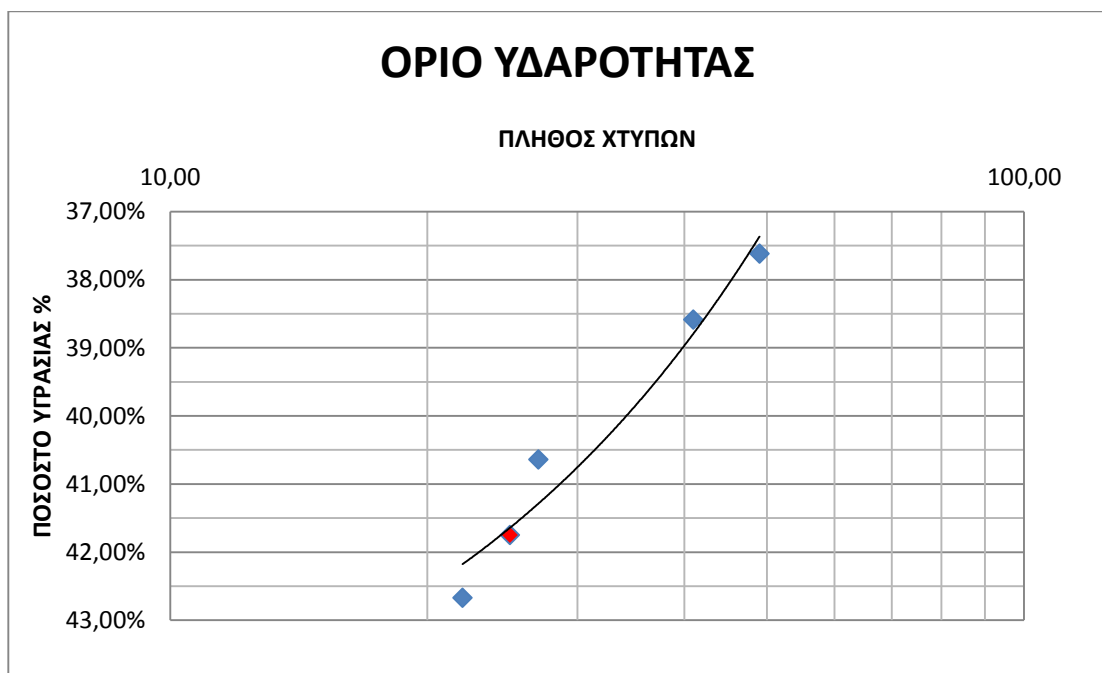
#### 4.1.2 Χαρακτηρισμός εδαφικού δείγματος με βάση τα όρια Atterberg

**Όριο υδαρότητας (LL ή  $w_L$ ):** Είναι η (%) τιμή της περιεχόμενης υγρασίας που χωρίζει την πλαστική από την υδαρή κατάσταση. Δηλαδή για περιεχόμενη υγρασία πάνω από το όριο υδαρότητας το έδαφος συμπεριφέρεται περισσότερο ως ρευστή μάζα (λάσπη). Αμέσως κάτω από αυτό το όριο, το έδαφος συμπεριφέρεται ως εύπλαστο υλικό. Από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εδαφομηχανικής του Τομέα Γεωτεχνικής της Σχολής Πολιτικών πρόεκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6 Προσδιορισμός ορίου υδαρότητας

ΟΡΙΟ ΥΔΑΡΟΤΗΤΑΣ					
ΠΛΗΘΟΣ ΚΤΥΠΩΝ	22,00	25,00	27,00	41,00	49,00
ΑΡ.ΥΠΟΔΟΧΕΩΣ	2,00	11,00	6,00	5,00	13,00
ΥΛΙΚΟ ΥΓΡΟΥ ΒΑΡΟΥΣ Α	35,07	31,72	31,84	28,67	27,40
ΥΛΙΚΟ ΞΗΡΟΥ ΒΑΡΟΥΣ Β	31,52	28,86	29,17	26,98	25,41
ΑΠΟΒΑΡΟ C	23,20	22,01	22,60	22,60	20,12
A-B	3,55	2,86	2,67	1,69	1,99
B-C	8,32	6,85	6,57	4,38	5,29
$W=(A-B)/(B-C)*100\%$	42,67%	41,75%	40,64%	38,58%	37,62%

Στο Σχήμα 13 απεικονίζεται η μεταβολή του αριθμού των χτύπων συναρτήσει της μεταβολής της σχετικής υγρασίας.



Σχήμα 13 Διάγραμμα δοκιμής εύρεσης ορίου υδαρότητας

Το όριο υδαρότητας προκύπτει  $LL = 41,75\%$

**Όριο πλαστικότητας (PL ή  $w_p$ ):** Είναι η (%) τιμή της περιεχόμενης υγρασίας που χωρίζει την πλαστική από ισχνή κατάσταση. Εάν δηλαδή, η περιεχόμενη υγρασία είναι μεταξύ του ορίου πλαστικότητας και του ορίου υδαρότητας, το έδαφος θα συμπεριφέρεται ως εύπλαστο υλικό. Κάτω από αυτό το όριο το έδαφος, κορεσμένο ή μη, τείνει να είναι εύθρυπτο όταν

επιχειρήσουμε να το πλάσουμε. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής που πραγματοποιήθηκε.

**Πίνακας 7** Αποτελέσματα δοκιμής πλαστικότητας

<b>ΟΡΙΟ ΠΛΑΣΤΙΜΟΤΗΤΑΣ</b>			
<b>ΑΡ.ΥΠΟΔΟΧΕΩΣ</b>	12	14	<b>ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ</b>
<b>ΥΛΙΚΟ ΥΓΡΟΥ ΒΑΡΟΥΣ Α</b>	31,91	34,84	
<b>ΥΛΙΚΟ ΞΗΡΟΥ ΒΑΡΟΥΣ Β</b>	30,40	32,58	
<b>ΑΠΟΒΑΡΟ C</b>	23,12	21,85	
<b>A-B</b>	1,51	2,26	
<b>B-C</b>	7,28	10,73	
<b><math>W=(A-B)/(B-C)*100\%</math></b>	20,74%	21,06%	20,90%

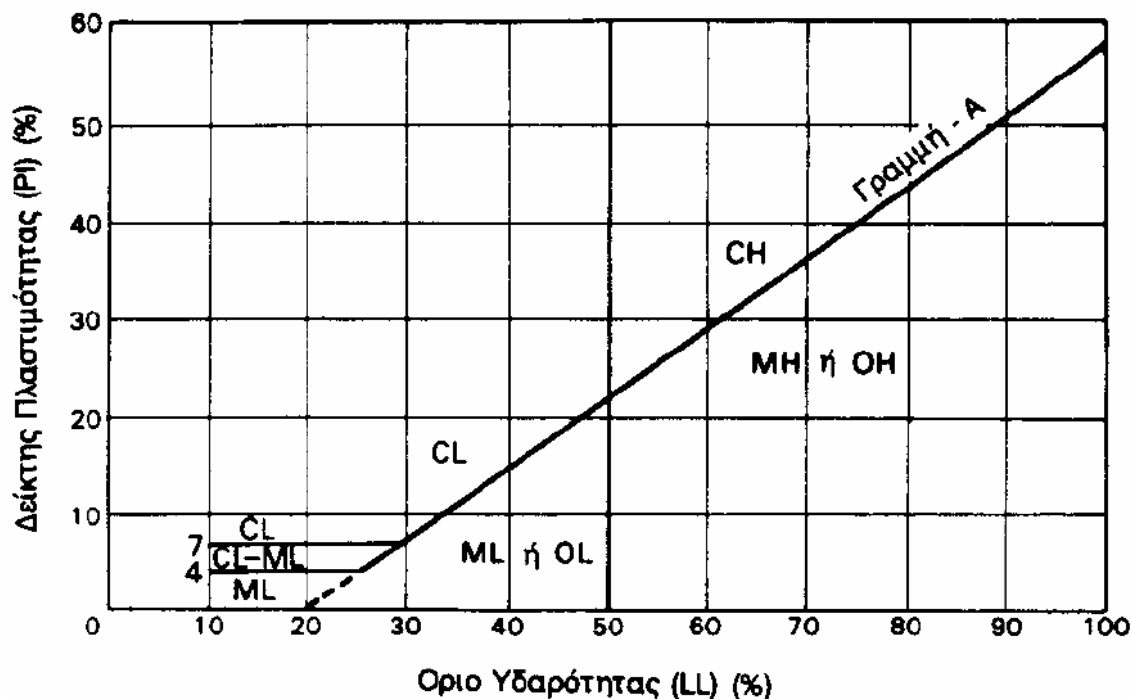
Το όριο πλαστικότητας PL υπολογίστηκε σε 20,90%.

**Δείκτης πλαστικότητας (PI):** Είναι το εύρος της περιεχόμενης υγρασίας, στο οποίο το έδαφος είναι πλαστικό. Όσο πιο λεπτομερές είναι το υλικό, τόσο μεγαλύτερος είναι ο δείκτης πλαστικότητας. Μεγάλη τιμή του δείκτη πλαστικότητας δείχνει μεγάλο εύρος για την περιεχόμενη υγρασία, διατηρώντας το έδαφος σε πλαστική κατάσταση. Ο δείκτης πλαστικότητας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$PI = LL - PL$$

Ο δείκτης πλαστικότητας υπολογίστηκε 20,85. Από την τιμή του δείκτη πλαστικότητας, προκύπτει ότι το έδαφος παρουσιάζει μία μετρίως πλαστική συμπεριφορά. Το γεγονός ότι το έδαφος είναι πλάσιμο, υποδεικνύει την ύπαρξη επαρκούς ποσότητας αργιλικού υλικού στο δείγμα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δοκιμών εύρεσης των ορίων Atterberg, μπορεί να γίνει ταξινόμηση του εδάφους με βάση το χάρτη Casagrande (Σχήμα 14).





Σχήμα 14 Χάρτης Casagrande

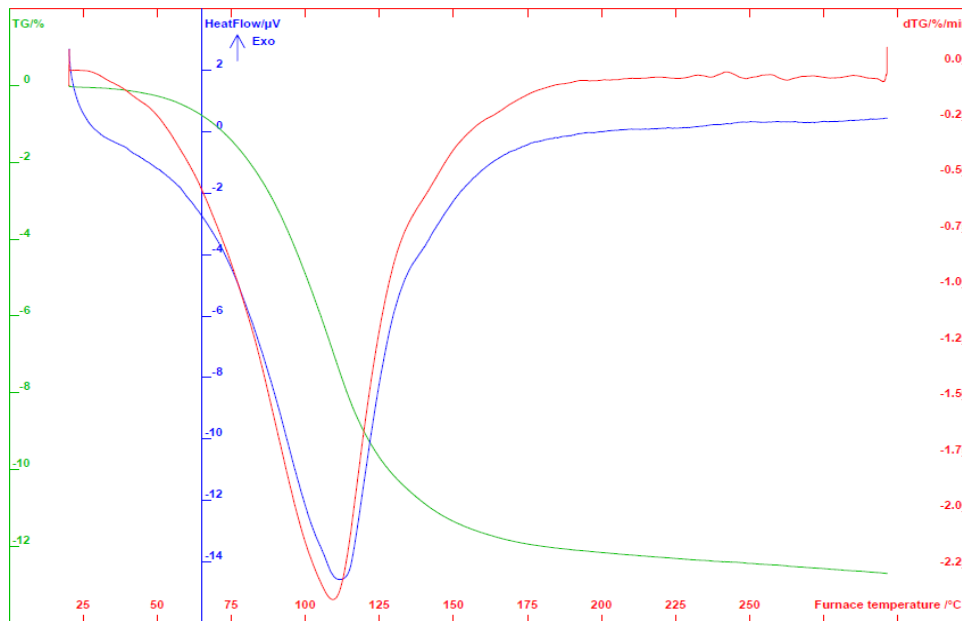
Σύμφωνα με το χάρτη Casagrande (Σχήμα 14), το εδαφικό δείγμα είναι Ισχνή Άργιλος (CL). Επίσης πραγματοποιήθηκε ταξινόμηση του εδαφικού δείγματος κατά ASTM. Τα κριτήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την κατάταξη ήταν:

- 1) Συγκρατούμενο από το κόσκινο No200 ( $D = 0,047 \text{ mm}$ ) μεγαλύτερο από 50%
- 2) Ποσοστό άμμου μεγαλύτερο από ποσοστό χαλικιών
- 3) Ποσοστό διερχομένου No200 ( $D = 0,047 \text{ mm}$ ) 5% με 10%
- 4) Συντελεστής καμπυλότητας  $C_c$  μικρότερος από 1
- 5) Ποσοστό χαλικιών μεγαλύτερο του 15%

Από τον πίνακα ταξινόμησης κατά ASTM (βλ. Παράρτημα) προκύπτει ότι το υπό μελέτη έδαφος ανήκει στην κατηγορία: άμμος κακής διαβάθμισης με άργιλο και χαλίκια και συμβολίζεται ως SP-SC.

#### 4.1.3 Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας εδαφικού δείγματος

Η ειδική επιφάνεια του εδαφικού δείγματος προσδιορίστηκε με τη μέθοδο BET, με προσρόφηση αζώτου στο σημείο βρασμού του ( $77,3 \text{ K}$ ). Για να εξακριβωθεί ότι δε θα αλλοιωθούν τα χαρακτηριστικά του δείγματος από τις υψηλές θερμοκρασίες της δοκιμής, πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική ανάλυση (Σχήμα 15). Παρατηρήθηκε μείωση του βάρους του εδαφικού δείγματος κατά 12% κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας από του  $50$  στους  $150^\circ\text{C}$ , η οποία πιθανότατα οφείλεται στην απομάκρυνση της υπάρχουσας υγρασίας και του κρυσταλλικού νερού από το εδαφικό δείγμα.



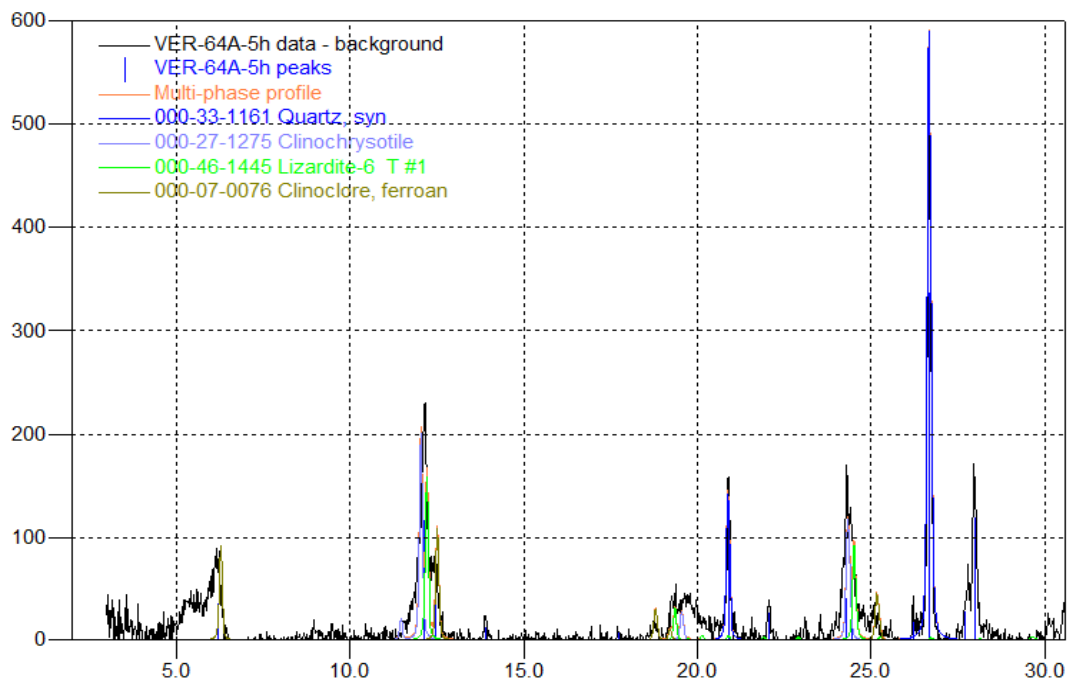
**Σχήμα 15** Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης εδαφικού δείγματος

Κατά τη μέτρηση της πυκνότητας του εδαφικού δείγματος με λήκυθο προέκυψε τιμή πυκνότητας ίση με 2,3 g/ml. Η ειδική επιφάνεια του δείγματος μετρήθηκε ίση με 55,95 m<sup>2</sup>/g.

#### 4.1.4 Προσδιορισμός ορυκτολογικής σύνθεσης εδαφικού δείγματος με XRD

Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε σε δείγμα με μέγεθος κόκκων μικρότερο από 0.5 mm. Για την ταυτοποίηση των ορυκτών χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Crystallographica. Τα αποτελέσματα της δοκιμής παρουσιάζονται στο Σχήμα 16. Τα ορυκτά που προέκυψε ότι υπάρχουν στο εδαφικό δείγμα, από τα αποτελέσματα της δοκιμής είναι: χαλαζίας (SiO<sub>2</sub>), χρυσοτίλης (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), λιζαρδίτης (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) και κλινόχλωρο (Mg,Fe<sup>2+</sup>)<sub>5</sub>Al(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>. Τα ορυκτά χρυσοτίλης, λιζαρδίτης και κλινόχλωρο ανήκουν στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών. Ο χρυσοτίλης και ο λιζαρδίτης ανήκουν επίσης??? στην κατηγορία του σερπεντίνης.

Βάση της υπάρχουσας βιβλιογραφίας, διαπιστώθηκε τα ορυκτά που προέκυψαν από τη δοκιμή, δεν έχουν προσροφητική ικανότητα. Με τη δοκιμή της περίθλασης ακτίνων X (XRD) είναι δυνατό να εντοπιστούν μόνο ορυκτά, τα οποία έχουν κρυσταλλική δομή. Επομένως, προσρόφηση δεν είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί στα ορυκτά με κρυσταλλική δομή. Υποθέτουμε λοιπόν ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται μόνο??? στα άμορφα ορυκτά.



Σχήμα 16 Διάγραμμα ανάλυσης εδαφικού δείγματος με XRD

#### 4.1.5 Προσδιορισμός σύστασης δείγματος με XRF

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF) στο συνολικό όγκο του εδαφικού δείγματος που συλλέχτηκε στο πεδίο και στο λεπτόκοκκο κλάσμα διαμέτρου μικρότερης από 0.5 mm.

**Πίνακας 8** Αποτελέσματα ανάλυσης XRF συνολικού και λεπτόκοκκου κλάσματος του εδαφικού δείγματος

	<b>VER-01</b>	<b>Διάμετρος κόκκου &lt;0.5 mm</b>
<b>(MgO) %</b>	27,12	20,43
<b>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) %</b>	3,9	5,70
<b>(SiO<sub>2</sub>) %</b>	48,24	47,44
<b>(K<sub>2</sub>O) %</b>	0,33	0,6774
<b>(PbO) %</b>	<0,001	0,00117
<b>(NiO) %</b>	<0,3	0,2486
<b>(CaO) %</b>	1,12	1,068
<b>(TiO<sub>2</sub>) %</b>	0,16	0,2733
<b>(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) %</b>	0,58	0,3441
<b>(MnO) %</b>	0,14	0,1693
<b>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) %</b>	8,55	10,61
<b>(CuO) %</b>	0,006	0,00517
<b>(ZnO) %</b>	0,008	0,00879
<b>(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) %</b>	<0,002	<0,00012
<b>(SrO) %</b>	0,002	0,00448
<b>(BaO) %</b>	0,0056	0,0063
<b>(CoO) %</b>	0,018	0,0203
<b>(Y) %</b>	0,001	0,00111

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 8 διαπιστώνουμε ότι το εδαφικό δείγμα έχει υψηλό ποσοστό οξειδίων σιδήρου (8,55%). Αντίθετα το ποσοστό των οξειδίων του αργιλίου είναι αρκετά μικρότερο (3,9%). Από τα αποτελέσματα της δοκιμής XRD προκύπτει ότι δεν υπάρχουν ορυκτά με κρυσταλλική δομή που να περιέχουν μόνο σίδηρο. Μπορούμε να υποθέσουμε λοιπόν ότι το αυξημένο ποσοστό των οξειδίων του σιδήρου, οφείλεται στην ύπαρξη άμορφων οξειδίων του σιδήρου. Προσροφητική ικανότητα εμφανίζουν δύο άμορφα οξείδια του σιδήρου: ο γκαιτίτης (Goethite) και ο φερυδρίτης (Ferrihydrite). Ο χημικός τύπος του γκαιτίτη είναι  $FeO(OH)$ , ενώ ο χημικός τύπος του φερυδρίτη είναι  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  (am). Υποθέτουμε, λοιπόν, ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται στα δύο αυτά ορυκτά.

#### *4.1.6 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης δείγματος υπόγειου νερού από την περιοχή της Βεργίνας*

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του υπόγειου νερού για την Βεργίνα (VER-N1) παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.

**Πίνακας 9** Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης δείγματος υπόγειου νερού από τη γεώτρηση VER-N1

	<b>VER-N1</b>
<b>X(HGRS87)</b>	357332
<b>Y(HGRS87)</b>	4484115
<b>pH</b>	8,06
<b>Αγωγιμότητα (μS/cm)</b>	798
<b>Σκληρότητα (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	497
<b>Σκληρότητα λόγω ανθρακικών αλάτων (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	386
<b>Μη-ανθρακική σκληρότητα (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	111,3
<b>Αλκαλικότητα (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	386
<b>Cl<sup>-</sup> (mg/L)</b>	16,99
<b>F<sup>-</sup> (mg/L)</b>	0,01
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/L)</b>	471
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg/L)</b>	23
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/L)</b>	40,08
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (mg/L)</b>	0,095
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (mg/L)</b>	0,14
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg/L)</b>	0,12
<b>Na<sup>+</sup> (mg/L)</b>	116
<b>K<sup>+</sup> (mg/L)</b>	2,5
<b>Ca<sup>2+</sup> (mg/L)</b>	26,0
<b>Mg<sup>2+</sup> (mg/L)</b>	105,0
<b>Al<sup>3+</sup> (mg/L)</b>	<1,3
<b>Zn<sup>2+</sup> (ppb)</b>	<61,9
<b>Mn<sup>2+</sup> (ppb)</b>	<9,8
<b>Fe (mg/L)</b>	<0,2
<b>Si (mg/L)</b>	14,4
<b>As (ppb)</b>	<6,1
<b>Cd (ppb)</b>	<0,2
<b>Co (ppb)</b>	<0,4
<b>Cr (ppb)</b>	91,08
<b>Cr<sup>6+</sup> (ppb)</b>	64,12
<b>Cu (ppb)</b>	30,47
<b>Ni (ppb)</b>	<3,8
<b>Pb (ppb)</b>	<10,4
<b>Se (ppb)</b>	<2,6

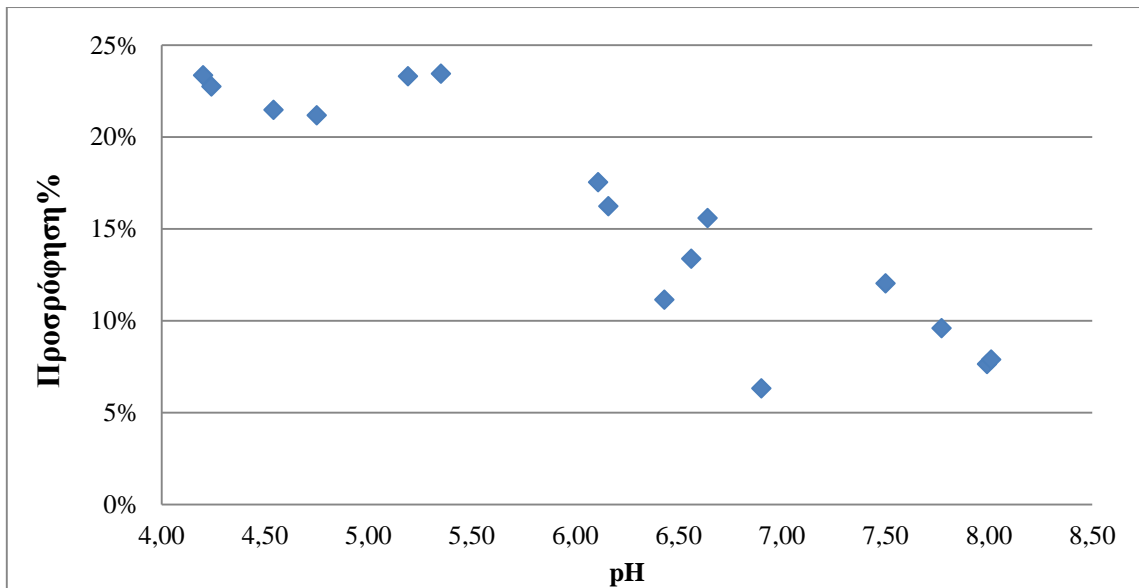
#### 4.1.7 Αποτελέσματα πειραμάτων προσδιορισμού προσρόφησης Cr(VI) στο εδαφικό δείγμα

Σκοπός της σειράς των πειραμάτων αυτών, που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας, ήταν ο προσδιορισμός της καμπύλης pH-προσρόφησης, που αντιστοιχεί στο υπέδαφος της περιοχής της Βεργίνας. Η καμπύλη pH-προσρόφησης που

προσδιορίστηκε, χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για τη βαθμονόμηση του μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης, προκειμένου να προσομοιωθεί η προσροφητική ικανότητα του εδάφους της Βεργίνας. Η γνώση των χαρακτηριστικών εκείνων του εδάφους που καθορίζουν την ικανότητα του να προσροφά το χρώμιο, καθιστά δυνατή την πρόβλεψη της συγκέντρωσης του ρύπου στα υπόγεια ύδατα της περιοχής. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 10 και στο Σχήμα 17.

**Πίνακας 10** Αποτελέσματα πειραμάτων προσδιορισμού της προσροφητικής ικανότητας του υπεδάφους της Βεργίνας

<b>pH</b>	<b>Ποσοστό προσρόφησης%</b>
4,20	23,36%
4,24	22,76%
4,54	21,48%
4,75	21,19%
5,19	23,32%
5,35	23,46%
6,11	17,55%
6,16	16,25%
6,43	11,16%
6,56	13,38%
6,64	15,60%
6,90	6,33%
7,5	12,04%
7,77	9,60%
7,99	7,65%
8,01	7,90%



**Σχήμα 17** Αποτελέσματα πειραμάτων προσδιορισμού της προσροφητικής ικανότητας του υπεδάφους της Βεργίνας

Στο Σχήμα 17 παρατηρούμε ότι το ποσοστό της προσρόφησης του χρωμίου μειώνεται με την αύξηση του pH. Η μεταβολή της προσρόφησης συναρτήσεως του pH οφείλεται στην μεταβολή του καθαρού φορτίου πρωτονίων στην επιφάνεια του εδάφους. Η μείωση του καθαρού φορτίου πρωτονίων με αύξηση του pH, έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία απωστικής δύναμης μεταξύ του εδάφους και του χρωμικού ιόντος. Για τιμές του pH μεγαλύτερες του PZNPC, η απωστική δύναμη μεταξύ του ιόντος που προσροφάται και του εδάφους γίνεται κυρίαρχη, με συνέπεια η προσρόφηση να μειώνεται.

Γίνεται επίσης αντιληπτό από το διάγραμμα του Σχήματος 17, ότι ακόμα και για χαμηλές τιμές του pH η προσρόφηση του χρωμίου δεν φτάνει ποτέ το 100%. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στη χαμηλή προσροφητική ικανότητα του εδαφικού δείγματος. Δηλαδή η συγκέντρωση των επιφανειακών ενεργών ομάδων στο διάλυμα, δεν είναι αρκετή ώστε να προσροφηθεί το σύνολο της συγκέντρωσης των χρωμικών ιόντων που υπάρχουν.

Θα πρέπει ακόμα να επισημανθεί ότι η προσρόφηση του χρωμίου είναι σχετικά υψηλή (10-15%) για υψηλές τιμές του pH. Το φαινόμενο είναι δυνατό να οφείλεται αφενός στο γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο εργαστήριο είναι πολύ μικρές, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το πιθανό σφάλμα, και αφετέρου στο γεγονός ότι ο προσροφητής, ο οποίος υπάρχει στο δείγμα, έχει υψηλό PZNPC.

## 4.2 Προσομοίωση γεωχημικής συμπεριφοράς του χρωμίου με χρήση του λογισμικού Visual MINTEQ

### 4.2.1 Προσδιορισμός ενώσεων που σχηματίζονται στα υπόγεια νερά της Βεργίνας

Χρησιμοποιώντας το λογισμικό Visual MINTEQ πραγματοποιήθηκε προσομοίωση της γεωχημικής συμπεριφοράς του χρωμίου στα υπόγεια νερά της περιοχής της Βεργίνας. Για τον

προσδιορισμό των ενώσεων που σχηματίζονται από την αντίδραση του χρωμίου με τα συστατικά, που υπάρχουν στο υδατικό διάλυμα, απαραίτητη είναι η γνώση των αντιδράσεων σχηματισμού και των αντίστοιχων σταθερών ισορροπίας. Για τον προσδιορισμό των αντιδράσεων σχηματισμού των ενώσεων του χρωμίου και των αντίστοιχων σταθερών ισορροπίας χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων NIST Standard Reference Database 46 (Smith *et al.*, 2003). Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται οι αντιδράσεις του χρωμίου με τα συστατικά, που προέκυψε ότι υπάρχουν στο υδατικό διάλυμα από την ανάλυση του δείγματος των υπόγειων νερών της Βεργίνας, και οι σταθερές ισορροπίας. Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται οι αντιδράσεις σχηματισμού των στερεών ενώσεων του χρωμίου για τα συστατικά του υπόγειου υδροφορέα της Βεργίνας.

**Πίνακας 11** Αντιδράσεις του χρωμίου με τα συστατικά που προέκυψαν από την ανάλυση του δείγματος των υπόγειων νερών της Βεργίνας

Αντιδράσεις	LogK
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq}) + \text{H}^+$	-6,35
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4^- + 2\text{H}^+$	-17,81
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	9,84
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{CrOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	6,27
$2\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	14,68
$3\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+} + 2\text{H}_2\text{O}$	18,77
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCrO}_4^-$	6,51
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$	6,31
$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	14,56
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{Na}^+ \rightarrow \text{NaCrO}_4^-$	0,69
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCrO}_4(\text{aq})$	2,77
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{K}^+ \rightarrow \text{KCrO}_4^-$	0,57
$2\text{CrO}_4^{2-} + \text{K}^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{KCr}_2\text{O}_7^- + \text{H}_2\text{O}$	15,32
$2\text{CrO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4\text{Cr}_2\text{O}_7^- + \text{H}_2\text{O}$	15,44
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Cr}(\text{NH}_3)_2^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,54
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 6\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	-31,79
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{NH}_4^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{CrNH}_3^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	5,00
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CrNO}_3^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	8,21
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrOHSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	8,29
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrSO}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	12,94
$2\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4^{2+}$	16,16
$2\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$	17,93
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrO}_3\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	8,99
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CrCl}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	9,3
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CrO}_3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	7,31
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{F}^- \rightarrow \text{CrF}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	15,04
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CrF}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	18,88
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{F}^- \rightarrow \text{CrF}_3(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	21,55
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CrH}_2\text{PO}_4^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	31,91
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CrHPO}_4^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	26,06
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CrO}_3\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	29,36
$\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CrO}_3\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	26,68



**Πίνακας 12** Αντιδράσεις σχηματισμού των στερεών ενώσεων του χρωμίου για τα συστατικά του υπόγειου υδροφορέα της Βεργίνας.

Αντιδράσεις	logK <sub>s</sub>
$\text{Cr(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr(OH)}_3 \text{ (am)} + \text{H}^+$	-0,49
$3\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 38 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr(VI)-Ettringite} + 12\text{H}^+$	60,29
$\text{Cr(OH)}_2^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-1,32
$\text{Cr(OH)}_2^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{CrCl}_3 \text{ (s)} + \text{H}_2\text{O}$	15,11
$\text{Cr(OH)}_2^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{F}^- \rightarrow \text{CrF}_3 \text{ (s)} + 2\text{H}_2\text{O}$	-11,33
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CrO}_3 \text{ (s)} + \text{H}_2\text{O}$	-3,21
$2\text{Cr(OH)}_2^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeCr}_2\text{O}_4 \text{ (s)} + 4\text{H}^+$	7,2
$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{K}^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (s)} + \text{H}_2\text{O}$	-17,24
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ (s)}$	-0,51
$2\text{CrO}_4^{2-} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{MgCr}_2\text{O}_4 \text{ (s)} + 4\text{H}^+$	16,20
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{MgCrO}_4 \text{ (s)}$	5,38
$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (s)} + \text{H}_2\text{O}$	-9,89
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 \text{ (s)}$	2,93
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{CuCrO}_4 \text{ (s)}$	-5,44
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbCrO}_4 \text{ (s)}$	-12,6
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{NH}_4^+ \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \text{ (s)}$	0,40
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCrO}_4 \text{ (s)}$	-2,27

Ως δεδομένα εισήχθησαν στο λογισμικό οι συγκεντρώσεις των ιόντων που προσδιορίστηκαν από το δείγμα νερού και η τιμή του pH. Προέκυψαν οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ενώσεων και ιόντων που σχηματίζονται όταν επέρχεται ισορροπία στο διάλυμα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 13.

**Πίνακας 13** Συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων που σχηματίζονται στα υπόγεια νερά της Βεργίνας.

Χημική Ένωση	Συγκέντρωση (M)	Χημική Ένωση	Συγκέντρωση (M)
Al(OH) <sub>3</sub> (aq)	3,39E-07	K <sup>+</sup>	6,39E-05
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,37E-05	KCl (aq)	1,19E-08
Ca <sup>2+</sup>	5,83E-04	KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,03E-08
CaCl <sup>+</sup>	4,29E-07	Mg <sup>2+</sup>	39,99E-04
CaCO <sub>3</sub> (aq)	2,25E-05	Mg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	1,45E-06
CaCrO <sub>4</sub> (aq)	1,40E-07	MgCl <sup>+</sup>	4,66E-06
CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3,31E-05	MgCO <sub>3</sub> (aq)	7,74E-05
CaHPO <sub>4</sub> (aq)	6,79E-08	MgF <sup>+</sup>	8,60E-08
CaNO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	7,35E-07	MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1,83E-04
CaOH <sup>+</sup>	1,03E-08	MgHPO <sub>4</sub> (aq)	6,44E-07
CaPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,57E-08	MgOH <sup>+</sup>	1,34E-06
CaSO <sub>4</sub> (aq)	9,14E-06	MgSO <sub>4</sub> (aq)	4,98E-05
Cl <sup>-</sup>	4,74E-04	Mn <sup>2+</sup>	3,93E-08
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6,12E-05	MnCO <sub>3</sub> (aq)	4,58E-08
Cr(OH) <sup>2+</sup>	1,02E-08	Na <sup>+</sup>	5,02E-04
Cr(OH) <sub>3</sub> (aq)	5,08E-07	NaCl (aq)	9,35E-08
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,07E-06	NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,54E-07
Cu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	6,61E-08	NaHCO <sub>3</sub> (aq)	1,43E-06
CuCO <sub>3</sub> (aq)	4,00E-07	NaNO <sub>3</sub> (aq)	7,16E-08
F <sup>-</sup>	4,38E-07	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3,07E-07
Fe <sup>2+</sup>	1,61E-06	NH <sub>3</sub> (aq)	3,96E-07
FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	9,07E-08	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6,25E-06
FeOH <sup>+</sup>	5,68E-08	Ni <sup>2+</sup>	1,32E-08
FeSO <sub>4</sub> (aq)	2,71E-08	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,15E-08
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq)	1,14E-04	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,06E-06
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,86E-08	OH <sup>-</sup>	6,46E-04
H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	3,71E-08	PbCO <sub>3</sub> (aq)	1,43E-06
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,03E-05	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,02E-08
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	5,02E-04	Zn(OH) <sub>2</sub> (aq)	1,80E-04
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,62E-08	Zn <sup>2+</sup>	2,15E-08
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	72,26E-04	ZnCO <sub>3</sub> (aq)	1,73E-07
HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,92E-08	ZnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2,32E-07
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,71E-07	ZnOH <sup>+</sup>	2,44E-08

#### 4.2.2 Προσδιορισμός παραμέτρων του μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα

Για την προσομοίωση της διεργασίας της προσρόφησης στο εδαφικό δείγμα της περιοχής, απαραίτητη είναι η παραμετροποίηση του μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το Triple Layer Model. Για την παραμετροποίηση του μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν τόσο βιβλιογραφικά όσο και πειραματικά δεδομένα. Από τη χημική και στοιχειακή ανάλυση του εδαφικού δείγματος, προέκυψε ότι τα ορυκτά που υπάρχουν στο δείγμα, στα οποία είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί η προσρόφηση, είναι ο γκαιτίτης (goethite) και ο φερυδρίτης (ferrihydrite). Στους Πίνακες 14 και 15 παρουσιάζονται οι παράμετροι του μοντέλου που προσδιορίστηκαν βιβλιογραφικά για την προσρόφηση στο γκαιτίτη και στο φερυδρίτη αντίστοιχα.

**Πίνακας 14** Παράμετροι που προσδιορίστηκαν βιβλιογραφικά για την προσρόφηση στο γκαιτίτη

Παράμετρος	Τιμή	Βιβλιογραφία
Πυκνότητα ενεργών κέντρων (sites/nm <sup>2</sup> )	2,3	Villalobos et al., (2001)
Χωρητικότητα εξωτερικής στοιβάδας (F/m <sup>2</sup> )	0,2	
Χωρητικότητα εσωτερικής στοιβάδας (F/m <sup>2</sup> )	1,4	

**Πίνακας 15** Παράμετροι που προσδιορίστηκαν βιβλιογραφικά για την προσρόφηση στο φερυδρίτη

Παράμετρος	Τιμή	Βιβλιογραφία
Πυκνότητα ενεργών κέντρων (sites/nm <sup>2</sup> )	11	Zachara et al.,(1987)
Χωρητικότητα εξωτερικής στοιβάδας (F/m <sup>2</sup> )	0,2	
Χωρητικότητα εσωτερικής στοιβάδας (F/m <sup>2</sup> )	1,25	

Τόσο για την προσομοίωση της προσρόφησης στον γκαιτίτη όσο και για την προσομοίωση της προσρόφησης στο φερυδρίτη, ως ειδική επιφάνεια του ορυκτού θεωρήθηκε η ειδική επιφάνεια που προέκυψε από τη μέτρηση BET, δηλαδή 55,95 m<sup>2</sup>/g.

Επιπλέον, για την παραμετροποίηση του μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης, απαραίτητη είναι η δημιουργία βάσεως δεδομένων, στην οποία εισάγονται οι αντιδράσεις δημιουργίας επιφανειακών συμπλόκων και οι αντίστοιχες σταθερές. Οι σταθερές ισορροπίας  $K$  λαμβάνονται από τη βάση δεδομένων Rossendorf Expert System For Surface and Sorption Thermodynamics RES<sup>3</sup>T (<http://www.hzdr.de/db/RES3T.queryData>). Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται οι αντιδράσεις προσρόφησης στον γκαιτίτη (goethite) των

συστατικών του νερού του υπόγειου υδροφορέα της Βεργίνας, οι σταθερές για τη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων, καθώς και οι βιβλιογραφικές πηγές που χρησιμοποιήθηκαν. Αντίστοιχα στον Πίνακα 17 παρουσιάζονται οι αντιδράσεις προσρόφησης στο φερυδρίτη (ferrihydrite) και οι σταθερές για τη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων.

**Πίνακας 16** Αντιδράσεις προσρόφησης στον γκαϊτίτη και σταθερές για τη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων.

Αντιδράσεις	logK	Βιβλιογραφία
$\text{FeOH} + \text{Na}^+ \rightarrow \text{Fe-O-Na} + \text{H}^+$	-9,29	Villalobos et al., (2001)
$\text{FeOH} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{-NO}_3$	8,38	
$\text{FeOH}^- + \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{FeCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	14,05	
$\text{FeOH}^- + \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{FeOH}_2\text{-HCrO}_4$	20,98	
$\text{FeOH} + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{-NO}_2$	-0,3	Sverjensky, (2005)
$\text{FeOH} + \text{F}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{-F}$	12,00	
$\text{FeOH} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Fe-O-NH}_4 + \text{H}^+$	0,80	
$\text{FeOH} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{Cl}$	8,43	Villalobos and Leckie, 2001
$\text{FeOH} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ + \text{Na}^+ \rightarrow \text{Fe-CO}_3\text{-Na} + \text{H}_2\text{O}$	13,45	
$\text{FeOH} + \text{ClO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{ClO}_4$	8,85	Van Geen et al., (1994)
$\text{FeOH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{-HSO}_4$	14,40	Balistrieri and Murray, (1981)
$\text{FeOH} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{-SO}_4^-$	9,10	
$\text{FeOH} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Ca}^+ + \text{H}^+$	-5,00	
$\text{FeOH} + \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe-O-Ca(OH)} + 2\text{H}^+$	-14,50	
$\text{FeOH} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Mg}^+ + \text{H}^+$	-5,45	
$\text{FeOH} + \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe-O-Mg(OH)} + 2\text{H}^+$	-14,25	
$2\text{FeOH} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow (\text{Fe-O})_2\text{-Ca} + 2\text{H}^+$	-15,80	
$2\text{FeOH} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow (\text{Fe-O})_2\text{-Mg} + 2\text{H}^+$	-11,90	Balistrieri and Murray, (1979)
$\text{FeOH} + \text{K}^+ \rightarrow \text{Fe-O-K} + \text{H}^+$	-9,00	Jung et al., (1998)
$\text{FeOH} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH-HCO}_3^-$	15,90	La Flamme and Murray (1999)
$\text{FeOH} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{-HCO}_3$	22,30	
$\text{FeOH}^- + \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{FeOH}_2\text{-CrO}_4^-$	9,8	Rai et al., (1988)
$\text{FeOH} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Cu}^+ + \text{H}^+$	-3,00	Balistrieri and Murray, (1982b)
$\text{FeOH} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe-O-Cu(OH)} + 2\text{H}^+$	-7,00	
$\text{FeOH} + \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe-O-Cd(OH)} + 2\text{H}^+$	-9,35	
$\text{FeOH} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Pb}^+ + \text{H}^+$	-1,80	
$\text{FeOH} + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe-O-Pb(OH)} + 2\text{H}^+$	-5,00	
$\text{FeOH} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Cd}^+ + \text{H}^+$	-1,00	Venema et al., (1996a)
$\text{FeOH} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Ni}^+ + \text{H}^+$	-0,70	Coughlin and Stone, (1995)
$\text{FeOH} + \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Mn}^+ + \text{H}^+$	-1,90	
$\text{FeOH} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe-O-Fe(OH)} + 2\text{H}^+$	-5,00	Kooner et al., (1995)
$\text{FeOH} + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Co}^+ + \text{H}^+$	0,54	
$\text{FeOH} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Zn}^+ + \text{H}^+$	0,34	
$\text{FeOH} + \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-SeO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	8,90	Hayes et al., (1988)
$\text{FeOH} + \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{-SeO}_4^-$	8,64	Zhang and Sparks, (1990)

**Πίνακας 17** Αντιδράσεις προσρόφησης του χρωμίου στο φερυδρίτη και σταθερές για τη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων.

Αντιδράσεις	logK	Βιβλιογραφία
$\text{FeOH} + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe-O-Zn(OH)} + 2\text{H}^+$	-10,50	Benjamin and Bloom, (1981)
$\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{FeOH}_2\text{-HAsO}_4^-$	27,70	
$\text{FeOH} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{FeOCd}^+ + \text{H}^+$	-4,80	
$\text{FeOH} + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Co}^+$	-4,80	
$\text{FeOH} + \text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe-O-Co(OH)} + 2\text{H}^+$	-11,6	
$\text{FeOH} + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-PO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	19,7	Balistrieri and Chao, (1990)
$\text{FeOH} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Zn}^+ + \text{H}^+$	-1,00	Criscenti and Sverjensky, (2002)
$\text{FeOH} + \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe-O-Cd(OH)} + 2\text{H}^+$	-10,40	Cowan et al., (1991)
$\text{FeOH} + \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe-O-Ca(OH)} + 2\text{H}^+$	-15,00	
$\text{FeOH} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Cu}^+ + \text{H}^+$	-4,10	Davis and Leckie, (1978)
$\text{FeOH} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe-O-Cu(OH)} + 2\text{H}^+$	-9,00	
$\text{FeOH} + \text{Na}^+ \rightarrow \text{Fe-O-Na} + \text{H}^+$	-9,00	Davis, (1978)
$\text{FeOH} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{-NO}_3$	6,9	Fox et al., (2006)
$2\text{FeOH} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow (\text{Fe-O})_2\text{-Ca} + 2\text{H}^+$	-10,20	
$\text{FeOH} + \text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{-HSeO}_4$	14,50	Hayes et al., (1988)
$\text{FeOH} + \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-SeO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	7,7	
$\text{FeOH} + \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{-SeO}_4^-$	9,60	
$\text{FeOH} + \text{SiO}_4^{4-} + \text{K}^+ + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-H}_2\text{SiO}_4\text{K} + \text{H}_2\text{O}$	-2,1	Meng et al., (2000)
$\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-AsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,6	Olin and Lehtikoinen, (1997)
$\text{FeOH} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Ni}^+ + \text{H}^+$	-2,00	
$\text{FeOH} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{Cl}$	6,90	
$\text{FeOH} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Mg}^+ + \text{H}^+$	-6,30	
$\text{FeOH} + \text{K}^+ \rightarrow \text{Fe-O-K} + \text{H}^+$	-9,00	
$\text{FeOH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{-HSO}_4$	17,30	Zachara et al., (1987)
$\text{FeOH} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH-CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	20,00	
$\text{FeOH} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{-HCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	20,70	
$\text{FeOH} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe-OH}_2\text{-SO}_4^-$	11,60	
$\text{FeOH} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Fe-O-Ca}^+ + \text{H}^+$	-6,30	

#### 4.2.3 Βαθμονόμηση μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης με βάση πειραματικά δεδομένα

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, προσδιορίστηκε η καμπύλη pH-προσρόφησης, που αντιστοιχεί στο υπέδαφος της περιοχής της Βεργίνας. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, προστέθηκε στο διάλυμα εδαφικό δείγμα με μέγιστη διάμετρο κόκκου 0,5 mm, συγκέντρωσης 20 g/L. Με χρήση του λογισμικού Visual MINTEQ προσομοιώθηκε η διεργασία της προσρόφησης για συνθήκες αντίστοιχες με αυτές που διεξήχθησαν τα πειράματα. Εισήχθησαν στο πρόγραμμα:

α) η μερική πίεση διοξειδίου του άνθρακα

β) η συγκέντρωση χρωμίου

γ) η συγκέντρωση ηλεκτρολύτη

δ) η τιμή του pH

Έπειτα, προσδιορίστηκε με δοκιμές η θεωρητική συγκέντρωση του προσροφητή, για την οποία το ποσοστό της προσρόφησης, που προκύπτει από το λογισμικό, είναι ίδιο με το ποσοστό που μετρήθηκε στο πείραμα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 18.

**Πίνακας 18** Συγκέντρωση του γκαϊτίτη και του φερυδρίτη στο εδαφικό δείγμα βάσει των πειραμάτων που διεξήχθησαν

pH	Ποσοστό προσρόφησης	Συγκέντρωση γκαϊτίτη (g/L)	Συγκέντρωση φερυδρίτη (g/L)
4,20	23,36%	0,03	0,04
4,24	22,76%	0,03	0,04
4,54	21,48%	0,03	0,04
4,75	21,19%	0,03	0,04
5,19	23,32%	0,04	0,05
5,35	23,46%	0,04	0,05
6,11	17,55%	0,03	0,05
6,16	16,25%	0,03	0,05
6,43	11,16%	0,02	0,04
6,56	13,38%	0,03	0,05
6,64	15,60%	0,04	0,06
6,90	6,33%	0,02	0,03
7,50	12,04%	0,06	0,13
7,77	9,60%	0,07	-
7,99	7,65%	0,09	-
8,01	7,90%	0,09	-
	Μέσος Όρος	0,04	0,05
	Μέσος Όρος + τυπική απόκλιση	0,06	0,08
	Μέσος Όρος - τυπική απόκλιση	0,02	0,02

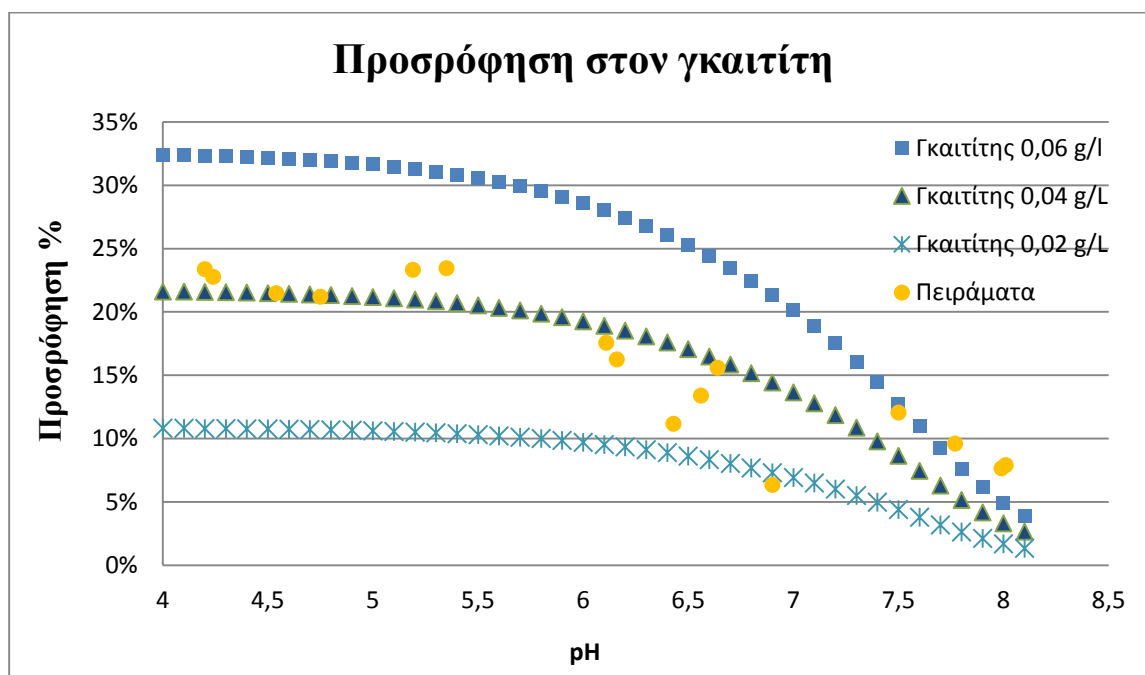
Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων που προέκυψαν. Από τον Πίνακα 20 γίνεται αντιληπτό ότι η συγκέντρωση του γκαϊτίτη κυμαίνεται από 0,06 g/L έως 0,02 g/L, με μέσο όρο περίπου ίσο με 0,04 g/L. Το λογισμικό Visual MINTEQ χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για τη δημιουργία της θεωρητικής καμπύλης pH-προσρόφησης, που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση γκαϊτίτη ίση με:

α) το μέσο όρο

β) το μέσο όρο συν την τυπική απόκλιση

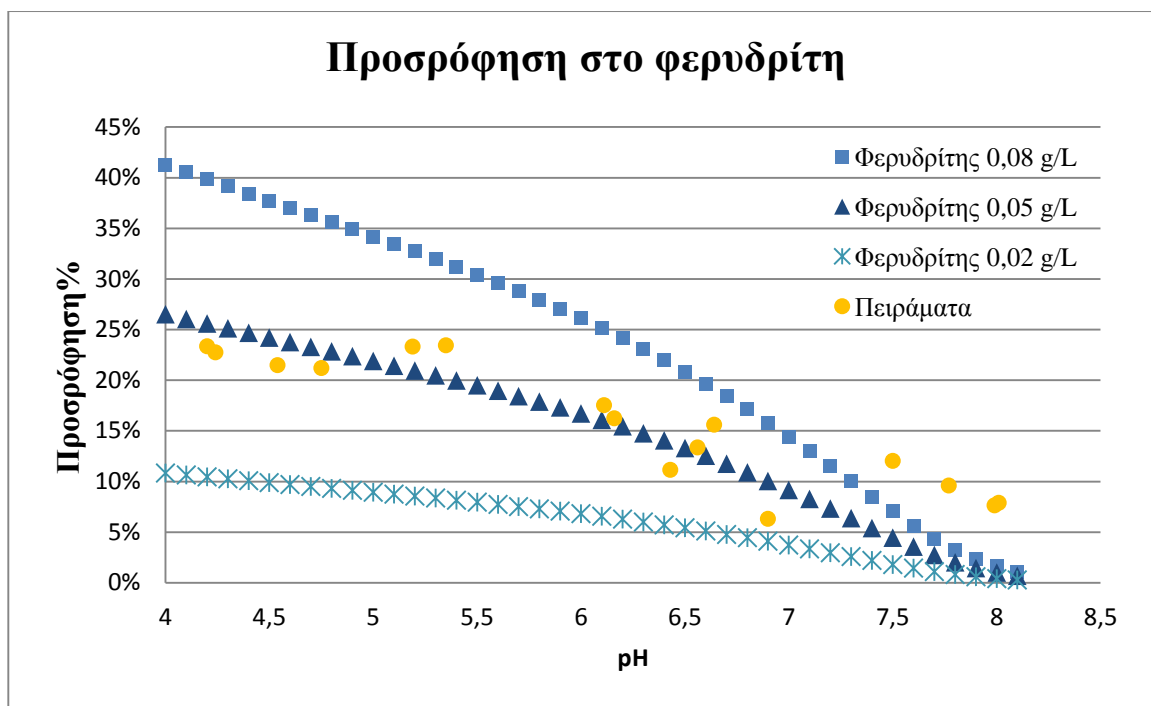
γ) το μέσο όρο μείον την τυπική απόκλιση.

Στο Σχήμα 18 παρουσιάζονται οι θεωρητικές καμπύλες pH-προσρόφησης για τις διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του γκαϊτίτη.



**Σχήμα 18** Θεωρητικές καμπύλες pH-προσρόφησης για τις διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του γκαϊτίτη

Η συγκέντρωση του φερυδρίτη, αντίστοιχα, κυμαίνεται από 0,08 g/L έως 0,02 g/L με μέσο όρο 0,05 mg/L. Πρέπει να επισημανθεί ότι δεν λήφθησαν υπόψη τα ποσοστά της προσρόφησης που προέκυψαν για τιμές του pH μεγαλύτερες από 7,5. Ο λόγος για τον οποίο αποκλείστηκαν οι συγκεκριμένες τιμές, είναι ότι καθώς πλησιάζουμε το PZC του ορυκτού (το PZC του φερυδρίτη είναι 7,9 με 8,2 όταν προσροφώνται χρωμικά ιόντα), η προσρόφηση μειώνεται δραστικά. Επομένως, για να προσδιοριστεί η θεωρητική καμπύλη που αντιστοιχεί στις υψηλές τιμές προσρόφησης που μετρήθηκαν στα πειράματα, θα πρέπει να αυξηθεί η συγκέντρωση του ορυκτού που εισάγουμε στο λογισμικό. Οι τιμές διαφέρουν σημαντικά από τις τιμές που προκύπτουν για τα υπόλοιπα πειράματα και αλλοιώνουν το μέσο όρο. Συνεπώς, θεωρείται ότι τα ποσοστά προσρόφησης που μετρήθηκαν για τιμές του pH μεγαλύτερες του 7,5, δεν αντιστοιχούν στην προσρόφηση στο φερυδρίτη, άλλα σε κάποιο άλλο ορυκτό με υψηλότερο PZC, όπως ο γκαϊτίτης. Στο Σχήμα 19 παρουσιάζονται οι θεωρητικές καμπύλες pH-προσρόφησης, που αντιστοιχούν σε συγκέντρωση φερυδρίτη ίση με το μέσο όρο, το μέσο όρο συν την τυπική απόκλιση και το μέσο όρο μείον την τυπική απόκλιση.



**Σχήμα 19** Θεωρητική καμπύλη pH-προσρόφησης για τις διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του φερυδρίτη

Εφόσον η αρχική συγκέντρωση εδάφους που προστέθηκε στο διάλυμα ήταν 20 mg/L, ενώ η συγκέντρωση των άμορφων οξειδίων του σιδήρου, που προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα, είναι 0,04 με 0,05 mg/L, τα ορυκτά αυτά αποτελούν περίπου το 0,2% του συνολικού εδαφικού δείγματος.

#### 4.2.4 Προσομοίωση διεργασίας προσρόφησης στα υπόγεια ύδατα της περιοχής της Βεργίνας

Για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του χρωμίου στην περιοχή της Βεργίνας απαραίτητη είναι η μελέτη της διεργασίας της προσρόφησης και ο προσδιορισμός των παραγόντων που την επηρεάζουν. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το Visual MINTEQ, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση στην προσρόφηση του χρωμίου των διαφόρων συστατικών, στις συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν από την ανάλυση των υπόγειων νερών της Βεργίνας.

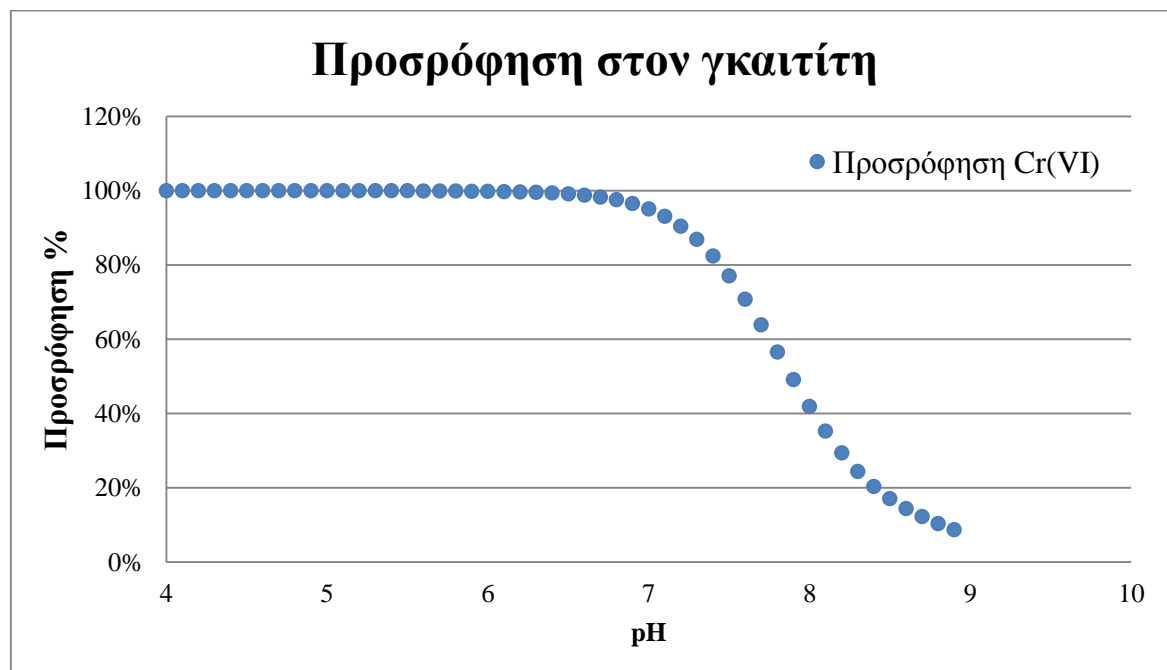
Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.2.3, τα ορυκτά που προσροφούν το χρώμιο στην περιοχή της Βεργίνας είναι ο γκαιτίτης και ο φερυδρίτης. Οι συγκεντρώσεις των ορυκτών αυτών εκτιμώνται ότι είναι ίσες με 0,04 g/L για τον γκαιτίτη και 0,05 g/L για τον φερυδρίτη.

##### 4.2.4.1 Προσομοίωση προσρόφησης χρωμίου στον γκαιτίτη

Μελετήθηκε η προσρόφηση του χρωμίου στον γκαιτίτη. Ως αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου θεωρούμε την συγκέντρωση που μετρήθηκε στα υπόγεια ύδατα της Βεργίνας, ίση με 64,12 μg/L. Στο Σχήμα 20 παρουσιάζεται η θεωρητική καμπύλη pH-προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου, εάν στο υδατικό διάλυμα προστεθεί αρχική



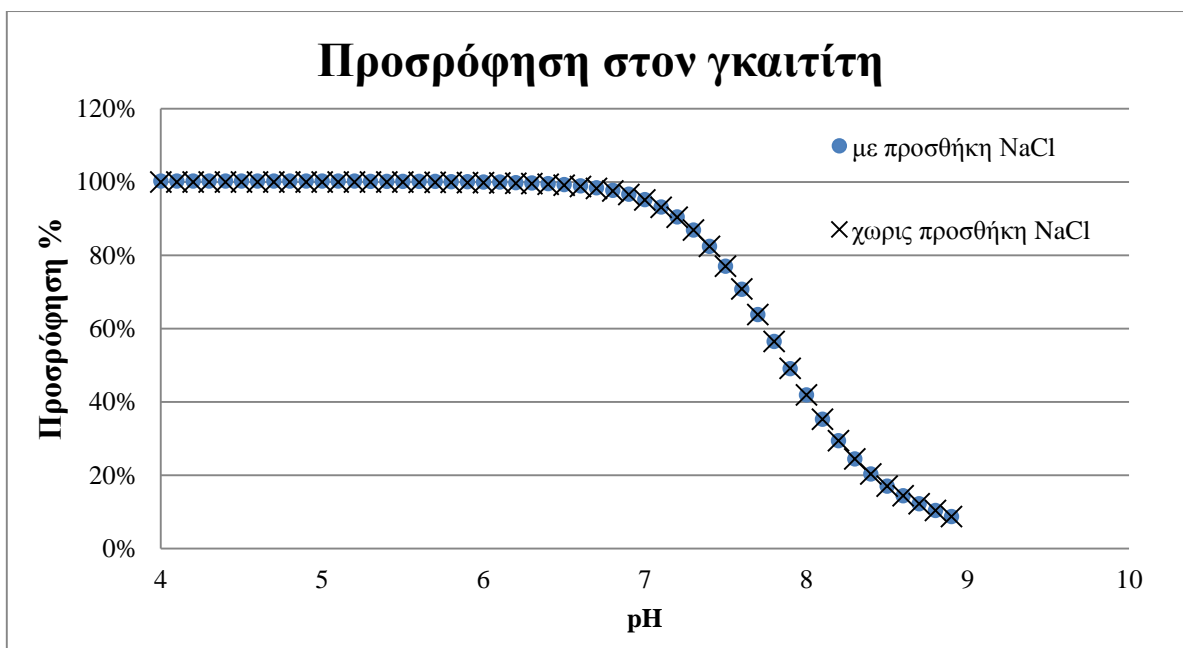
συγκέντρωση χρωμίου 64,12  $\mu\text{g/L}$  και συγκέντρωση γκαϊτίτη 0,04  $\text{mg/L}$ . Η ιοντική ισχύς διατηρήθηκε σταθερή 0,01 M.



**Σχήμα 20** Θεωρητική καμπύλη pH-προσρόφησης για συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 64,12  $\mu\text{g/L}$  που μετρήθηκε στην περιοχή της Βεργίνας και για συγκέντρωση γκαϊτίτη ίση με 0,04  $\text{mg/L}$

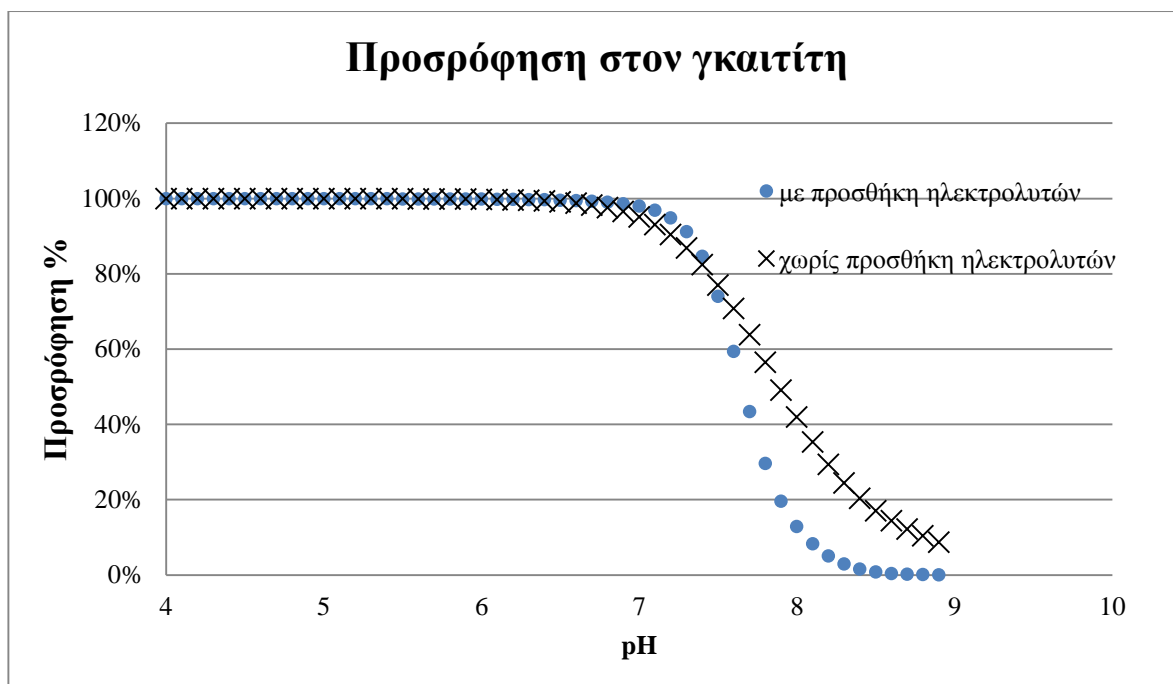
Από το Σχήμα 20 γίνεται αντιληπτό ότι για τιμές pH μικρότερες από 7, προσροφάται το 100% της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου που βρίσκεται το διάλυμα. Η μείωση της προσρόφησης του χρωμίου για τιμές του pH μεγαλύτερες του 7 οφείλεται στη μεταβολή του καθαρού φορτίου πρωτονίων στην επιφάνεια του εδάφους. Δηλαδή, μειώνεται ο αριθμός των πρωτονιωμένων υδροξυλομάδων που είναι διαθέσιμες στο διάλυμα. Άρα, μειώνεται η ελκτική δύναμη εξαιτίας της ύπαρξης θετικού φορτίου στην επιφάνεια του εδάφους και συνεπώς μειώνεται η προσρόφηση των ανιόντων χρωμίου.

Για να διαπιστωθεί η επίδραση του ηλεκτρολύτη NaCl στην προσρόφηση του χρωμίου, προστέθηκε NaCl. Η συγκέντρωση του NaCl που προστέθηκε στο πρόγραμμα είναι αυτή που μετρήθηκε στα υπόγεια ύδατα της περιοχής της Βεργίνας (Πίνακας 13). Στο Σχήμα 21 παρουσιάζεται η επίδραση που θα έχει στην προσρόφηση του χρωμίου από τον γκαϊτίτη η προσθήκη 11,6  $\text{mg/L}$   $\text{Na}^+$  και 16,99  $\text{mg/L}$   $\text{Cl}^-$ . Η ιοντική ισχύς διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 0.01 M.



**Σχήμα 21** Θεωρητική καμπύλη pH-προσρόφησης του Cr(VI) στον γκαιτίτη με προσθήκη NaCl και χωρίς προσθήκη NaCl στο διάλυμα.

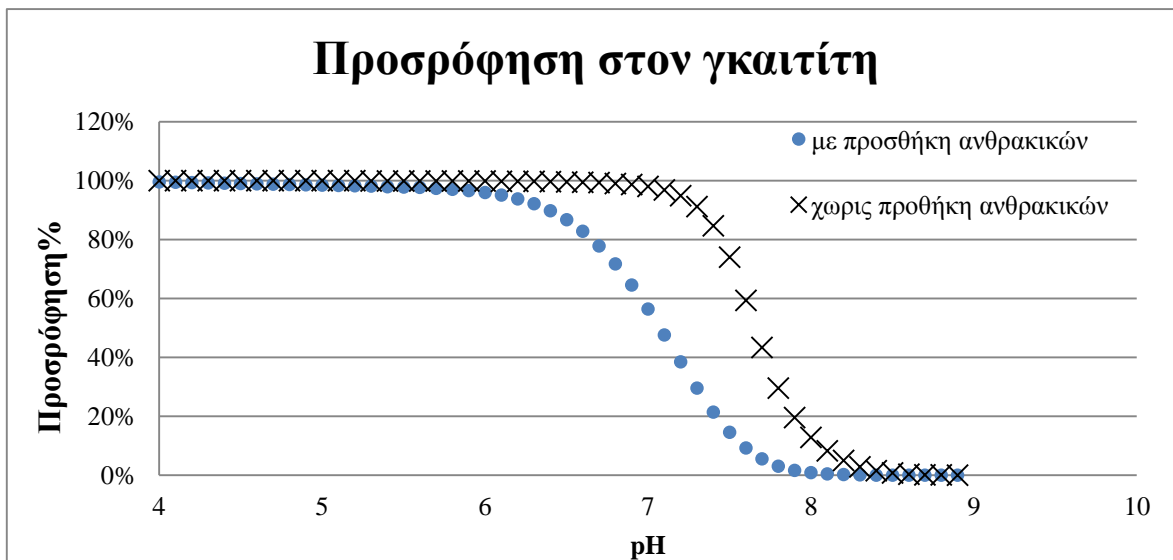
Παρατηρείται ότι η προσθήκη  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$  στο διάλυμα δεν επηρεάζει την προσρόφηση του χρωμίου. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στη προτίμηση του εδάφους, για προσρόφηση ιόντων μεγαλύτερου σθένους από τα μονοσθενή  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$ . Επομένως, ακόμα και αν προσθέσουμε μικρή ποσότητα ιόντων μεγαλύτερου σθένους, η προσρόφηση των μονοσθενών ιόντων περιορίζεται σημαντικά. Αντίστοιχα, εάν προσθέσουμε μονοσθενή ιόντα σε ένα διάλυμα με ιόντα μεγαλύτερου σθένους, όπως τα χρωμικά ιόντα, δεν είναι πιθανό να επηρεαστεί σημαντικά η προσρόφηση τους. Για να μελετηθεί η επίδραση και των υπολοίπων ηλεκτρολυτών στην προσρόφηση του χρωμίου, προστέθηκαν στο διάλυμα οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στα υπόγεια ύδατα της περιοχής (βλ. Πίνακα 13). Εισήχθησαν στο πρόγραμμα οι συγκεντρώσεις των  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ . Η ιοντική ισχύς του διαλύματος υπολογίστηκε από το λογισμικό περίπου ίση με 0,01 M. Στο Σχήμα 22 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτών στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από τον γκαιτίτη.



**Σχήμα 22** Θεωρητική καμπύλη pH-προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στον γκαιτίτη με προθήκη ηλεκτρολυτών  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$  στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολυτών στο διάλυμα.

Από το Σχήμα 22 γίνεται αντιληπτό ότι η προθήκη ηλεκτρολυτών επηρεάζει την προσρόφηση του χρωμίου στον γκαιτίτη, για τιμές pH μεγαλύτερες του 7,5. Η προσρόφηση του χρωμίου για  $\text{pH}=8,1$  που μετρήθηκε στο πεδίο μεταβλήθηκε από 35% σε 5%. Για τιμές  $\text{pH}>7,5$  αυξάνεται το αρνητικό επιφανειακό φορτίο του προσροφητή, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται προσρόφηση των κατιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα. Η μείωση της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων με την προσθήκη ηλεκτρολυτών στο διάλυμα, σε σχέση με το διάλυμα χωρίς προσθήκη ηλεκτρολυτών, πιθανόν να οφείλεται στη δημιουργία ενώσεων των χρωμικών ιόντων με τα κατιόντα των ηλεκτρολυτών, όπως το  $\text{CaCrO}_4$ , οι οποίες διατηρούν το μεγαλύτερο ποσοστό των  $\text{CrO}_4^{2-}$  στη διαλυτή φάση.

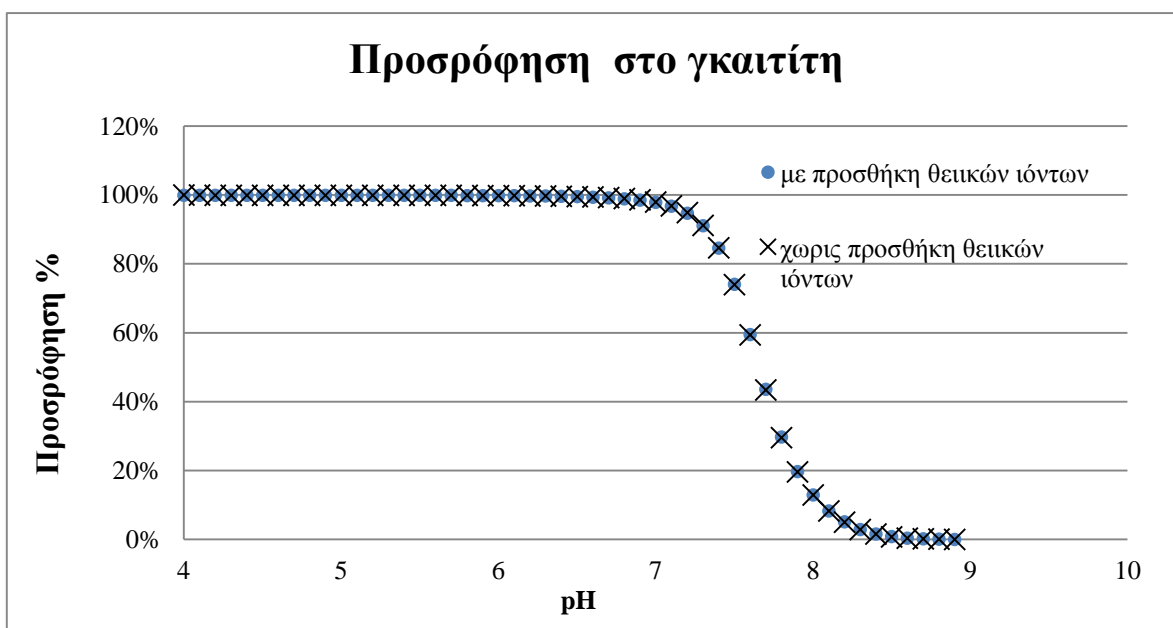
Μελετήθηκε ακόμα η επίδραση της προσθήκης ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα. Η μεταβολή του ποσοστού της προσρόφησης του χρωμίου στον γκαιτίτη, εξαιτίας της παρουσίας ανθρακικών ιόντων και των ηλεκτρολυτών ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ ) στο διάλυμα, παρουσιάζεται στο Σχήμα 23.



**Σχήμα 23** Θεωρητική καμπύλη pH-προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στον γκαιτίτη με προσθήκη ηλεκτρολυτών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα.

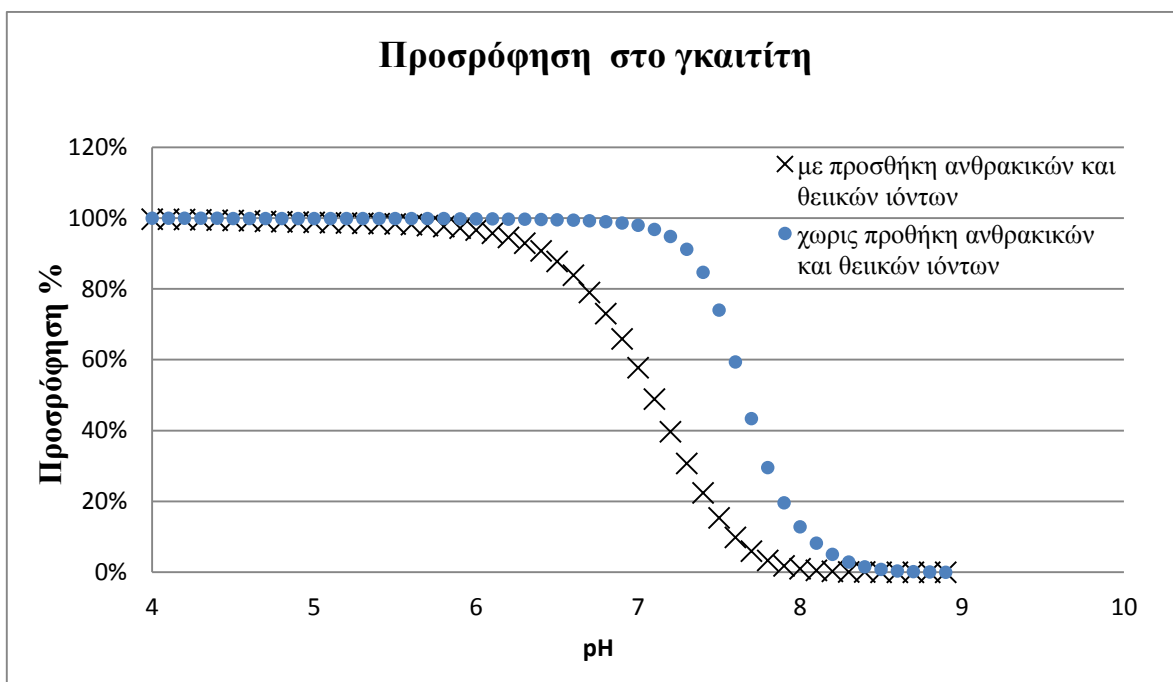
Παρατηρούμε ότι η ύπαρξη ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση του χρωμίου. Η επίδραση αυτή οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ των χρωμικών και των ανθρακικών ιόντων για την προσρόφηση στις ενεργές επιφανειακές ομάδες του γκαιτίτη.

Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση των θεικών ιόντων στην προσρόφηση του χρωμίου, προστέθηκαν στο διάλυμα, εκτός από τους ηλεκτρολύτες ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ ), και  $23 \text{ mg/L SO}_4^{2-}$ . Στο Σχήμα 24 παρουσιάζεται η επίδραση των θεικών ιόντων στην προσρόφηση του χρωμίου στον γκαιτίτη.



**Σχήμα 24** Θεωρητική καμπύλη pH-προσρόφησης του Cr(VI) στον γκαιτίτη με προσθήκη ηλεκτρολυτών και θεικών ιόντων στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη θεικών ιόντων στο διάλυμα.

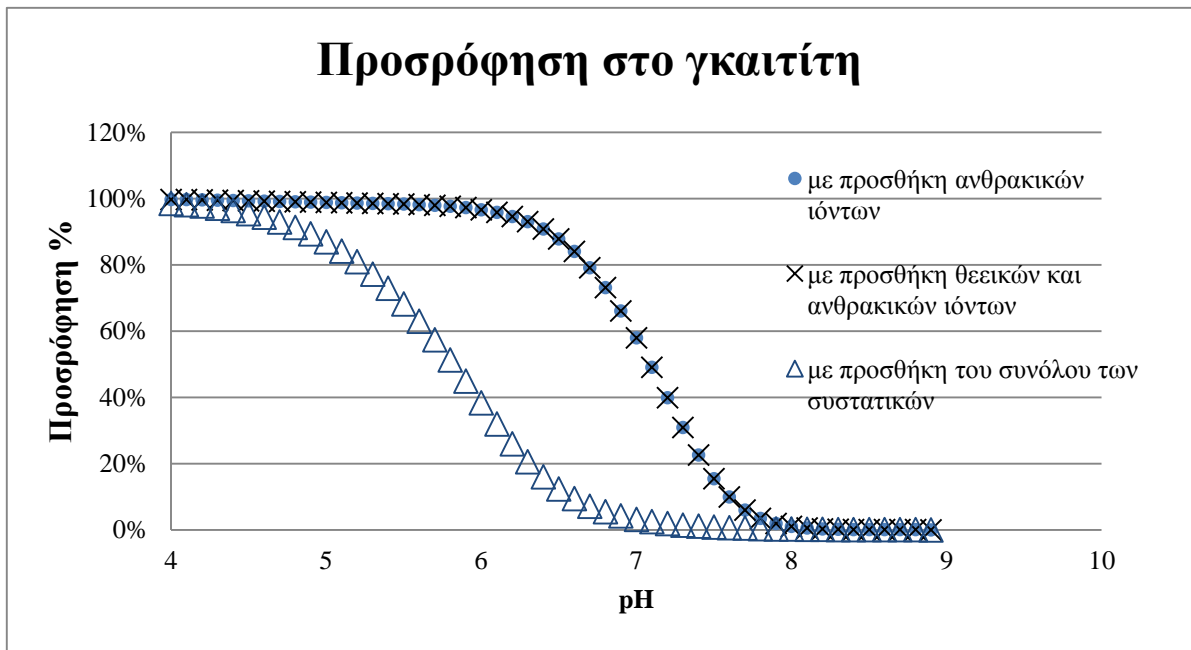
Παρατηρείται ότι η προσθήκη θεικών ιόντων δεν έχει καμία επίδραση στην προσρόφηση του χρωμίου στον γκαιτίτη. Ο λόγος για τον οποίο τα θειικά ιόντα δεν επηρεάζουν σημαντικά την προσρόφηση του χρωμίου, είναι η προτίμηση του γκαιτίτη για προσρόφηση των χρωμικών ιόντων σε σχέση με τα θειικά. Η επίδραση στην προσρόφηση του χρωμίου από τον γκαιτίτη, της προσθήκης ηλεκτρολυτών, ανθρακικών και θεικών ιόντων στο διάλυμα φαίνεται στο Σχήμα 25.



**Σχήμα 25** Θεωρητική καμπύλη pH-Προσρόφησης του Cr(VI) στο γκαιτίτη με προθήκη ηλεκτρολυτών, θεικών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη θεικών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα.

Από τα Σχήματα 25 και 26 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, σε αντίθεση με τα θειικά ιόντα, τα οποία δε μεταβάλλουν τη συγκέντρωση του προσροφημένου χρωμίου, η παρουσία ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση του χρωμίου στον γκαιτίτη. Επομένως, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα ανθρακικά, χρωμικά και θειικά ιόντα, ανταγωνίζονται για ένα περιορισμένο αριθμό επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, τον οποίο εν τέλει καταλαμβάνουν τα ανθρακικά ιόντα, μειώνοντας τον αριθμό των προσροφημένων χρωμικών και θεικών ιόντων.

Προσθέτουμε, επίσης, το σύνολο των συγκεντρώσεων των συστατικών που μετρήθηκαν στα υπόγεια ύδατα της περιοχής της Βεργίνας (Πίνακας 13). Εάν στο πρόγραμμα εισαχθούν το σύνολο των συστατικών που μετρήθηκαν στην περιοχή προκύπτει η καμπύλη pH-προσρόφησης του χρωμίου στον γκαιτίτη που παρουσιάζεται στο Σχήμα 26.



**Σχήμα 26** Θεωρητικές καμπύλες pH-Προσρόφησης του Cr(VI) στον γκαιτίτη που προκύπτουν, με προσθήκη στο διάλυμα του συνόλου των συστατικών που μετρήθηκαν στα υπόγεια ύδατα της περιοχής της Βεργίνας, με προσθήκη ηλεκτρολυτών θειικών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα και με προσθήκη μόνο ηλεκτρολυτών και ανθρακικών ιόντων.

Παρατηρείται ότι η προσθήκη του συνόλου των συστατικών που μετρήθηκαν στο υπόγεια νερά της περιοχής της Βεργίνας επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση του χρωμίου στον γκαιτίτη. Η προσρόφηση μειώνεται σημαντικά σε σχέση με την προσρόφηση που θα είχαμε εάν στο διάλυμα προστίθενται μόνο ηλεκτρολύτες ή θειικά και ανθρακικά ιόντα. Η συμπεριφορά του χρωμίου στην περίπτωση αυτή οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων του διαλύματος. Στον Πίνακα 19 παρουσιάζεται η κατανομή μάζας των συστατικών του διαλύματος, μεταξύ της διαλυτής φάσης και της προσρόφησης στον γκαιτίτη.

**Πίνακας 19** Κατανομή μάζας των διαφόρων συστατικών του διαλύματος μεταξύ της διαλυτής φάσης και της προσρόφησης στον γκαιτίτη για pH=8,1.

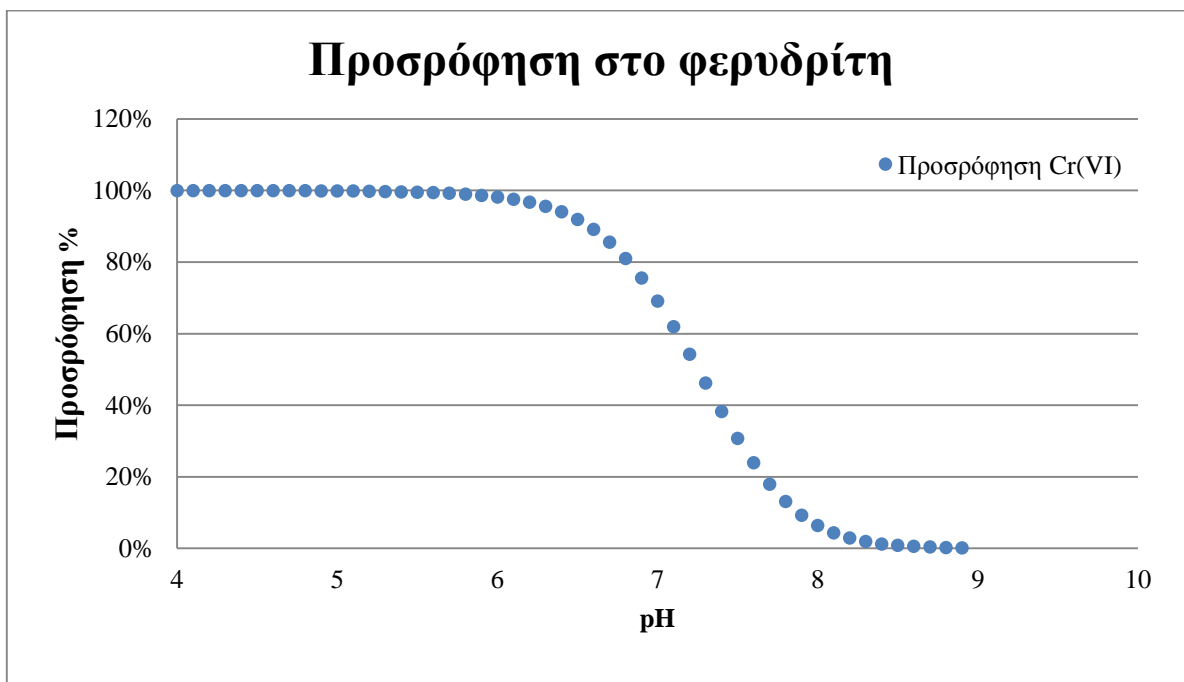
Συστατικά του διαλύματος	Συγκέντρωση σε διάλυση	Ποσοστό σε διάλυση	Συγκέντρωση προσροφημένου	Ποσοστό προσρόφησης
Al <sup>3+</sup>	2,41E-05	100,00	0,00E+00	0,00
Ca <sup>2+</sup>	6,49E-04	99,99	5,10E-08	0,01
Cd <sup>2+</sup>	5,94E-10	66,74	2,96E-10	33,26
Cl <sup>-</sup>	4,79E-04	100,00	4,37E-11	0,00
Co <sup>2+</sup>	1,92E-10	5,67	3,20E-09	94,33
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7,72E-03	99,96	3,28E-06	0,04
Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	5,19E-07	100,00	0,00E+00	0,00
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,23E-06	99,84	1,94E-09	0,16
Cu <sup>2+</sup>	4,77E-07	99,44	2,67E-09	0,56
F <sup>-</sup>	5,26E-07	99,97	1,50E-10	0,03
Fe <sup>2+</sup>	2,15E-08	1,20	1,77E-06	98,80
H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	4,07E-08	100,00	0,00E+00	0,00
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	5,13E-04	100,00	0,00E+00	0,00
HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,65E-08	100,00	0,00E+00	0,00
K <sup>+</sup>	6,39E-05	100,00	6,63E-15	0,00
Mg <sup>2+</sup>	4,32E-03	99,99	4,56E-07	0,01
Mn <sup>2+</sup>	8,51E-08	95,37	4,13E-09	4,63
Na <sup>+</sup>	5,05E-04	100,00	2,54E-11	0,00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4,12E-06	61,90	2,53E-06	38,10
Ni <sup>2+</sup>	1,89E-08	58,30	1,35E-08	41,70
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,07E-06	100,00	3,55E-22	0,00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,46E-04	100,00	5,31E-11	0,00
Pb <sup>2+</sup>	1,30E-08	51,85	1,21E-08	48,15
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,47E-06	100,00	0,00E+00	0,00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,39E-04	100,00	5,34E-13	0,00
Zn <sup>2+</sup>	5,92E-08	12,511	4,14E-07	87,49

Παρατηρούμε ότι για pH=8,1, που μετρήθηκε στο πεδίο, το σύνολο σχεδόν του Cr(VI) βρίσκεται στη διαλυτή φάση. Η προσρόφηση των ιόντων του χρωμίου στον γκαιτίτη είναι αμελητέα.

#### 4.2.4.2 Προσομοίωση προσρόφησης χρωμίου στο φερυδρίτη

Αντίστοιχα, εξετάστηκε η επίδραση των διαφόρων συστατικών των υπόγειων νερών της Βεργίνας στην προσρόφηση του χρωμίου στο φερυδρίτη. Στο Σχήμα 27 παρουσιάζεται η θεωρητική καμπύλη pH-προσρόφησης του Cr(VI), εάν στο υδατικό διάλυμα προστεθεί αρχική συγκέντρωση χρωμίου ίση με 64,12 μg/L (η συγκέντρωση που μετρήθηκε στα

υπόγεια ύδατα της περιοχής της Βεργίνας) και για συγκέντρωση φερυδρίτη 0,05 mg/L. Η ιοντική ισχύς διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 0,01 M.

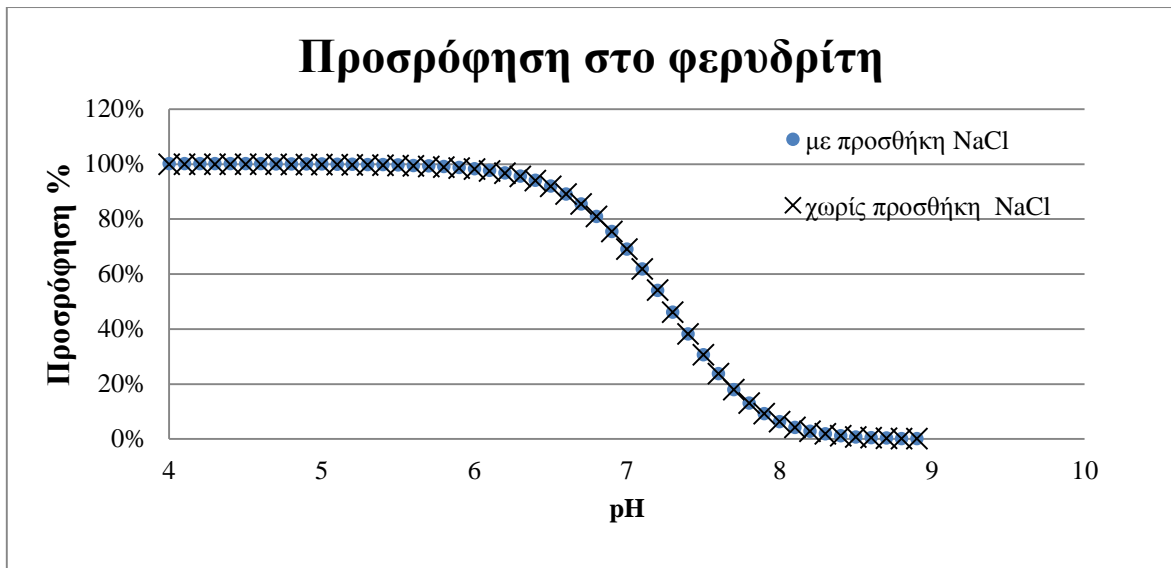


**Σχήμα 27** Θεωρητική καμπύλη pH-προσρόφησης για τη συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 64,12  $\mu\text{g/L}$  που μετρήθηκε στην περιοχή της Βεργίνας και για συγκέντρωση φερυδρίτη ίση με 0,05 mg/L

Από το σχήμα 27 γίνεται αντιληπτό ότι, για τιμές του pH μεγαλύτερες από 6,5, δεν προσροφάται το 100% της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου, που βρίσκεται το διάλυμα. Για pH=8,1, που μετρήθηκε στο πεδίο, περίπου το 5% της συνολικής συγκέντρωσης του Cr(VI) έχει προσροφηθεί. Η μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου που προσροφάται με την αύξηση της τιμής του pH, οφείλεται στη μείωση του καθαρού πρωτονιακού φορτίου του προσροφητή. Άρα, μειώνεται η ελκτική δύναμη εξαιτίας της ύπαρξης θετικού φορτίου στην επιφάνεια του εδάφους και επομένως η προσρόφηση των ανιόντων χρωμίου.

Για να διαπιστωθεί η επίδραση του ηλεκτρολύτη NaCl στην προσρόφηση του χρωμίου, η προστέθηκε NaCl στα συστατικά του διαλύματος. Στο Σχήμα 28 παρουσιάζεται η επίδραση που θα έχει στην προσρόφηση του χρωμίου από το φερυδρίτη η προσθήκη 11,6 mg/L  $\text{Na}^+$  και 16,99 mg/L  $\text{Cl}^-$ . Η ιοντική ισχύς διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 0,01M.

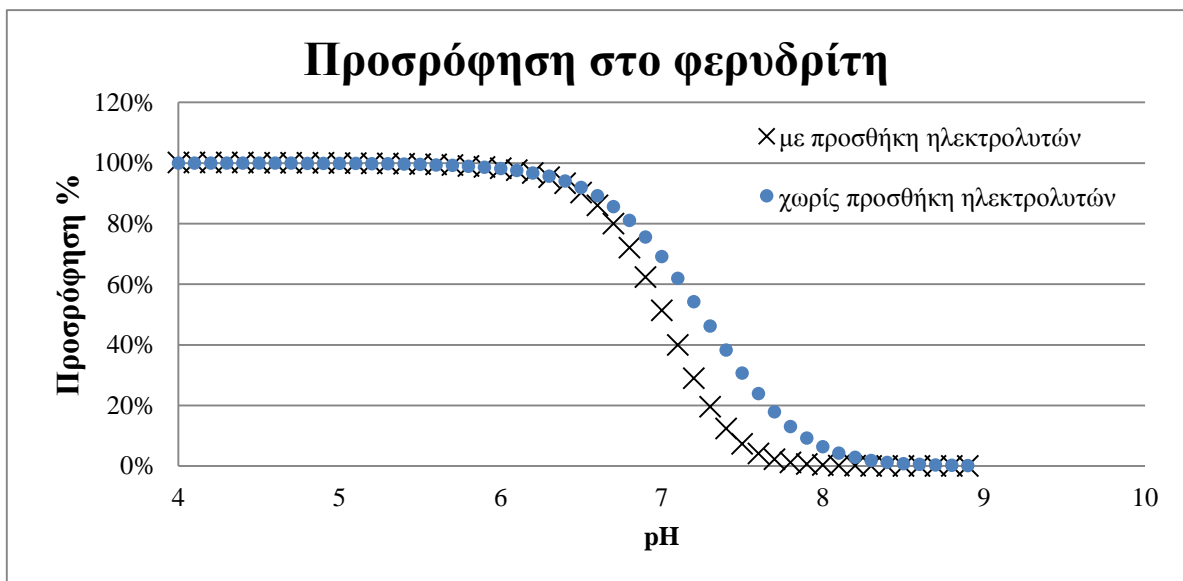




**Σχήμα 28** Θεωρητική καμπύλη pH-προσρόφησης του Cr(VI) στο φερυδρίτη με προσθήκη NaCl και χωρίς προσθήκη NaCl στο διάλυμα

Από το Σχήμα 28 προκύπτει ότι η προσθήκη NaCl δε μεταβάλλει την προσρόφηση του χρωμίου στο φερυδρίτη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μονοσθενή ιόντα του ηλεκτρολύτη δεν επηρεάζουν σημαντικά την προσρόφηση ιόντων μεγαλύτερου σθένους, όπως τα χρωμικά.

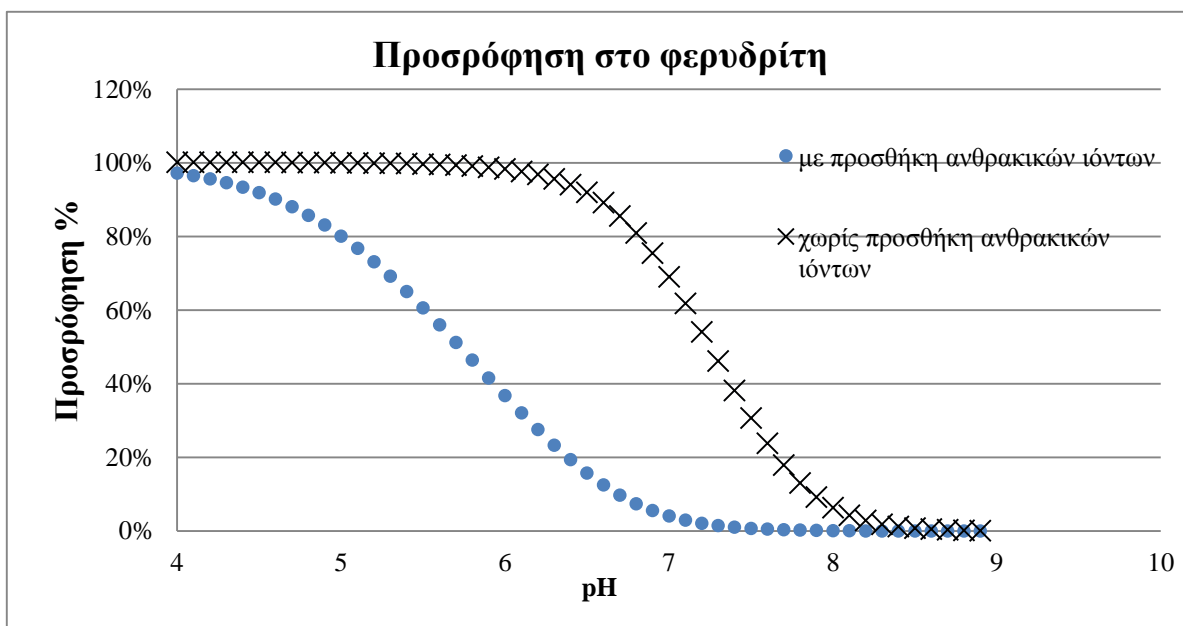
Για να μελετηθεί η επίδραση και των υπολοίπων ηλεκτρολυτών στην προσρόφηση του χρωμίου προστέθηκαν στο διάλυμα οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στα υπόγεια ύδατα της περιοχής (Πίνακας 13). Εισήχθησαν στο πρόγραμμα οι συγκεντρώσεις των  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ . Η ιοντική ισχύς του διαλύματος υπολογίστηκε από το πρόγραμμα. Στο Σχήμα 29 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτών στην προσρόφηση του Cr(VI) στο φερυδρίτη.



**Σχήμα 29** Θεωρητική καμπύλη pH-προσρόφησης του Cr(VI) στο φερυδρίτη με προσθήκη ηλεκτρολυτών στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολυτών στο διάλυμα

Η προσθήκη ηλεκτρολυτών στο διάλυμα έχει ως συνέπεια τη μείωση της προσρόφησης του χρωμίου από το φερυδρίτη, ιδιαίτερα για τιμές  $\text{pH} > 7$ . Η μείωση της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων με την προσθήκη ηλεκτρολυτών, πιθανόν να οφείλεται στη δημιουργία ενώσεων χρωμικών ιόντων με τα κατιόντα των ηλεκτρολυτών.

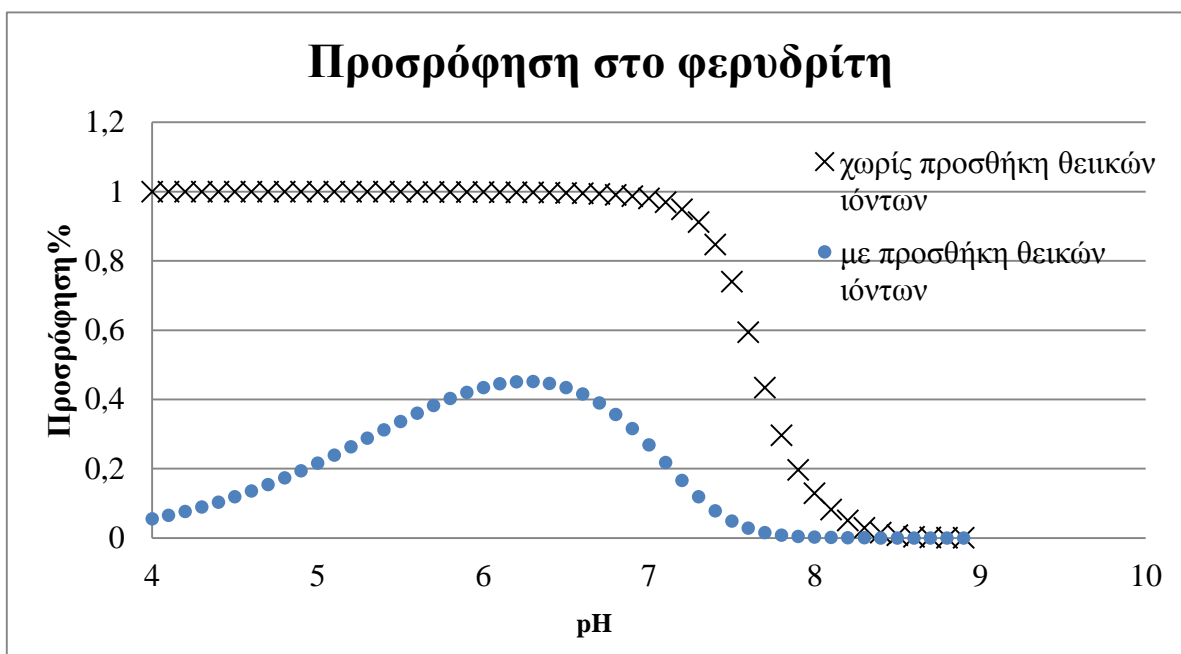
Για να διαπιστωθεί ο τρόπος, με τον οποίο επιδρούν τα ανθρακικά ιόντα στην προσρόφηση του χρωμίου, προστέθηκε ακόμα συγκέντρωση ανθρακικών ιόντων και ηλεκτρολυτών  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$  ίση με αυτή που μετρήθηκε στα υπόγεια ύδατα της Βεργίνας. Η καμπύλη  $\text{pH}$ -προσρόφησης που προέκυψε παρουσιάζεται στο Σχήμα 30.



**Σχήμα 30** Θεωρητική καμπύλη  $\text{pH}$ -προσρόφησης του  $\text{Cr(VI)}$  στο φερυδρίτη με προσθήκη ηλεκτρολυτών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα

Από το Σχήμα 30 προκύπτει ότι τα ανθρακικά ιόντα μειώνουν σημαντικά την προσρόφηση του  $\text{Cr(VI)}$  στο φερυδρίτη, ακόμα και για χαμηλές τιμές του  $\text{pH}$ . Η προσρόφηση του χρωμίου φτάνει στο 100% της αρχικής συγκέντρωσης μόνο για τιμές του  $\text{pH}$  κοντά στο 4. Η μεταβολή της προσρόφησης του χρωμίου, προκύπτει από το γεγονός ότι για τιμές  $\text{pH} > 4$  προτιμάται η προσρόφηση των ανθρακικών ιόντων στο φερυδρίτη. Τα ανθρακικά ιόντα καταλαμβάνουν τις ενεργές επιφανειακές ομάδες του ορυκτού και παίρνουν τη θέση των ιόντων του χρωμίου. Παρατηρείται επίσης, ότι η επίδραση των ανθρακικών ιόντων στο φερυδρίτη, είναι πολύ πιο σημαντική από τη επίδραση στον γκαιτίτη (Σχήμα 23). Συγκεκριμένα, με την προσθήκη ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα, η προσρόφηση στον γκαιτίτη αρχίζει να μειώνεται για τιμή του  $\text{pH}$  περίπου 6 και μηδενίζεται για τιμές του  $\text{pH}$  κοντά στο 8. Αντίστοιχα, στον φερυδρίτη η προσρόφηση αρχίζει να μειώνεται για τιμή  $\text{pH}$  περίπου 4 ενώ για τιμές του  $\text{pH}$  κοντά στο 7 έχει μηδενιστεί. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα σύμπλοκα, που δημιουργούνται κατά την προσρόφηση του χρωμίου στον γκαιτίτη, είναι πιο ισχυρά από ότι στον φερυδρίτη. Επομένως, τα χρωμικά ιόντα στον γκαιτίτη παραμένουν προσροφημένα, ακόμα και για αλκαλικές τιμές του  $\text{pH}$ .

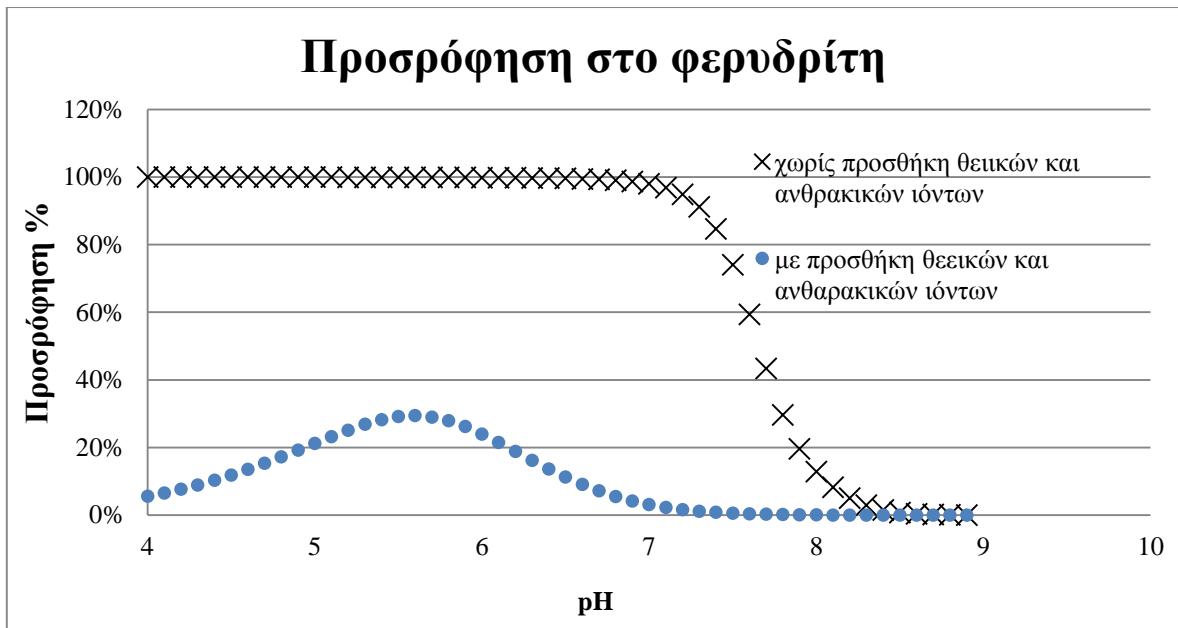
Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση των θεικών ιόντων στην προσρόφηση του χρωμίου, προστέθηκαν 23 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$  και οι ηλεκτρολύτες  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ . Στο Σχήμα 31 παρουσιάζεται η επίδραση των θεικών ιόντων στην προσρόφηση του χρωμίου στο φερυδρίτη.



**Σχήμα 31** Θεωρητική καμπύλη pH-προσρόφησης του Cr(VI) στο φερυδρίτη με προσθήκη ηλεκτρολυτών και θεικών ιόντων στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη θεικών ιόντων στο διάλυμα

Η προσθήκη θεικών ιόντων έχει σημαντική επίδραση στην προσρόφηση του χρωμίου από το φερυδρίτη. Η μεταβολή του ποσοστού της προσρόφησης του χρωμίου, εξαιτίας της προσθήκης θεικών ιόντων, οφείλεται στο γεγονός ότι, για τιμές του  $\text{pH} < 6$ , τα θεικά και τα χρωμικά ιόντα ανταγωνίζονται για την προσρόφηση, σε περιορισμένο αριθμό ενεργών κέντρων. Παρατηρούμε ότι σε αυτές τιμές του pH υφίσταται κορεσμός των υπαρχόντων ενεργών κέντρων, με αποτέλεσμα το ποσοστό της προσρόφησης του χρωμίου να μη φτάνει ποτέ το 100%.

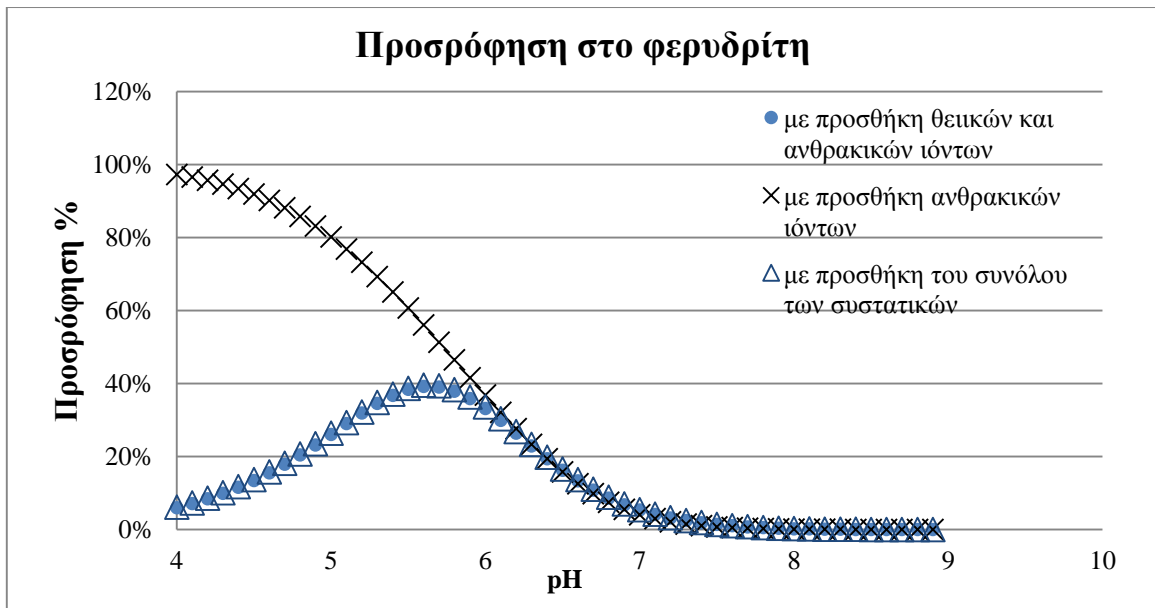
Εάν στο διάλυμα προστεθούν οι ηλεκτρολύτες  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$  θεικά και ανθρακικά ιόντα, προκύπτει η καμπύλη pH-προσρόφησης του χρωμίου στο φερυδρίτη που παρουσιάζεται στο Σχήμα 32.



**Σχήμα 32** Θεωρητική καμπύλη pH-προσρόφησης του Cr(VI) στο φερυδρίτη με προσθήκη ηλεκτρολυτών, θεικών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα και χωρίς προσθήκη θεικών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα

Από τα δεδομένα του Σχήματος 32 παρατηρούμε ότι η προσθήκη θεικών και ανθρακικών ιόντων έχει σημαντική επίδραση στη προσρόφηση των χρωμικών ιόντων. Παρόλα αυτά, η καμπύλη της προσρόφησης του χρωμίου, εάν προσθέσουμε ανθρακικά και θεικά ιόντα, δε διαφέρει από την καμπύλη της προσρόφησης του Cr(VI), εάν προσθέσουμε μόνο θεικά ιόντα. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα θεικά ιόντα καταλαμβάνουν τις διαθέσιμες ενεργές επιφανειακές ομάδες και λειτουργούν ανταγωνιστικά, τόσο ως προς τα χρωμικά, όσο και ως προς τα ανθρακικά ιόντα. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η προσρόφηση των θεικών ιόντων στον φερυδρίτη, προτιμάται έναντι της προσρόφησης των χρωμικών ή ανθρακικών ιόντων.

Προστίθεται επίσης το σύνολο των συγκεντρώσεων των συστατικών που μετρήθηκαν στα υπόγεια ύδατα της περιοχής της Βεργίνας (Πίνακας 13). Η καμπύλη pH-προσρόφησης του χρωμίου στο φερυδρίτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 33.



**Σχήμα 33** Θεωρητικές καμπύλες pH-προσρόφησης του Cr(VI) στο φερυδρίτη που προκύπτουν με προθήκη του συνόλου των συστατικών που μετρήθηκαν στα υπόγεια ύδατα της περιοχής της Βεργίνας στο διάλυμα, με προσθήκη ηλεκτρολυτών, θεικών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα και με προσθήκη μόνο ηλεκτρολυτών και ανθρακικών ιόντων.

Παρατηρούμε ότι η προσθήκη του συνόλου των συστατικών που μετρήθηκαν στο υπόγεια νερά της περιοχής της Βεργίνας, επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση στο φερυδρίτη. Η μεταβολή της προσροφημένης συγκέντρωσης Cr(VI) οφείλεται κυρίως στην προσθήκη των θεικών και ανθρακικών ιόντων, καθώς η καμπύλη pH προσρόφησης, που προκύπτει εάν προσθέσουμε το σύνολο των συστατικών, δε διαφοροποιείται συγκριτικά με την καμπύλη που προκύπτει αν προσθέσουμε μόνο ηλεκτρολύτες, ανθρακικά και θειικά ιόντα. Στον Πίνακα 20 παρουσιάζεται η κατανομή μάζας των συστατικών του διαλύματος μεταξύ της διαλυτής φάσης και της προσρόφησης στο φερυδρίτη.

**Πίνακας 20** Κατανομή μάζας των διαφόρων συστατικών του διαλύματος μεταξύ της διαλυτής φάσης και της προσρόφησης στο φερυδρίτη.

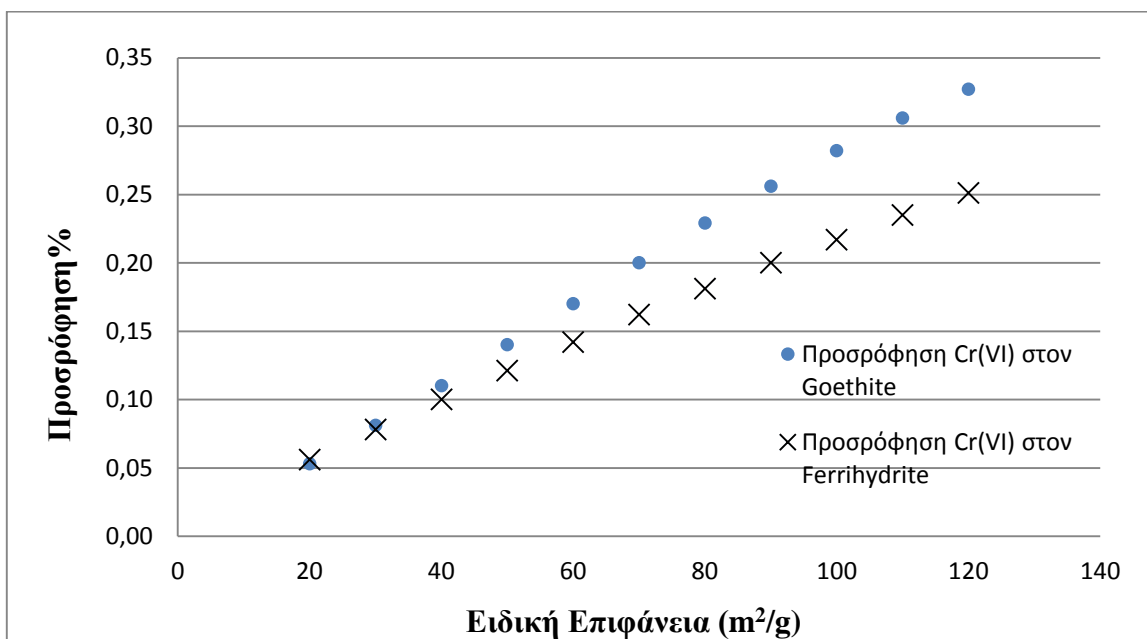
Συστατικά του διαλύματος	Συγκέντρωση σε διάλυση	Ποσοστό σε διάλυση	Συγκέντρωση προσροφημένου	Ποσοστό προσρόφησης
Al <sup>3+</sup>	2,41E-05	100,00	0,00E+00	0,00
Ca <sup>2+</sup>	6,26E-04	96,57	2,23E-05	3,44
Cd <sup>2+</sup>	6,42E-10	72,16	2,48E-10	27,84
Cl <sup>-</sup>	4,79E-04	100,00	5,09E-11	0,00
Co <sup>2+</sup>	9,19E-31	0,00	3,39E-09	100,00
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7,72E-03	99,97	2,59E-06	0,03
A(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	5,19E-07	100,00	0,00E+00	0,00
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,23E-06	99,87	1,65E-09	0,13
Cu <sup>2+</sup>	4,33E-07	90,27	4,66E-08	9,73
F <sup>-</sup>	5,26E-07	100,00	0,00E+00	0,00
Fe <sup>2+</sup>	1,79E-06	100,00	0,00E+00	0,00
H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	4,07E-08	100,00	0,00E+00	0,00
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	5,13E-04	100,00	0,00E+00	0,00
HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,65E-08	100,00	0,00E+00	0,00
K <sup>+</sup>	6,39E-05	100,00	1,20E-11	0,00
Mg <sup>2+</sup>	4,32E-03	99,98	8,66E-07	0,02
Mn <sup>2+</sup>	8,92E-08	100,00	0,00E+00	0,00
Na <sup>+</sup>	5,05E-04	100,00	9,44E-11	0,00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6,65E-06	100,00	0,00E+00	0,00
Ni <sup>2+</sup>	1,14E-08	35,38	2,09E-08	64,62
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,07E-06	100,00	0,00E+00	0,00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,46E-04	100,00	6,93E-11	0,00
Pb <sup>2+</sup>	2,51E-08	100,00	0,00E+00	0,00
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	8,03E-07	54,45	6,71E-07	45,55
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,39E-04	99,91	2,10E-07	0,09
Zn <sup>2+</sup>	2,70E-08	5,694	4,47E-07	94,31

Τόσο στην περίπτωση του φερυδρίτη όσο και στην περίπτωση του γκαιτίτη, η προσρόφηση του Cr(VI) για την τιμή του pH που μετρήθηκε στο πεδίο είναι πολύ μικρή. Συγκεκριμένα, για τιμή pH=8,1, και εάν στο διάλυμα προσθέσουμε το σύνολο των συστατικών των υπόγειων νερών της Βεργίνας, η προσρόφηση του Cr(VI) στον γκαιτίτη είναι ίση με 0,16%, ενώ η προσρόφηση στο φερυδρίτη είναι ίση με 0,13%.

#### 4.2.5 Επίδρασης μεταβολής της ειδικής επιφάνειας στην προσρόφηση του χρωμίου από τον γκαιτίτη και το φερυδρίτη

Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας στην προσρόφηση του Cr(VI). Στο πρόγραμμα εισήχθησαν οι συγκεντρώσεις των συστατικών, που μετρήθηκαν στα

υπόγεια ύδατα της περιοχής της Βεργίνας, και καθορίστηκε η τιμή του pH. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δοκιμές από τις οποίες προέκυψε η προσρόφηση του Cr(VI) στον γκαιτίτη και το φερυδρίτη, για διαφορετικές τιμές της ειδικής επιφάνειας. Οι δοκιμές έγιναν σε ένα εύρος τιμών της ειδικής επιφάνειας από 20 έως 120 m<sup>2</sup>/g. Τα αποτελέσματα των δοκιμών φαίνονται στο Σχήμα 34.



**Σχήμα 34** Θεωρητική προσρόφηση του Cr(VI) στον γκαιτίτη και το φερυδρίτη για διαφορετικές τιμές της ειδικής επιφάνειας.

Παρατηρούμε ότι η αύξηση της ειδικής επιφάνειας ορυκτού επιφέρει αύξηση της προσρόφησης του χρωμίου. Παρατηρούμε επίσης, ότι για την ίδια μεταβολή της ειδικής επιφάνειας, η προσρόφηση του χρωμίου στον γκαιτίτη αυξάνεται περισσότερο από ότι στο φερυδρίτη.





## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία προσδιορίστηκαν οι ενώσεις του χρωμίου που σχηματίζονται για τις γεωχημικές συνθήκες που επικρατούν στο υπέδαφος της Βεργίνας και στη συνέχεια μελετήθηκε η κινητικότητα τους. Για την πρόβλεψη της μεταφοράς του ρύπου μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του εδάφους. Πραγματοποιήθηκε χημική και στοιχειακή ανάλυση του εδαφικού δείγματος που λήφθηκε από την περιοχή, προκειμένου να προσδιοριστεί η ορυκτολογική του σύσταση. Με βάση τα αποτελέσματα των αναλύσεων καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν δύο ορυκτά που είναι πιθανό να προσροφούν το Cr(VI), ο γκαιτίτης και ο φερυδρίτης. Στη συνέχεια προσομοιώθηκε η διεργασία της προσρόφησης χρησιμοποιώντας το λογισμικό Visual MINTEQ. Στο λογισμικό εισήχθησαν τα αποτελέσματα σειράς πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ και στη συνέχεια προσδιορίστηκαν με δοκιμές οι συγκεντρώσεις των δύο ορυκτών. Οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν είναι 0.04 g/L για τον γκαιτίτη και 0,05 g/L για το φερυδρίτη, δηλαδή περίπου το 0,2% του συνολικού δείγματος.

Τα αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών συντείνουν στο συμπέρασμα ότι σε ένα διάλυμα πολλαπλών ιόντων, όπως τα υπόγεια νερά της Βεργίνας, το ποσοστό του χρωμίου που προσροφάται είναι πολύ χαμηλό. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται περαιτέρω από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. Για τις συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή της Βεργίνας (pH, συγκέντρωση προσροφητή), διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση περιορίζεται στο 0.1% της συνολικής αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου.

Επειτα, προκειμένου να καθοριστούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση του χρωμίου μελετήθηκε η επίδραση των ηλεκτρολυτών και των θεικών και ανθρακικών ιόντων. Από τα αποτελέσματα της μελέτης συμπεραίνεται ότι:

- Η ύπαρξη ηλεκτρολυτών ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ ) στις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στη Βεργίνα επηρεάζει την προσρόφηση του χρωμίου τόσο στον γκαιτίτη όσο και στο φερυδρίτη. Και στα δύο ορυκτά παρατηρούμε μείωση της συγκέντρωσης του προσροφημένου Cr(VI) για τιμές του  $\text{pH} > 7$ .
- Η προσθήκη ανθρακικών ιόντων μειώνει σημαντικά την προσρόφηση του χρωμίου και στα δύο ορυκτά.
- Η προσθήκη θεικών ιόντων στα συστατικά του διαλύματος έχει ως αποτέλεσμα τη δραστική μείωση της προσρόφησης στο φερυδρίτη, ενώ επηρεάζει ελάχιστα την προσρόφηση του χρωμίου στον γκαιτίτη.
- Η προσθήκη τόσο ανθρακικών όσο και θεικών ιόντων στο διάλυμα έχει διαφορετική επίδραση στα δύο ορυκτά. Στον γκαιτίτη, τα ανθρακικά ιόντα φαίνεται να καθορίζουν την προσρόφηση του χρωμίου, ενώ τα θειικά ιόντα δε φαίνεται να την επηρεάζουν σημαντικά. Αντίθετα, καταλυτική είναι η επίδραση των θεικών ιόντων στο φερυδρίτη. Η προσθήκη ανθρακικών ιόντων δεν επιδρά στην προσρόφηση του χρωμίου στο φερυδρίτη, εφόσον στο διάλυμα υπάρχουν θειικά ιόντα.
- Η προσθήκη του συνόλου των συστατικών, που μετρήθηκαν στα υπόγεια νερά της Βεργίνας, επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση του χρωμίου. Και στον γκαιτίτη

και στο φερυδρίτη η συγκέντρωση του Cr(VI) που έχει προσροφηθεί είναι αμελητέα.

- Με βάση τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, για τις γεωχημικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή της Βεργίνας, είναι αμελητέα. Το χαμηλό ποσοστό προσρόφησης οφείλεται:

α) Στις υψηλές τιμές pH που μετρήθηκαν στην περιοχή.

β) Στο γεγονός ότι τα υπόγεια ύδατα της περιοχής της Βεργίνας περιέχουν ένα μίγμα πολλαπλών ιόντων. Η παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων στο διάλυμα λειτουργεί αρνητικά προς την προσρόφηση του χρωμίου.

γ) Στην ύπαρξη χαμηλών συγκεντρώσεων προσροφητή στο υπέδαφος της περιοχής.

Επιπρόσθετα, εξετάστηκε η επίδραση της μεταβολής της ειδικής επιφάνειας στην προσρόφηση του χρωμίου. Από τη μελέτη προέκυψε ότι για την ίδια μεταβολή της ειδικής επιφάνειας, η προσρόφηση του χρωμίου στον γκαιτίτη αυξάνεται περισσότερο από ότι στο φερυδρίτη.

Εάν συγκριθούν τα αποτελέσματα της έρευνας, με τις μετρήσεις που έγιναν στο πεδίο, συμπεραίνεται ότι οι συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου που μετρήθηκαν στην περιοχή είναι λογικές και αναμενόμενες. Η υπόθεση που έγινε αρχικά, ότι το έδαφος περιέχει ορυκτά που περιέχουν στην κρυσταλλική τους δομή εξασθενές χρώμιο, μέρος του οποίου διαλύεται στο νερό, επαληθεύεται από τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRF. Η συγκέντρωση Cr(VI) στο έδαφος που προέκυψε από την ανάλυση, αντιστοιχεί στο προσροφημένο χρώμιο καθώς και στο χρώμιο που βρίσκεται στην κρυσταλλική δομή του ορυκτού και όπως είναι αναμενόμενο είναι αρκετά μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση του διαλυτού χρωμίου που μετρήθηκε στο υπόγειο νερό. Η συγκέντρωση του χρωμίου που προβλέφθηκε ότι προσροφάται είναι πολύ μικρότερη τόσο από την συγκέντρωση του διαλυτού στο νερό χρωμίου όσο και από την ολική συγκέντρωση του χρωμίου στο ορυκτό.

Προκειμένου να καταλήξουμε σε ακόμα πιο ολοκληρωμένα συμπεράσματα, όσον αφορά την προσρόφηση του χρωμίου, θα πρέπει να διενεργηθεί περαιτέρω έρευνα. Είναι απαραίτητο να αξιολογηθεί η επίδραση και άλλων χαρακτηριστικών του εδάφους και των υπογείων υδάτων στην παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) και να προσδιοριστεί το σύνολο των παραγόντων και των διεργασιών που επηρεάζουν τη μεταφορά του. Συγκεκριμένα, είναι απαραίτητο να μελετηθεί η ύπαρξη αναγωγικών παραγόντων στο υπέδαφος της περιοχής της Βεργίνας που πιθανόν μετατρέπουν το Cr(VI) σε Cr(III). Ακόμα, είναι σημαντικό να πραγματοποιηθεί μελέτη της μεταφοράς του ρύπου και για άλλες περιοχές του Ελλαδικού χώρου, με συστηματικές καταγραφές υψηλών συγκεντρώσεων χρωμίου. Ιδιαίτερη προσοχή είναι απαραίτητο να δοθεί σε περιοχές, όπου το χρώμιο είναι ανθρωπογενούς προέλευσης, όπως η λεκάνη του Ασωπού ποταμού.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Amacher M. C. and Baker D. E., 1982, Redox reactions involving chromium, plutonium and manganese in soils., *Final Report DOE/DP/04515-1*, Pennsylvania State Univ., Institute for Research on Land and Water Resources.

Amacher M. C., Selim H. M. and Iskandar I. K., 1988, Kinetics of chromium (VI) and cadmium retention in soils: a non linear multireaction model, *Soil Science Society of America Journal*, 52, 398-408.

Balistreri L.S., Chao T.T., 1990, Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 739-751.

Balistreri LS, Murray JW, 1979, Surface of goethite (α-FeOOH) in seawater, Chemical modeling in aqueous systems, ACS Symposium Series , 93, 275-298, Jenne EA, American Chemical Society, Washington, DC.

Balistreri LS, Murray JW, 1981, The surface chemistry of goethite (α-FeOOH) in major ion seawater, *American Journal of Science*, 281, 788-806

Balistreri LS, Murray JW, 1982, The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,46, 1253-1265

Benjamin, M.M. and N.S. Bloom, 1981. Effects of strong binding of anionic adsorbates on adsorption of trace metals on amorphous iron oxyhydroxide, In: P.H. Tewari (Ed.), *Adsorption from Aqueous Solutions*, Plenum Press, New York, pp. 4140.

Betts J., Mineralogy Database, 2012, (<http://webmineral.com/>)

Bouyoucos, G.J., 1962, Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils, *Agronomy Journal*, 54,464-465

Coughlin BR, Stone AT, 1995, Nonreversible adsorption of divalent metal ions (Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Pb(II)) onto goethite: Effects of acidification, Fe(II) adition, and picolinic acid addition, *Environmental Science & Technology*, 29, 2445-2455

Cowan C.E., Zachara J.M., Resch C.T., 1991, Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements, *Environmental Science & Technology*, 25, 437-446.

Criscenti L.J., Sverjensky D.A., 2002, A single-site model for divalent transition and heavy metal adsorption over a range of metal concentrations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 253, 329-352.

Daniel Mamais, 2012, Groundwater geochemical status in the River Basin Districts (RBDs) of Greece, *LIFE+ CHARM*, "Chromium in Asopos groundwater system: remediation technologies and measures", Volume 3.2

Davis J.A., 1978, Adsorption of trace metals and complexing ligands at the oxide/water interface, Stanford University, Stanford, CA.

Davis J.A., James R.O., Leckie J.O., 1978, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 63, 480-499.

Davis J.A., Leckie J.O., 1978, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 67, 90-107.

Davis, J.A. and J.O. Leckie, 1980, Surface ionization and complexation at the oxide water interface, 3. Adsorption of anions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 74: 32-43.

Dermatas et al., 2013, Investigation of the origin of hexavalent chromium in a greek ophiolitic aquifer, 13th International Conference on Environmental Science and Technology, CEST 2013, Athens, Greece.

Eary, L.E. and Rai, D., 1987, Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium( VI) by reaction with manganese dioxide, *Environmental Science and Technology*, 21: 1187-1193.

Eary, L.E. and Rai, D., 1989, Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C. *American Journal of Science*, 289, 180-213.

Eary, L.E. and Rai, D., 1988, Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion, *Environmental Science and Technology*, 22, 972-977.

Fendorf, S.E, 1995, Surface reactions of chromium in soils and waters, *Geoderma, Elsevier science*, 67, 55-71.

Fox PM, Davis JA, Zachara JM, 2006, The effect of calcium on aqueous uranium(VI) speciation and adsorption to ferrihydrite and quartz, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1379-1387

Goldberg S., 1992, Use of surface complexation models in soil chemical systems, *Advances in Agronomy*, 47, 233-329.

Goldberg S., Criscenti L.J., Turner D.R., Davis J.A. and Cantrell K.J., 2007, Adsorption–Desorption Processes in Subsurface Reactive Transport Modeling, *Vadose Zone Journal*, 6, 407–435.

Hayes KF, Papelis C, Leckie JO, 1988, Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 125, 717-726

Jacobs J.A., Guertin J., Avakian C., 2005, Chromium (VI) Handbook, CRC press, 12, 509

Jung JH, Cho YH, Hahn P, 1998, Comparative study of Cu<sup>2+</sup> adsorption on goethite, hematite and kaolinite: Mechanistic modeling approach, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 19, 324-327

Kelepetzis E. Galanos E. and 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

Kooner ZS, Cox CD, Smoot JL, 1995, Prediction of adsorption of divalent heavy metals at the goethite/water interface by surface complexation modeling, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, 2077-2083

La Flamme BD, Murray JW, 1999, Solid/solution interaction: The effect of carbonate alkalinity on adsorbed thorium, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 243-250

Masscheleyn, P.H., Pardue, J.H., DeLaune, R.D., Patrick, W.H., Jr., 1992, Chromium redox chemistry in a lower Mississippi valley bottomland hardwood wetland, *Environmental Science and Technology*, 26, 1217-1226.

Meng X., Bang S., Korfiatis G.P., 2000, Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride, *Water Research*, 34, 1255-1261.

Mertz W., 1974, Chromium as a dietary essential for man, *Trace Elements Metabolism* (Edited by Hoekstra W. G., Suttie J. W., Ganther K. E. and Mertz W.), Vol. 2, 185-198. University Park Press, Baltimore.

Mesuer K., Fish W., 1992, Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of surface complexation models, *Environmental Science & Technology*, 26, 2357-2364.

Mitcell J.K., 1993, Fundamentals of soil behavior, second edition, University of California, Berkeley, John Wiley & Sons, Inc

Music S., Ristic M. and Tonkovic M., 1986, Sorption of chromium(VI) on hydrous iron oxide, *Z. Wass. Abwass Forsch*, 19, 186-196.

Olin M., Lehtikoinen J., 1997, Application of surface complexation modelling: Nickel sorption on quartz, manganese oxide, kaolinite and goethite, and thorium on silica, p.p. 24, Posiva Oy, Helsinki (Finland).

Panagiotakis I., Tettas K., Dermatas D., Mamais D., Gavalaki E., Papasiopi N., Xenidis A. and Vatseris C., 2012, Investigation of geogenic chromium in groundwater of Greece using available and new data, 1st Thessaly Environmental Conference, Skiathos, Greece.

R. Salminen, Geochemical Atlas of Europe, (<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>)

Rai D, Zachara JM, Eary LE, Ainsworth CC, Amonette JE, Cowan CE, Szelmezcza RW, Resch CT, Schmidt RL, Girvin DC, Smith SC, 1988, Chromium reactions in geologic materials, 287pp, EA-5741, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA.

- Rai D., Zachara J. M., Schwab A, P., Schmidt R. L., Girvin D. C. and Rogers J. E. (1984), Chemical attenuation rates, coefficients, and constants in leachate migration, Vol. 1, A critical review, Final Report EPRI EA-3356, E.P.R.I., Palo Alto, California.
- Rai, D., Eary, L.E., J.M. Zachara, 1989, Environmental chemistry of Chromium, *The Science of the Total Environment*, 86, 15-23.
- Rai, D., J.M. Zachara, L.E. Eary, C.C. Ainsworth, J.E. Amonette, C.E. Cowan, R.W. Szelmeczka, C.T. Resch, R.L. Schmidt, D.C. Girvin and S.C. Smith, 1988, Chromium Reactions in Geologic Materials, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, EA-5741
- Rai, D., J.M. Zachara, L.E. Eary, D.C. Girvin, D.A. Moore, C.T. Resch, B.M. Sass and R.L. Schmidt, 1986, Geochemical Behavior of Chromium Species, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, EA-4544.
- Richard F.C., Bourg, A.C.M., 1991, Aqueous Geochemistry of chromium: a review, *Water Resources*, 25, 7, 807-816.
- Rosendorf Expert System For Surface and Sorption Thermodynamics RES<sup>3</sup>T (<http://www.hzdr.de/db/RES3T.queryData>)
- Sass, B.M. and Rai, D., 1987, Solubility of amorphous chromium( III)-iron( III) hydroxide solid solutions, *Inorganic Chemistry*, 26: 2228-2232.
- Schroeder, D.C. and G.F. Lee, 1975. Potential transformations of chromium in natural waters, *Water Air and Soil Pollution*, 4, 355-365.
- Sposito G., 1989, The chemistry of soils, Oxford university press, New York, Oxford.
- Stollenwerk, K.G. and D.B. Grove, 1985, Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado, *Journal of Environmental Quality*, 14, 150-155
- Sverjensky DA, 2005, Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M L ) electrolytes, 2005, *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 69, 225-257
- Tettas K.C., 2012, Geogenic chromium in groundwater of Greece, with emphasis on Asopos river basin, National Technical University of Athens, Athens
- USEPA, 2008, Basic regulations about drinking water.
- Van Geen A, Robertson AP, Leckie JO, 1994, Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2073-2086.
- Venema P, Hiemstra T, Van Riemsdijk WH, 1996, Comparison of different site binding models for cation sorption: Description of pH dependency, salt dependency, and cation-proton exchange, *Journal of Colloid and Interface Science*, 181, 45-59

Villalobos M, Leckie JO, 2001, Surface complexation modeling and FTIR study of carbonate adsorption to goethite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 235, 15-32

Villalobos M, Trotz MA, Leckie JO, 2001, Surface complexation modeling of carbonate effects on the adsorption of Cr(VI), Pb(II), and U(VI) on goethite, *Environmental Science & Technology*, 35, 3849-3856 .

Zachara, J.M., C.E. Cowan, R.L. Schmidt and C.C. Ainsworth, 1988, Chromate adsorption by kaolinite, *Clays Clay Minerals*, 36, 317-326.

Zachara, J.M., D.C. Girvin, R.L. Schmidt and C.T. Resch, 1987, Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in presence of major groundwater ions, *Environmental Science and Technology*, 21, 589-594.

Zhang PC, Sparks DL, 1990, Kinetics and mechanisms of sulfate adsorption/desorption on goethite using pressure-jump relaxation, *Soil Science Society of America Journal* , 54, 1266-1273 .

Οδηγία 98/83/ΕΚ, Σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, *Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων*, L330, 32-54

### **Ιστοσελίδες**

Σολδάτος Τ., Παπαδοπούλου Α., 2013, Ορυκτολογία, ( <http://www.geo.auth.gr/106/>)

Barthelmy D., 1997-2010, Mineralogy Database, (<http://webmineral.com/>)





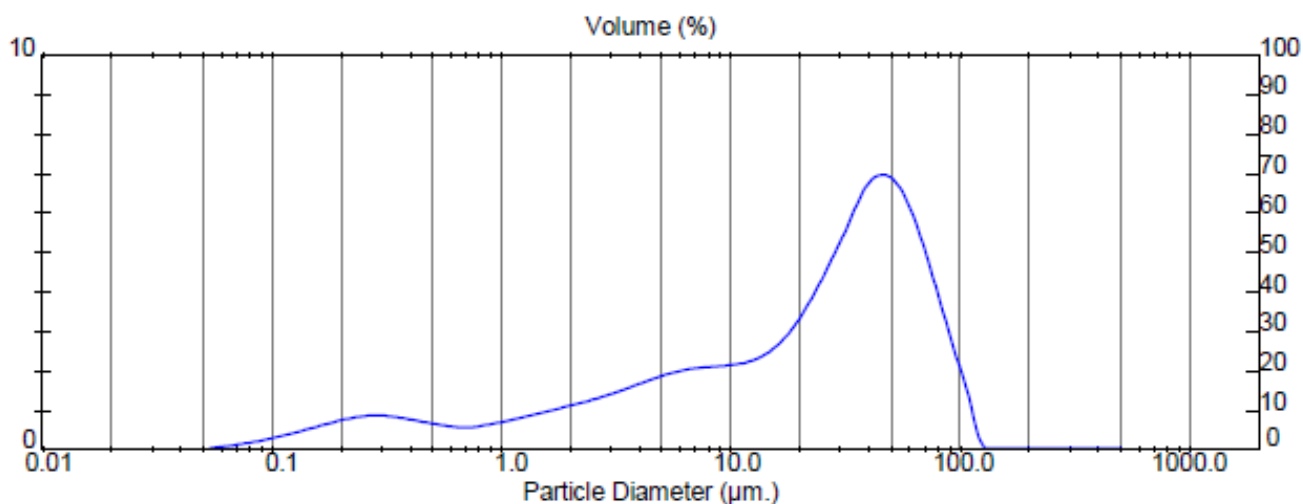
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

**Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση ακτινών Laser**



Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0207 %Vol	Density = 2.300 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.3547 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.92 $\mu$ m	D (v, 0.5) = 25.53 $\mu$ m	D (v, 0.9) = 69.52 $\mu$ m
D [4, 3] = 30.53 $\mu$ m	D [3, 2] = 1.93 $\mu$ m	Span = 2.686E+00	Uniformity = 8.703E-01

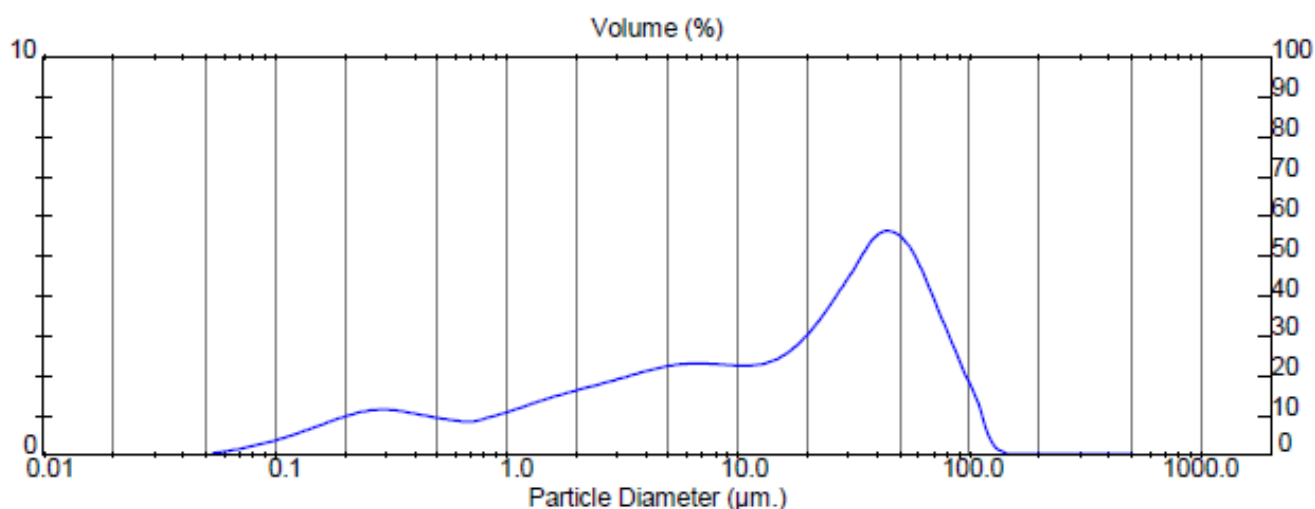
Size Low ( $\mu$ m)	In %	Size High ( $\mu$ m)	Under%	Size Low ( $\mu$ m)	In %	Size High ( $\mu$ m)	Under%
0.05	0.04	0.06	0.04	5.69	2.00	6.63	26.81
0.06	0.08	0.07	0.12	6.63	2.06	7.72	28.87
0.07	0.13	0.08	0.25	7.72	2.10	9.00	30.97
0.08	0.20	0.09	0.45	9.00	2.13	10.48	33.10
0.09	0.28	0.11	0.73	10.48	2.18	12.21	35.28
0.11	0.37	0.13	1.09	12.21	2.31	14.22	37.59
0.13	0.47	0.15	1.56	14.22	2.55	16.57	40.15
0.15	0.58	0.17	2.14	16.57	2.94	19.31	43.09
0.17	0.68	0.20	2.82	19.31	3.49	22.49	46.58
0.20	0.77	0.23	3.59	22.49	4.18	26.20	50.76
0.23	0.84	0.27	4.43	26.20	4.95	30.53	55.71
0.27	0.86	0.31	5.29	30.53	5.77	35.56	61.49
0.31	0.83	0.36	6.12	35.56	6.60	41.43	68.09
0.36	0.77	0.42	6.88	41.43	6.95	48.27	75.04
0.42	0.70	0.49	7.58	48.27	6.79	56.23	81.83
0.49	0.63	0.58	8.21	56.23	6.09	65.51	87.92
0.58	0.57	0.67	8.78	65.51	4.98	76.32	92.90
0.67	0.55	0.78	9.33	76.32	3.67	88.91	96.57
0.78	0.61	0.91	9.94	88.91	2.37	103.58	98.94
0.91	0.68	1.06	10.63	103.58	1.06	120.67	100.00
1.06	0.77	1.24	11.39	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.86	1.44	12.25	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.96	1.68	13.21	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	1.05	1.95	14.26	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	1.14	2.28	15.40	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	1.25	2.65	16.64	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	1.36	3.09	18.01	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	1.49	3.60	19.50	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	1.63	4.19	21.13	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	1.78	4.88	22.91	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	1.90	5.69	24.81				



Σχήμα 1 Αποτελέσματα δοκιμής κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση ακτινών Laser

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0178 %Vol	Density = 2.300 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.7919 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.49 $\mu$ m	D (v, 0.5) = 16.50 $\mu$ m	D (v, 0.9) = 65.71 $\mu$ m
D [4, 3] = 25.96 $\mu$ m	D [3, 2] = 1.46 $\mu$ m	Span = 3.954E+00	Uniformity = 1.298E+00

Size Low ( $\mu$ m)	In %	Size High ( $\mu$ m)	Under%	Size Low ( $\mu$ m)	In %	Size High ( $\mu$ m)	Under%
0.05	0.05	0.06	0.05	5.69	2.29	6.63	36.25
0.06	0.11	0.07	0.16	6.63	2.30	7.72	38.55
0.07	0.17	0.08	0.33	7.72	2.27	9.00	40.82
0.08	0.26	0.09	0.59	9.00	2.25	10.48	43.07
0.09	0.36	0.11	0.95	10.48	2.24	12.21	45.31
0.11	0.48	0.13	1.43	12.21	2.30	14.22	47.61
0.13	0.61	0.15	2.04	14.22	2.46	16.57	50.08
0.15	0.75	0.17	2.79	16.57	2.74	19.31	52.82
0.17	0.89	0.20	3.68	19.31	3.15	22.49	55.97
0.20	1.01	0.23	4.69	22.49	3.66	26.20	59.62
0.23	1.10	0.27	5.80	26.20	4.23	30.53	63.86
0.27	1.14	0.31	6.94	30.53	4.83	35.56	68.68
0.31	1.12	0.36	8.06	35.56	5.43	41.43	74.11
0.36	1.05	0.42	9.11	41.43	5.62	48.27	79.73
0.42	0.98	0.49	10.09	48.27	5.40	56.23	85.13
0.49	0.91	0.58	10.99	56.23	4.78	65.51	89.91
0.58	0.85	0.67	11.85	65.51	3.86	76.32	93.77
0.67	0.85	0.78	12.70	76.32	2.94	88.91	96.71
0.78	0.95	0.91	13.64	88.91	2.02	103.58	98.73
0.91	1.06	1.06	14.70	103.58	1.10	120.67	99.82
1.06	1.18	1.24	15.88	120.67	0.18	140.58	100.00
1.24	1.31	1.44	17.19	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	1.44	1.68	18.63	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	1.55	1.95	20.18	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	1.66	2.28	21.84	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	1.76	2.65	23.60	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	1.86	3.09	25.46	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	1.97	3.60	27.43	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	2.08	4.19	29.52	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	2.18	4.88	31.70	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	2.26	5.69	33.95				



**Σχήμα 2** Αποτελέσματα δοκιμής κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Laser

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

### **Πίνακας κατάταξης κατά ASTM**



## Πίνακας κατάταξης εδαφικού δείγματος κατά ASTM

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.5: Κοκκώδη εδάφη (άμμος > χαλίκια) - συγκρατούμενο από Νο 200 ( D=0,074 mm ) ≥ 50%

ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ			ΠΛΑΣΤΙΜΟΤΗΤΑ ΛΕΠΤΟΚΟΚΚΩΝ	ΣΥΜΒΟ- ΛΙΣΜΟΣ	ΧΑΛΙΚΕΣ	ΟΝΟΜΑΣΙΑ
ΑΜΜΟΣ	ΔΙΕΡΧΟΜ.	ΟΜΟΙΟ- ΜΟΡΦΙΑ				
% άμμου > % χαλικιών	No 200 <5%	$C_u \geq 6$ και $1 \leq C_c \leq 3$		SW	<15%	Άμμος καλά διαβαθμισμένη
					≥15%	Άμμος καλά διαβαθμισμένη με χαλίκια
		$C_u < 6$ και / ή $C_c < 1$ ή $C_c > 3$		SP	<15%	Άμμος κακής διαβάθμισης
					≥15%	Άμμος κακής διαβάθμισης με χαλίκια
	No 200 5÷12%	$C_u \geq 6$ και $1 \leq C_c \leq 3$ (1*)	ML ή MH	SW – SM	<15%	Άμμος καλά διαβαθμισμένη με ιλύ
					≥15%	Άμμος καλά διαβαθμισμένη με ιλύ και χαλίκια
			CL, CH ή (CL – ML)	SW – SC	<15%	Άμμος καλά διαβαθμισμένη με άργιλο (ή ιλυώδη άργιλο)
					≥15%	Άμμος καλά διαβαθμισμένη με άργιλο (ή ιλυώδη άργιλο) και χαλίκια
		$C_u < 6$ και / ή $C_c < 1$ ή $C_c > 3$ (1*)	ML ή MH	SP – SM	<15%	Άμμος κακής διαβάθμισης με ιλύ
					≥15%	Άμμος κακής διαβάθμισης με ιλύ και χαλίκια
			CL, CH ή (CL – ML)	SP – SC	<15%	Άμμος κακής διαβάθμισης με άργιλο (ή ιλυώδη άργιλο)
					≥15%	Άμμος κακής διαβάθμισης με άργιλο (ή ιλυώδη άργιλο) και χαλίκια
	No 200 >12%		ML ή MH	SM	<15%	Ιλυώδης άμμος
					≥15%	Ιλυώδης άμμος με χαλίκια
CL ή CH			SC	<15%	Αργιλώδης άμμος	
				≥15%	Αργιλώδης άμμος με χαλίκια	
CL - ML			SC - SM	<15%	Ιλυοαργιλώδης άμμος	
				≥15%	Ιλυοαργιλώδης άμμος με χαλίκια	





## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

**Αποτελέσματα μέτρησης της ειδικής επιφάνειας του εδαφικού δείγματος**



Sample ID = 110413  
Sample Weight = 0.5595 g  
Sample Density = 2.3000 g/cc

Sample Cell Number = 3  
Sample Volume = 0.2433 cc

Po Type = Calculate  
Adsorbate = Nitrogen

Po = 750.78 mm Hg  
Bath Temperature = 77.40 deg K

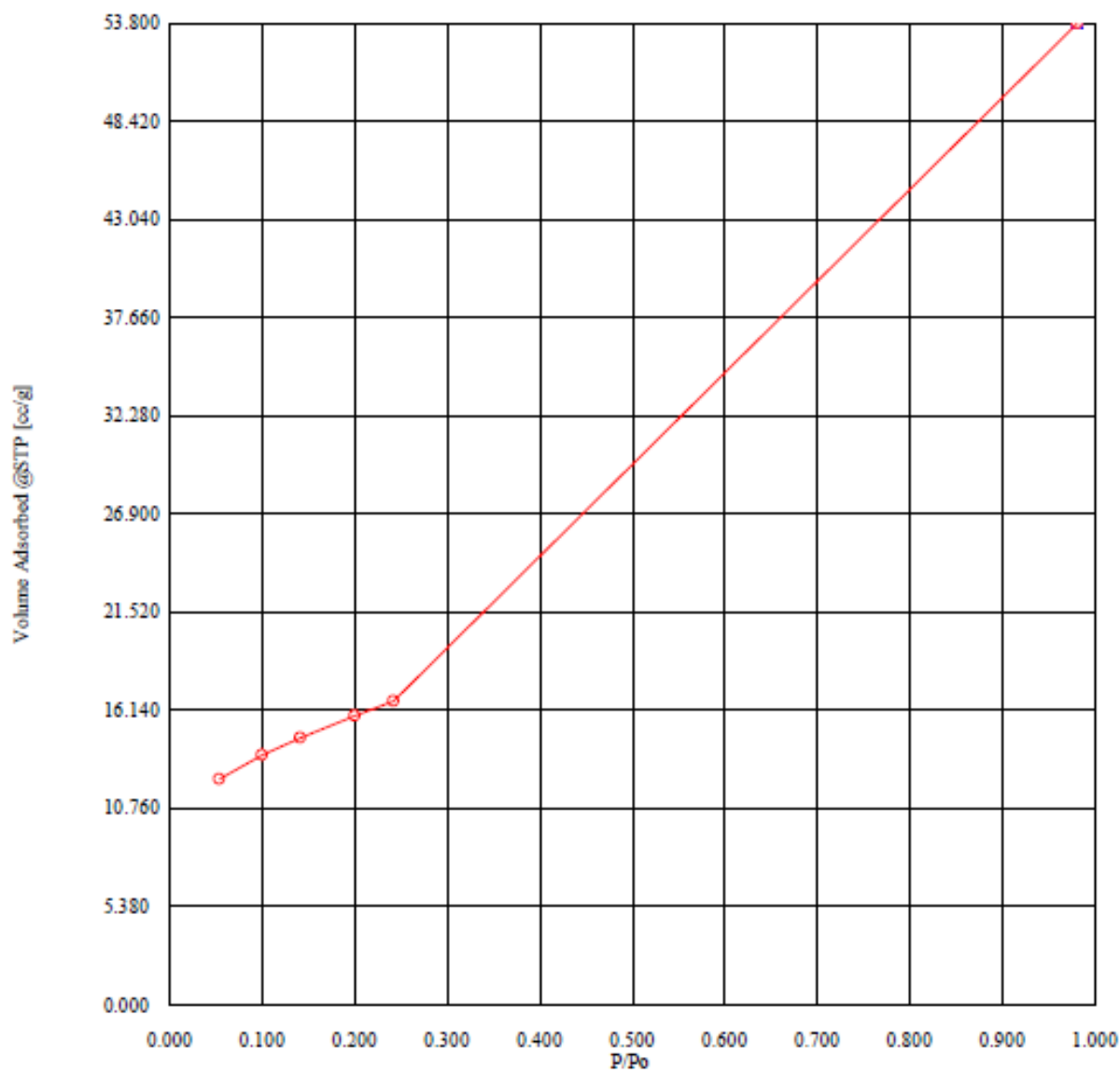
Adsorption Tolerance = 0.0500 mm Hg  
Adsorption Equil Time = 90 sec  
Adsorption Dwell Time = 2000 sec

Desorption Tolerance = 0.0000 mm Hg  
Desorption Equil Time = 0 sec  
Desorption Dwell Time = 0 sec

Analysis Start Time = Fri Jan 04 12:05:41 1980

Elapsed Time = 130.38 Minutes.

Isotherm (Adsorption/Desorption)



Σχήμα 3 Ισόθερμη προσρόφησης/εκρόφησης για το εδαφικό δείγμα με διάμετρο κόκκου μικρότερη από 0.5mm