



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΕΡΒΑΣΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ

Δοντά Κατερίνα

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΜΑΡΙΑ ΠΕΡΡΑΚΗ

ΙΔΙΟΤΗΤΑ: ΕΠΙΚΟΥΡΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΙΤΛΟΣ

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΕΡΒΑΣΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ

Δοντά Κατερίνα

Επιβλέπουσα: Μαρία Περράκη

Ιδιότητα: Επίκουρη Καθηγήτρια

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 21/10/2016

Μαρία Περράκη, Επίκουρη Καθηγήτρια,

(υπογραφή)

Στυλιανή Αγατζίνη – Λεονάρδου, Καθηγήτρια,

(υπογραφή)

Ανδρέας Καλλιώρας, Επίκουρος Καθηγητής,

(υπογραφή)

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα.....	4
Ευρετήριο Πινάκων.....	6
Ευρετήριο Εικόνων.....	7
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	9
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	11
Θεωρητικό Μέρος.....	13
1. Εισαγωγή.....	13
2. Η περιοχή μελέτης.....	25
2.1 Η Κεντρική Εύβοια.....	25
2.2 Γεωμορφολογικά στοιχεία Εύβοιας.....	26
2.3 Γεωλογικά χαρακτηριστικά.....	27
3. Κύριοι λιθολογικοί σχηματισμοί στην περιοχή μελέτης.....	31
3.1 Οι οφιολιθικοί σχηματισμοί.....	31
3.2 Ανθρακικοί σχηματισμοί.....	32
4. Τα κύρια πετρώματα στην περιοχή μελέτης.....	33
5. Το χρώμιο.....	34
5.1 Τα χρώμιο στα ορυκτά της περιοχής μελέτης.....	34
5.2 Περιβαλλοντική χημεία χρωμίου.....	37
5.3 Η εκχύλιση του χρωμίου.....	38
5.4 Το χρώμιο στα νερά.....	39
5.4.1 Ενυδάτωση και υδρόλυση χρωμίου.....	39
5.4.2 Η καταβύθιση και επαναδιάλυση του χρωμίου.....	43
5.4.3 Προσρόφηση και εκρόφηση χρωμίου.....	46
5.5 Οξειδοαναγωγή του χρωμίου.....	47
5.6 Η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI).....	48
5.6.1 Οξείδωση από Na-Βουσερίτη.....	49
5.6.2 Οξείδωση από δ-MnO ₂	50
5.6.3 Οξείδωση από β-MnO ₂	51
6. Το χρώμιο στα νερά της περιοχής.....	52
Πειραματικό Μέρος.....	53
7. Η πειραματική διαδικασία.....	53
7.1 Δειγματοληψία.....	54

7.2 Χαρακτηρισμός δειγμάτων.....	56
7.2.1 Οπτική Μικροσκοπία	56
7.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.....	56
7.2.3 Περιθλασιμετρία ακτινών-Χ	56
7.3 Εκχυλίσεις	56
7.3.1 Σκοπός των εκχυλίσεων	56
7.3.2 Η πειραματική διαδικασία	56
7.3.2.1 Πρώτη Σειρά Εκχυλίσεων.....	58
7.3.2.2 Δεύτερη σειρά Εκχυλίσεων	60
Κωδικός.....	60
Τελικό pH	60
7.3.2.3 Τρίτη σειρά πειραμάτων	60
7.4 Οξείδωση χρωμίου από πυρολουσίτη	62
7.5 Ανάλυση διαλυμάτων	63
7.5.1 Μέθοδος κατιοντοανταλλαγής για διαχωρισμό εξασθενούς χρωμίου.....	63
7.5.2 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης.....	64
7.5.3 Φασματοσκοπία μαζών με επαγωγή ιονιζόμενου πλάσματος.....	64
7.6 Κατασκευή θερμοδυναμικών διαγραμμάτων	64
8. Αποτελέσματα	66
8.1 Ορυκτολογική Μελέτη.....	66
8.2 Χημικές αναλύσεις εκλουσμάτων.....	73
8.3 Οξείδωση χρωμίου από πυρολουσίτη	79
8.4 Κατασκευή θερμοδυναμικών διαγραμμάτων μέσω του λογισμικού Hydra-Medusa	80
Συζήτηση-Συμπεράσματα.....	83
Βιβλιογραφία.....	86

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1 Σειρές ορυκτών - Χημικός τύπος (Βασιλείου, 2013).....	34
Πίνακας 2 Πρότυπα δυναμικά ημιαντιδράσεων αναγωγής	49
Πίνακας 3 Συντεταγμένες δειγματοληψιών	54
Πίνακας 4 Πρώτη σειρά εκχυλίσεων - Εναρκτήριο pH, μάζα και υγρασία	58
Πίνακας 5 Πρώτη σειρά εκχυλίσεων - πρώτες παρατηρήσεις	58
Πίνακας 6 Πρώτη σειρά εκχυλίσεων - επαναληπτικά, Μάζα, υγρασία και εναρκτήριο pH	59
Πίνακας 7 Πρώτη σειρά εκχυλίσεων - pH σε 48 ώρες	59
Πίνακας 8 Πρώτη σειρά - τελικό pH	59
Πίνακας 9 Δεύτερη σειρά εκχυλίσεων - Εναρκτήριο pH, μάζα και υγρασία.....	60
Πίνακας 10 Δεύτερη σειρά εκχυλίσεων - παρατηρήσεις.....	60
Πίνακας 11 Δεύτερη σειρά - Τελικό pH.....	60
Πίνακας 12 Τρίτη σειρά - Αρχικά pH.....	61
Πίνακας 13 Τρίτη σειρά εκχυλίσεων - τελικά pH - eH.....	61
Πίνακας 14 Οξειδωση - 24hrs pH - eH.....	62
Πίνακας 15 Τελικά pH και συγκεντρώσεις χρωμίου σε εκλούσματα πρώτης σειράς πειραμάτων (ICP-MS).....	73
Πίνακας 16 Τελικά pH και συγκεντρώσεις χρωμίου σε εκλούσματα δεύτερης σειράς πειραμάτων (AAS).....	73
Πίνακας 17 Δείγματα με υψηλή εκχυλισιμότητα σε ολικό χρώμιο	73
Πίνακας 18 Τελικά pH και συγκεντρώσεις χρωμίου σε εκλούσματα τρίτης σειράς πειραμάτων (ICP-MS).....	74
Πίνακας 19 Eh και συγκεντρώσεις Cr(VI) στα διαλύματα οξειδωσης σε 24hrs.....	79
Πίνακας 20 Τελικές συγκεντρώσεις Cr(VI) μετά το πέρας ενός μήνα	79
Πίνακας 21 Τιμές Ενέργειας Gibbs σε πρότυπες συνθήκες.....	82

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1 Οφιολιθικές εμφανίσεις και συγκέντρωση Cr(VI) στα υπόγεια νερά στον ελληνικό χώρο (πηγή: Kaprara et al., 2015).....	14
Εικόνα 2 Διάγραμμα pH-Eh για το σύστημα Cr-O-H ₂ O (πηγή: Jacobs et al., 2004).....	15
Εικόνα 3 Ο κύκλος του χρωμίου στο υδατικό περιβάλλον.	17
Εικόνα 4 Μέση συγκέντρωση χρωμίου ανά υδατικό διαμέρισμα (πηγή: Τέπτας, 2012). .	18
Εικόνα 5 Εύρος ολικού χρωμίου ανά υδατικό διαμέρισμα (πηγή: Τέπτας, 2012).....	18
Εικόνα 6 Χωρική κατανομή χρωμίου στο υπέδαφος της Ευρώπης (πηγή: http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/).	19
Εικόνα 7 Χωρική κατανομή χρωμίου στα εδάφη της Ευρώπης (πηγή: http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/).	20
Εικόνα 8 Χωρική κατανομή χρωμίου στα επιφανειακά νερά της Ευρώπης (πηγή: http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/).	21
Εικόνα 9 Χωρική κατανομή σερπεντινιτών και οφιολιθών στον κόσμο (προβολή από το βόρειο πόλο, Oze et al.,2007)	23
Εικόνα 10 Γεωγραφική περιοχή έρευνας	26
Εικόνα 11 Γεωλογικός χάρτης Κεντρικής Εύβοιας	27
Εικόνα 12 Στρωματογραφική στήλη της Κεντρικής και Βόρειας Εύβοιας (κατά Γ. Κατσικάτσο, από γεωλογικό χάρτη του νότιου τμήματος του φύλλου ``Λίμνη``, κλίμακας 1:50.000, ΙΓΜΕ, 1980)	30
Εικόνα 13 Τυπική λιθοστρωματογραφική διάρθρωση ενός πλήρους οφιολιθικού συμπλέγματος	32
Εικόνα 14 Διάγραμμα ροής περιβαλλοντικών διεργασιών χρωμίου	38
Εικόνα 15 Στοιβάδες ενυδάτωσης μεταλλοκατιόντος.....	40
Εικόνα 16 Διάγραμμα Pourbaix (πηγή: Richard & Bourg, 1991).....	42
Εικόνα 17 Κλάσματα συγκεντρώσεων χρωμίου στα φυσικά νερά (πηγή: Richard & Bourg, 1991).....	44
Εικόνα 18 Διάγραμμα κυρίαρχων φάσεων συγκέντρωση - pH (πηγή: Brown & Ekberg, 2016).....	45
Εικόνα 19 Διάγραμμα σχετικής διαλυτότητας υδροξειδίων των μετάλλων (πηγή: Monhemus,1977)	46
Εικόνα 20 Προσρόφηση συμπλόκων Cr(VI) σε οξειδία Fe και Al, καολινίτη και μοντμοριλλονίτη (πηγή: Rai et al., 1989)	47
Εικόνα 21 Στάδια οξειδωσης χρωμίου από MnOx (πηγή: Silvester et al.,1995)	50
Εικόνα 22 Η ταχύτητα της αντίδρασης (10) - κατανάλωση moles - χρόνος (πηγή: Fendorf & Zasoski, 1992).....	51
Εικόνα 23 Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας	53
Εικόνα 24 Χαρακτηριστικές εικόνες από τα σημεία δειγματοληψίας.....	54
Εικόνα 25 Γεωλογικός χάρτης της κεντρικής Εύβοιας (πηγή?), στον οποίο απεικονίζονται τα σημεία δειγματοληψίας.	55
Εικόνα 26 Κωνικές φιάλες εκχύλισης.....	57
Εικόνα 27 Διαχωρισμός Σ/Υ με κενό αέρος.....	57
Εικόνα 28 Μορφές διαγραμμάτων του λογισμικού Hydra-Medusa	65
Εικόνα 29 Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες από πετρογραφικό μικροσκόπιο, των πετρωμάτων που μελετήθηκαν. Διακρίνονται υπολειμματικοί κρύσταλλοι ολιβίνη σε	

κύρια μάζα από σερπεντίνη, οξείδια σιδήρου και κόκκοι χρωμίτη (a,c,e παράλληλα πολαροειδή, b,d,f κάθετα πολαροε	67
Εικόνα 30 Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες από πετρογραφικό μικροσκόπιο των πετρωμάτων που μελετήθηκαν. Διακρίνονται υπολειμματικοί κρύσταλλοι ολιβίνη και ορθοπυροξένου σε κύρια μάζα από σερπεντίνη, οξείδια σιδήρου και κόκκοι χρωμίτη. Επίσης, όπως φαίνεται στις c κ	69
Εικόνα 31 Ακτινοδιάγραμμα Περ1	70
Εικόνα 32 Ακτινοδιάγραμμα Περ2	70
Εικόνα 33 Ακτινοδιάγραμμα Σερ1	71
Figure 34 Ακτινοδιάγραμμα Σερ2	71
Εικόνα 35 Αντιπροσωπευτικές εικόνες οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων (BSE) και τα αντίστοιχα φάσματα διασποράς ενεργειών (EDS) Cr-ούχων ορυκτών των υπερβασικών πετρωμάτων (α) Cr-ούχος σερπεντίνης (Cr ₂ O ₃ 0.5%) (b) Cr-ούχος ορθοπυροξένος (Cr ₂ O ₃ 0.70%) (c) Cr-ούχος κλινοπυροξένος (d) Χρωμίτης.....	72
Εικόνα 36 Συμπεριφορά Σερπεντινίτη pH - Ολικό Cr	74
Εικόνα 37 Συμπεριφορά Περιδοτίτη pH - ολικό Cr	75
Εικόνα 38 Κατανομή ολικού Cr σε εκχυλίσματα Σερπεντινίτη - Περιδοτίτη - Λατερίτη	75
Εικόνα 39 Συμπεριφορά Σερπεντινίτη pH - Cr(VI).....	77
Εικόνα 40 Συμπεριφορά Λατερίτη pH - Cr(VI)	77
Εικόνα 41 Κατανομή Cr(VI) σε εκλούσματα Σερπεντινίτη - Λατερίτη	78
Εικόνα 42 Διάγραμμα φάσεων Roubaix για σύστημα οξειδωσης χρωμίου	80
Εικόνα 43 Διάγραμμα κλασμάτων συμπλόκων χρωμίου για το σύστημα οξειδωσης του χρωμίου	81

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, με θέμα “ Εκχύλιση τρισθενούς χρωμίου σε υπερβασικά πετρώματα και μηχανισμοί οξειδωσής του ”, εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, στο πλαίσιο του μαθήματος «Ορυκτολογία».

Αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσοι συνέβαλαν στην εκπόνηση αυτής της εργασίας με τον οποιονδήποτε τρόπο.

Στην επιβλέπουσα της διπλωματικής εργασίας κ. Μ. Περράκη, Επικ. Καθηγήτρια ΕΜΠ, για την ανάθεση του ενδιαφέροντος αυτού θέματος και την ουσιαστική επίβλεψη.

Στα μέλη της τριμελούς επιτροπής και Σ. Αγατζίνη, Καθηγήτρια ΕΜΠ, για την πολύτιμη βοήθειά της και επιστημονική καθοδήγηση στα θέματα εκχύλισης πετρωμάτων, και στον κ. Α. Καλλιώρα, Επικ. Καθηγητή ΕΜΠ, για τη συμβολή του στα θέματα ποιότητας νερών και τις παρατηρήσεις του επί του τελικού κειμένου.

Ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω την κα Η. Χαλικιά, Καθηγήτρια ΕΜΠ, για τη βοήθειά της σε όλα τα στάδια της εκπόνησης της εργασίας, είτε επιλύοντας απορίες είτε προτάσσοντας ιδέες και λύσεις.

Εν συνεχεία, ευχαριστίες εκφράζω:

- στο δρα Π. Ουσταδάκη, ΕΔΙΠ ΕΜΠ, για την άψογη συνεργασία, την συνεχή υποστήριξη και την ανεξάντλητη βοήθεια κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων. Ήταν πάντα διαθέσιμος να μου παρέχει συμβουλές και τις γνώσεις του ενώ ταυτόχρονα βοήθησε σε κάθε είδους δυσκολία που εμφανίστηκε στα πλαίσια της διεξαγωγής της εργασίας,
- στη δρα Ε. Βασιλείου, ΕΔΙΠ ΕΜΠ, η οποία με τις γνώσεις της και την διάθεσή της με συμβούλεψε εποικοδομητικά σε κάθε στάδιο της εκπόνησης, ιδίως κατά τη διάρκεια εξαγωγής συμπερασμάτων στην οποία βοήθησε ενεργά,
- στο δρα Π. Τσακιρίδη, ΕΔΙΠ ΕΜΠ, για την διάθεση και τις συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης,
- στο δρα Α. Χατζηκιοσεγιαν, για την συμβολή του στη χρήση υπολογιστικού λογισμικού,
- στον ΥΔ Β. Σκληρό, για τη βοήθειά του στην εργαστηριακή μελέτη των δειγμάτων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εργασία αυτή ξεκίνησε με κίνητρο πρόσφατες μελέτες που δείχνουν υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου σε υπόγεια νερά περιοχών που δομούνται από οφιολιθικούς σχηματισμούς. Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια νερά, είναι ιδιαίτερης σημασίας λόγω της τοξικότητας που παρουσιάζει για τους έμβιους οργανισμούς. Στη φύση, το χρώμιο εμφανίζεται, κυρίως, στην τρίτη οξειδωτική βαθμίδα. Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στη μελέτη των φυσικών (γεωγενών) και ανθρωπογενών μέσων οξείδωσης του χρωμίου από την τρίτη στην έκτη οξειδωτική βαθμίδα.

Η περιοχή μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η Κεντρική Εύβοια.

Το αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας είναι η εργαστηριακή μελέτη του εμπλουτισμού των φυσικών νερών σε χρώμιο, όταν αυτά διέρχονται από πλούσια σε χρώμιο πετρώματα και των πιθανών μηχανισμών φυσικής οξείδωσης του χρωμίου.

Για το σκοπό, πραγματοποιήθηκαν:

- Ορυκτολογική μελέτη, πλούσιων σε χρώμιο, πετρωμάτων της Κεντρικής Εύβοιας όπως περιδοτίτες, σερπεντινίτες και λατερίτες
- Εκχύλιση των περιδοτιτών, σερπεντινιτών και λατεριτών, σε ένα εύρος συνθηκών
- Χημική ανάλυση των εκχυλισμάτων για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του χρωμίου
- Εργαστηριακή μελέτη της οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου από ένα ορυκτό οξείδιο του μαγγανίου, τον πυρολουσίτη, ο οποίος θεωρείται ένα από τα βασικά οξειδωτικά μέσα του Cr(III) στη φύση.

Θεωρητικό Μέρος

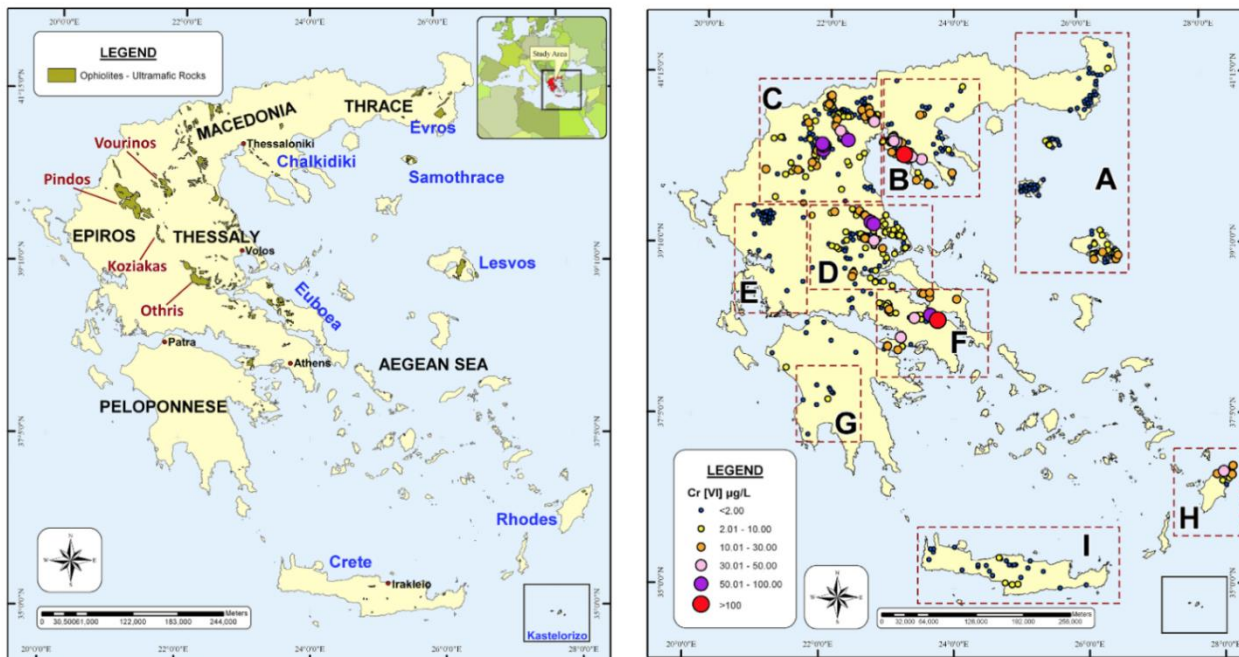
1. Εισαγωγή

Το χρώμιο είναι μέταλλο, ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης, της 6^{ης} ομάδας και της 4^{ης} περιόδου του περιοδικού πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό $Z=24$, ατομική μάζα $A_r=51.9961$ και πυκνότητα $d=7.2 \text{ gr/cm}^3$. Δεν απαντά ελεύθερο στην φύση. Ανακτάται από τα ορυκτά του χρωμίου, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης (FeCr_2O_4).

Το χρώμιο είναι το 21^ο πιο συνηθισμένο στοιχείο στην επιφάνεια της γης, με μέση περιεκτικότητα 102 $\mu\text{g/kg}$. Ενώσεις του χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον, εξαιτίας του εμποτισμού πετρωμάτων με υδατικά διαλύματα, τα οποία περιέχουν χρώμιο. Η συγκέντρωση του χρωμίου είναι στο έδαφος μεταξύ 1 και 3000 mg/kg , στο θαλασσινό νερό μεταξύ 5 και 800 $\mu\text{g/l}$ και στα ποτάμια και τις λίμνες μεταξύ 26 $\mu\text{g/l}$ και 5.2 mg/l .

Στα φυσικά περιβάλλοντα το χρώμιο υπάρχει κυρίως σε τρισθενή και σπανίως (και) σε εξασθενή μορφή.

Πετρώματα πλούσια σε χρώμιο, είναι τα υπερβασικά μέλη των οφιολιθικών συμπλεγμάτων. Πρόκειται, κυρίως, για περιδοτίτες, πετρώματα στα οποία επικρατούν τα ορυκτά ολιβίνης, πυρόξενος και κεροστίλβη. Κατά την εξαλλοίωση των περιδοτιτών σχηματίζεται σερπεντίνη, εις βάρος των πρωτογενών ορυκτών (ολιβίνη, πυροξένου). Με πρόοδο της εξαλλοίωσης (σερπεντινίωση) σχηματίζονται οι σερπεντινωμένοι περιδοτίτες και τελικά οι σερπεντινίτες. Στην Εικόνα 1, δίνεται χάρτης με την εξάπλωση των οφιολιθικών σχηματισμών στον ελληνικό χώρο. Όπως φαίνεται σχηματίζουν δύο παράλληλες ζώνες, κατά μήκος της ζώνης του Αξιού (εσωτερική) και κατά μήκος της ζώνης της Πίνδου (εξωτερική), με γενική διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ (Pavlidis & Mountrakis, 1987).



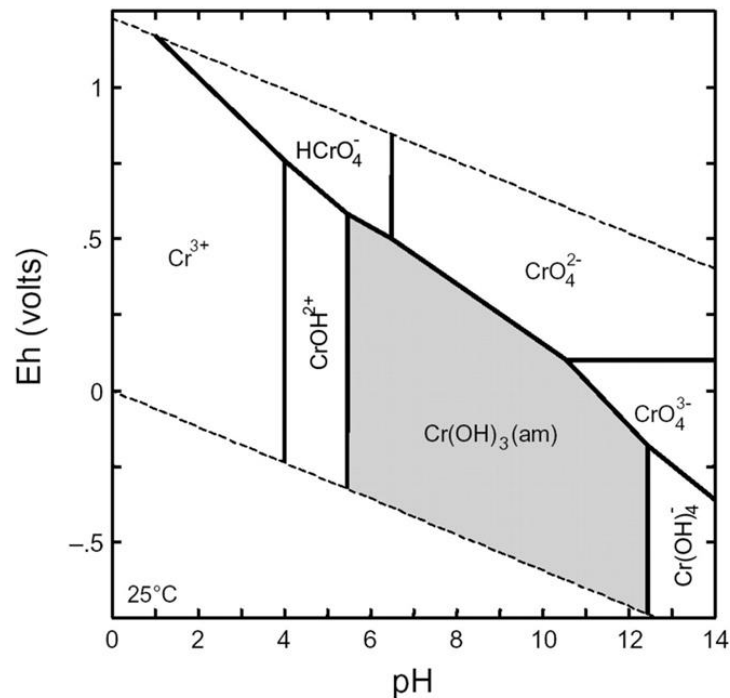
Εικόνα 1 Οφιολιθικές εμφανίσεις και συγκέντρωση Cr(VI) στα υπόγεια νερά στον ελληνικό χώρο (πηγή: Karara et al., 2015).

Μέχρι σήμερα έχουν αναγνωρισθεί περίπου 82 ορυκτά του χρωμίου, που εμφανίζονται στη φύση. Από αυτά, τα 23 είναι ορυκτά του εξασθενούς χρωμίου, τα οποία ανήκουν κατά Dana, στην κατηγορία των χρωμικών ενώσεων, των φωσφορικών, των βορικών, των ιωδικών, των υδροξειδίων και οξειδίων.

Η διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων πλούσιων σε χρώμιο, αποτελεί την κύρια πηγή χρωμίου στα φυσικά εδάφη. Λόγω της δυσδιαλυτότητας των ενώσεων του χρωμίου, πολύ μικρές ποσότητες απελευθερώνονται από το έδαφος με έκπλυση από τα νερά της βροχής. Το χρώμιο προσκολλάται στους εδαφικούς κόκκους, ένα μέρος προσλαμβάνεται από τα φυτά και ένα άλλο κατεισδύει προς τον υπόγειο υδροφόρο. Η μορφή του χρωμίου στο έδαφος, εξαρτάται από τον ξενιστή και τις συνθήκες οξειδωσης (Eh) και οξύτητας pH. Η κύρια οξειδωτική βαθμίδα του χρωμίου στο έδαφος είναι η τρισθενής, ενώ το εξασθενές χρώμιο εμφανίζεται με τη μορφή των ανιόντων HCrO_4^- και CrO_4^{2-} . Το τρισθενές χρώμιο έχει χαμηλή διαλυτότητα και δραστηριότητα, σε αντίθεση με το εξασθενές, που θεωρείται τοξικό στους έμβιους οργανισμούς (Οικονόμου, 2010, Τσάκου, 2011). Το χρωμικό ιόν και το χρωμικό ιόν υδρογόνου, είναι οι μορφές του χρωμίου με τη μεγαλύτερη κινητικότητα στο έδαφος, όπου προσλαμβάνονται από τα φυτά και στη συνέχεια εισχωρούν σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους, προκαλώντας ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων νερών (Economidou et al., 2013).

Η προσρόφηση του χρωμίου στο έδαφος εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εδάφους σε αργιλικά ορυκτά και σε μικρότερο βαθμό από την περιεκτικότητά του σε οξείδια του σιδήρου και σε οργανικό υλικό. Το τρισθενές χρώμιο απορροφάται ισχυρότερα στο έδαφος, σε σχέση με το εξασθενές. Η μεταφορά του χρωμίου από το έδαφος στην ατμόσφαιρα, πραγματοποιείται μέσω αερολυμάτων, ενώ η επιφανειακή απορροή είναι δυνατόν να μεταφέρει το διαλυτό χρώμιο σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες. Στα υπόγεια νερά, μπορεί να μεταφερθεί ποσότητα διαλυτού και μη απορροφημένου εξασθενούς χρωμίου και συμπλόκων τρισθενούς χρωμίου, μέσω διήθησης από το έδαφος. Η όξινη βροχή, μπορεί να δημιουργήσει ευνοϊκές συνθήκες έκπλυσης των διαλυτών ενώσεων του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου (Τσάκου, 2011, Santonen et al., 2009).

Στα φυσικά νερά, το χρώμιο εμφανίζεται με δυο μορφές Cr(III) και Cr(VI) (Εικόνα 2).



Εικόνα 2 Διάγραμμα pH-Eh για το σύστημα Cr-O-H₂O (πηγή: Jacobs et al., 2004).

Η παρουσία των δυο αυτών οξειδωτικών βαθμίδων εξαρτάται από τις διάφορες διεργασίες, όπως οξειδοαναγωγή, καθίζηση, διάλυση, προσρόφηση και εκρόφηση (Εικόνα 3). Το τρισθενές χρώμιο συναντάται συνήθως σε αναερόβιες συνθήκες, ενώ το εξασθενές σε αερόβιες. Ωστόσο, η εμφάνισή τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH των νερών. Σε ουδέτερες έως βασικές συνθήκες, το τρισθενές χρώμιο τείνει να καθιζάνει, ενώ σε όξινες τείνει να διαλυτοποιείται. Τα

ιόντα του εξασθενούς χρωμίου, ενώ είναι εξαιρετικά διαλυτά σε όλες τις τιμές του pH, είναι δυνατόν να καθιζάνουν παρουσία κάποιων δισθενών κατιόντων. Διάφοροι μηχανισμοί, όπως η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, είναι δυνατόν να καταστήσουν το τρισθενές χρώμιο κυρίαρχη μορφή σε οξυγονωμένα επιφανειακά νερά (Bartlett, 1991).

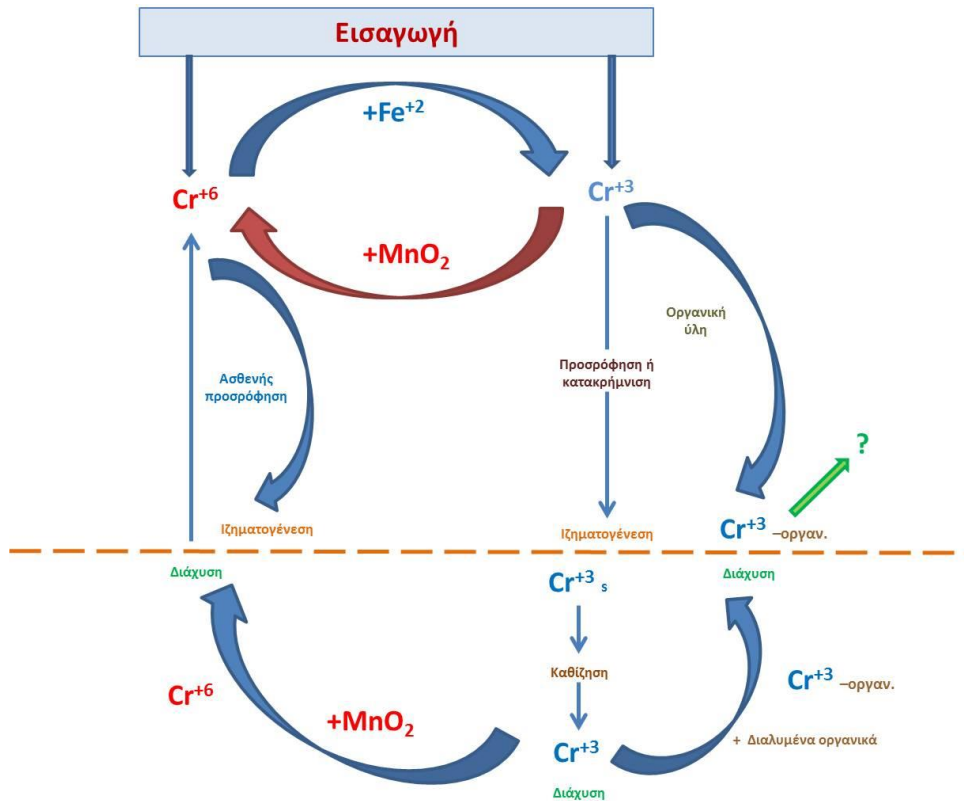
Η κινητικότητα του χρωμίου στα υπόγεια νερά, εξαρτάται από τη διαλυτότητά του και την τάση του να προσροφάται ή να εκροφάται στα εδάφη ή τα υδροφόρα μέσα. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι συνδεδεμένα με τη χημική σύσταση του υπόγειου νερού και τα χαρακτηριστικά του εδάφους (Calder, 1988).

Σε υδροφόρους ορίζοντες με υψηλή υδραυλική αγωγιμότητα, όπως η άμμος, τα χαλίκια, τα διαρρηγμένα πετρώματα, το ρυπαντικό φορτίο του χρωμίου μεταναστεύει γρήγορα, λόγω της ταχύτητας του νερού, αντίθετα με μικρότερης υδραυλικής αγωγιμότητας υδροφορείς (Camacho, 2000).

Το τρισθενές χρώμιο είναι ιδιαίτερα δυσκίνητο στα περισσότερα υπόγεια νερά, λόγω καθίζησης των ενώσεών του και χαμηλής διαλυτότητας, σε ουδέτερες έως αλκαλικές τιμές. Επίσης, σε ουδέτερες έως ελαφρά όξινες τιμές, απομακρύνεται από το διάλυμα, μέσω ρόφησης, η οποία αυξάνεται, όσο μεγαλώνει το pH.

Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο είναι ιδιαίτερα ευκίνητο στους αβαθείς υδροφόρους, λόγω αυξημένης διαλυτότητας και μικρής έως μέτριας ρόφησης των ανιονικών μορφών του, σε ουδέτερα και αλκαλικά νερά ενώ, όσο ελαττώνεται το pH, η ρόφησή τους αυξάνεται (Μεγρεμή, 2010).

Η εμφάνιση του εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια νερά, συνδέεται έντονα με την παρουσία υπερβασικών πετρωμάτων, όπως περιδοτίτες, χρωμίτες και σερπεντινίτες (Early and Rai, 1997, Cooper, 2002, Fantoni et al., 2002, Oze et al., 2007, Μεγρεμή, 2010, Economou-Eliopoulos et al., 2011, Moraetis et al. 2012, Megremi, 2013, Kaprara et al., 2015). Η σερπεντινίωση συνιστά μια οξειδωτική κατάσταση, που δημιουργεί αλκαλικά νερά, τα οποία ευνοούν την οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές. Στην Ελλάδα, λόγω της μεγάλης εξάπλωσης των οφιολιθικών σχηματισμών, κύρια μέλη των οποίων είναι τα υπερβασικά πετρώματα, η παρουσία χρωμίου στα υπόγεια νερά ευνοείται.

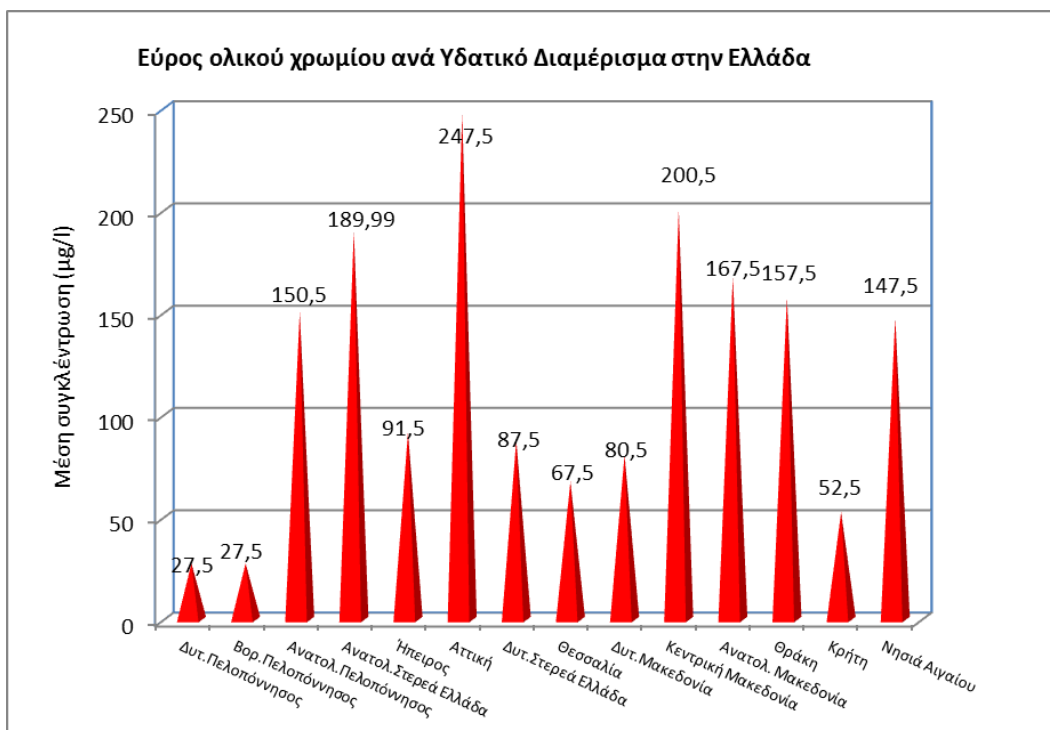


Εικόνα 3 Ο κύκλος του χρωμίου στο υδατικό περιβάλλον.

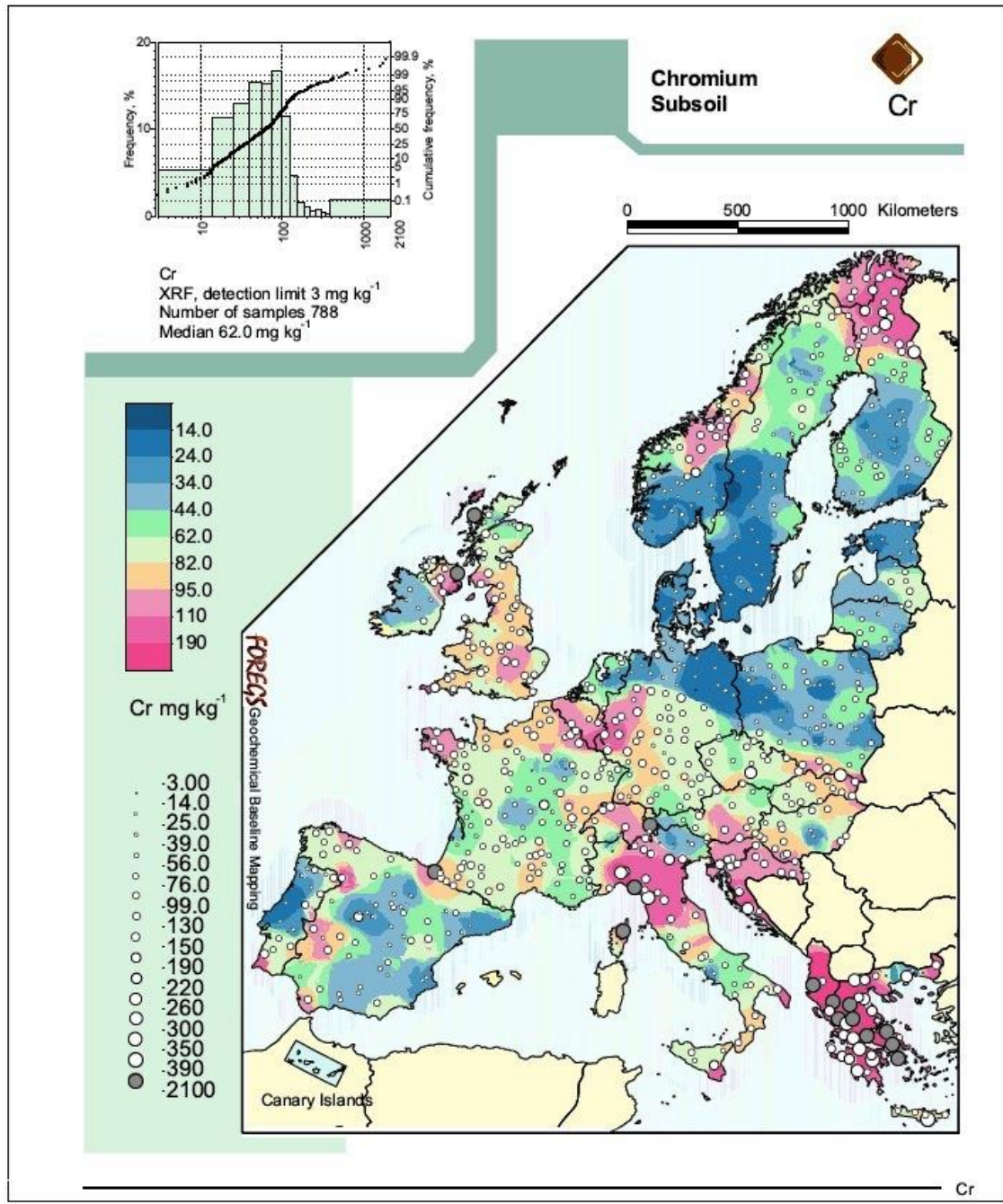
Στην Εικόνα 1 δίνεται η χωρική κατανομή του χρωμίου στην Ελλάδα. Η Ελλάδα φαίνεται βάσει των χαρτών (Εικόνες 6,7,8), ότι είναι στις υψηλές ζώνες συγκέντρωσης χρωμίου και στις τρεις κατηγορίες (εδάφη, υπέδαφος και επιφανειακά νερά). Η μεγαλύτερη μέση συγκέντρωση του ολικού χρωμίου μετρήθηκε στην Αν. Στερεά Ελλάδα, ενώ η μικρότερη στην Ήπειρο. Στην Αττική, στην Αν. Στερεά Ελλάδα και στην Κεντρική Μακεδονία, παρουσιάζεται το μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου (Εικόνες 4,5). Η Ελλάδα είναι πλούσια σε υπερβασικά πετρώματα και εμφανίζει αξιόλογα κοιτάσματα χρωμίτη, γι' αυτό το λόγο εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου σε σχέση με άλλες χώρες, όπως φαίνεται στους παρακάτω χάρτες.



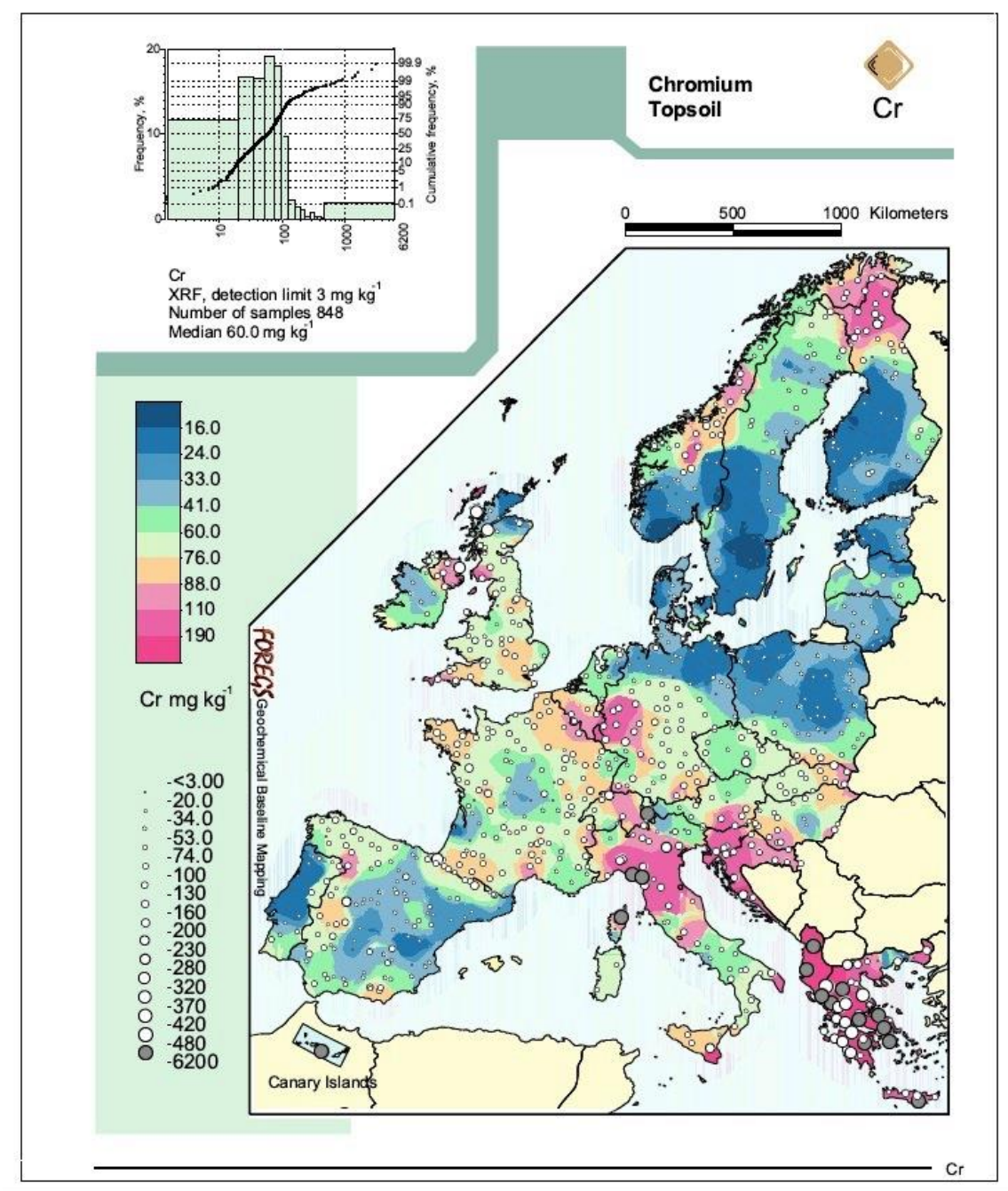
Εικόνα 4 Μέση συγκέντρωση χρωμίου ανά υδατικό διαμέρισμα (πηγή: Τέττας, 2012).



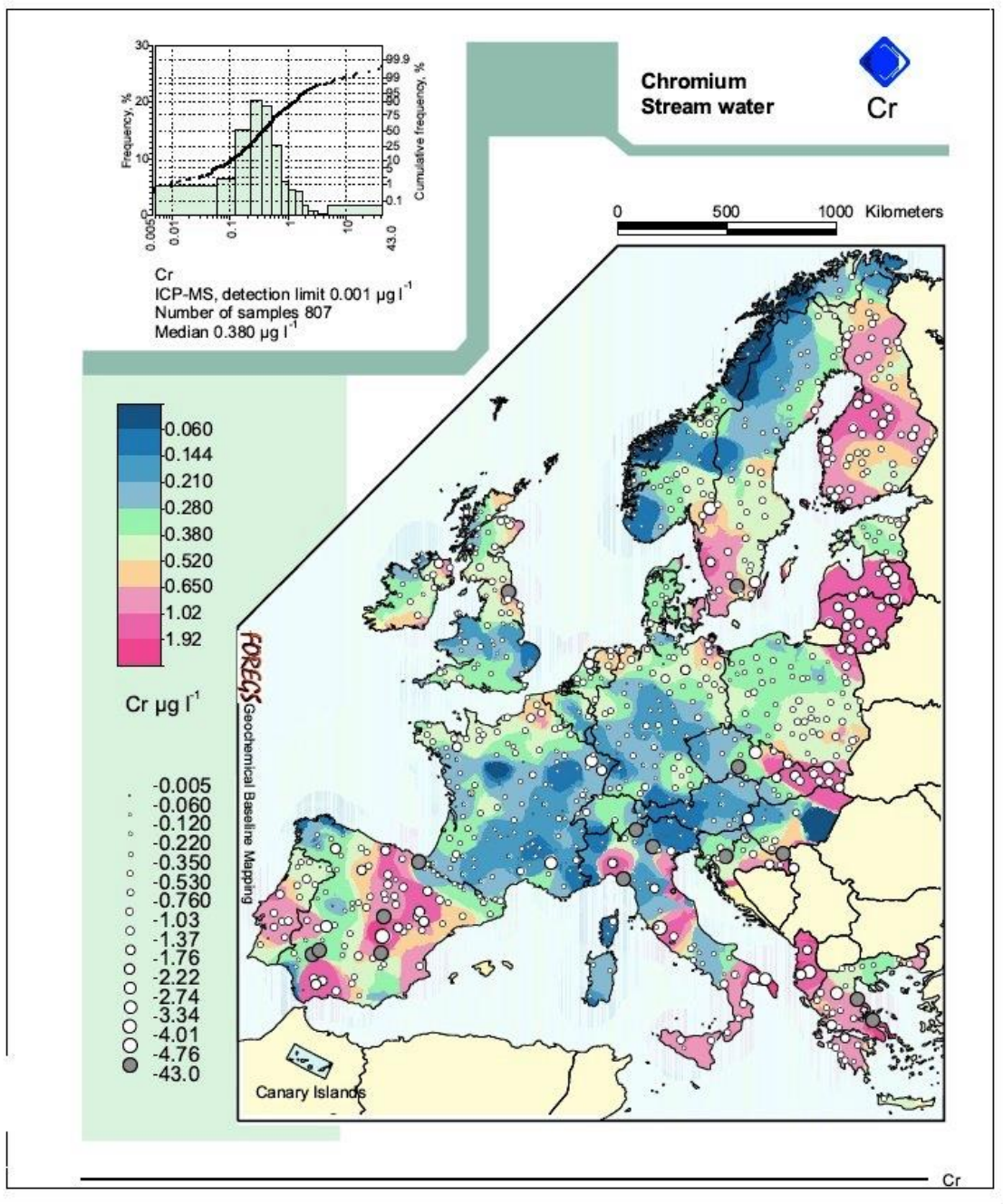
Εικόνα 5 Εύρος ολικού χρωμίου ανά υδατικό διαμέρισμα (πηγή: Τέττας, 2012).



Εικόνα 6 Χωρική κατανομή χρωμίου στο υπέδαφος της Ευρώπης (πηγή: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/>).



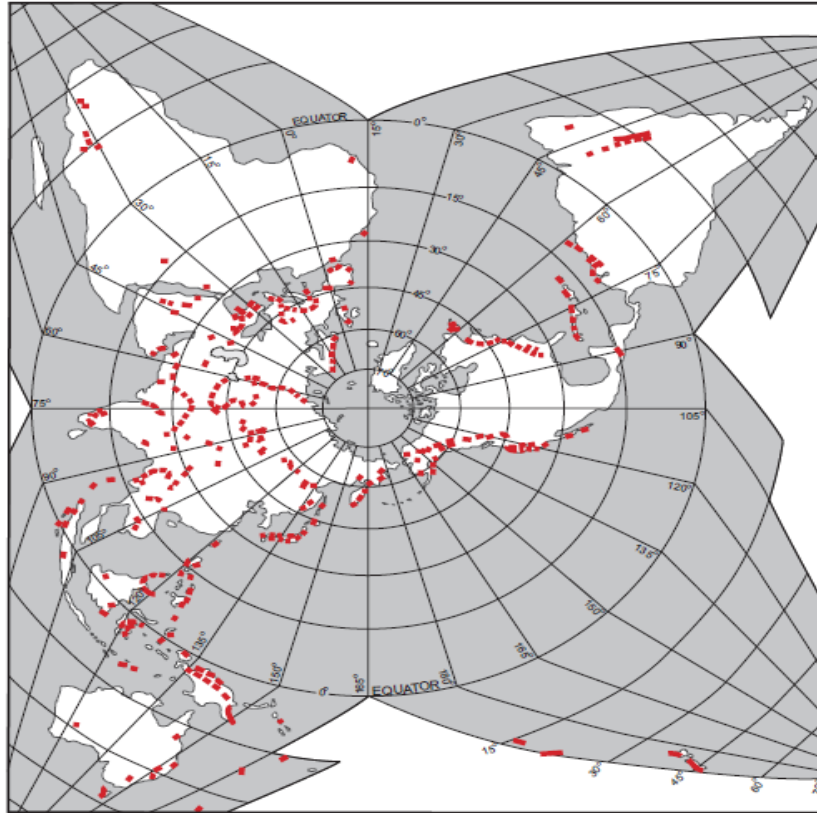
Εικόνα 7 Χωρική κατανομή χρωμίου στα εδάφη της Ευρώπης (πηγή: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas>).



Εικόνα 8 Χωρική κατανομή χρωμίου στα επιφανειακά νερά της Ευρώπης (πηγή: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/>).

Το τρισθενές χρώμιο είναι βασικό θρεπτικό συστατικό οργανισμών καθώς συμμετέχει στις διαδικασίες μεταβολισμού τους. Ωστόσο, η παρουσία του σε υψηλά επίπεδα δύναται να προκαλέσει προβλήματα υγείας (ναυτία, καρκίνος πνεύμονα), ενώ σε συγκεντρώσεις που αγγίζουν τα 0.1 mg/g του σωματικού βάρους μπορεί να αποβεί θανατηφόρο. Το εξασθενές είναι ιδιαίτερα επιβλαβές για την υγεία, λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις. Λόγω της έντονης κινητικότητάς του, διαπερνά τις κυτταρικές μεμβράνες και εισαγόμενο στο πλάσμα του αίματος κινείται σε όλο το σώμα προκαλώντας ποικίλες σοβαρές ασθένειες (Weng et al., 1993).

Η κατανομή του ολικού χρωμίου στα φυσικά νερά μελετήθηκε εκτενώς το 1978 από τους Barnes και Langmuir. Το χρώμιο ανευρέθηκε σε συγκεντρώσεις πολύ υψηλότερες σε δείγματα νερών σε περιβάλλον υπερβασικών πετρωμάτων σε σχέση με περιβάλλοντα ανθρακικών πετρωμάτων, σχιστολίθων, αργίλων και όξινων πυριγενών. Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις των υδατικών φάσεων αντικατοπτρίζουν έμμεσα τις διαφορές στις περιεκτικότητες των πετρωμάτων (Barnes & Langmuir, 1978). Σε παγκόσμιο επίπεδο, παρατηρείται η μέση περιεκτικότητα χρωμίου σε περιδοτίτες και βασάλτες στα 1800 και 185 ppm αντίστοιχα, εμφανώς μεγαλύτερη από τις μέσες περιεκτικότητες σε άλλα πετρώματα όπως σε ασβεστόλιθους (11 ppm), σε ιζηματογενή (35 ppm), σε γρανίτες (22 ppm) και σε σχιστόλιθους (90 ppm - Faure, 1992). Η μέση σύσταση του στερεού φλοιού της γης σε χρώμιο είναι 102 mg/kg. Γενικά, το χρώμιο στο γήινο φλοιό συγκεντρώνεται σε υπερβασικά πετρώματα και σερπεντινωμένους οφιόλιθους (Oze et al., 2007). Το σύνολο αυτών των σχηματισμών και η χωρική κατανομή τους στον κόσμο απεικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 9).



Εικόνα 9 Χωρική κατανομή σερπεντινιτών και οφιολιθών στον κόσμο (προβολή από το βόρειο πόλο, Oze et al., 2007)

Εντούτοις, αυτά τα δεδομένα αφορούν γεωλογικούς σχηματισμούς και δεν επαρκούν για την εξαγωγή συμπερασμάτων σε σχέση με τα νερά. Μελέτες έδειξαν συγκεντρώσεις 11 ppb για το Cr(III) και 12 ppb για το Cr(VI) σε εδαφικά νερά περιβάλλοντα από υπερβασικά πετρώματα (Robles-Camacho & Armienta, 2000), γεγονός που υποδεικνύει πιθανή ικανότητα των σχηματισμών αυτών, να απελευθερώνουν ιόντα χρωμίου στα νερά σε συγκεντρώσεις αρκετά υψηλές.

Το εξασθενές χρώμιο θεωρούνταν ότι προκύπτει, κυρίως, από ανθρωπογενή δραστηριότητα (Bartlett & James, 1988). Μολαταύτα, έχουν παρατηρηθεί σε πολλές περιοχές (Νέα Καληδονία, Μεξικό, Καλιφόρνια, Ιταλία, Ελλάδα) φυσικώς προερχόμενες υψηλές συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου (και συνεπώς και εξασθενούς), οι οποίες σε αρκετές περιπτώσεις υπερβαίνουν το όριο των 50ppb (ολικού χρωμίου) στο πόσιμο νερό, του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας. Οι διεργασίες από τις οποίες το Cr(III) απελευθερώνεται στην υδατική φάση από χρωμιούχα πετρώματα είναι πολύπλοκες, καθώς κύρια χρωμιούχα ορυκτά, όπως ο χρωμίτης, είναι ανθεκτικά στις διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες, στη διαγένεση αλλά και σε μικρού βαθμού αντιδράσεις μεταμόρφωσης (Oze et al., 2007). Εν συνεχεία, ορυκτά οξειδία του μαγγανίου, κυρίως, διαθέτουν χημικά ενεργές επιφάνειες και κατάλληλο οξειδοαναγωγικό δυναμικό ώστε το Cr(III) να οξειδώνεται σε Cr(VI). Χαρακτηριστικά παραδείγματα ανεύρεσης γεωγενούς

εξασθενούς χρωμίου είναι: (α) πηγές σε υπερβασικά πετρώματα κοντά στο Cazadero της Καλιφόρνια, όπου οι συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου βρέθηκαν στα 12 – 22 ppb, (β) νερά σερπεντινωμένων εδαφών στην Tehama Country (CA) στα 20 ppb, (γ) σε εδαφικά νερά από συμπλέγματα οφιολίθων στην περιοχή La Spezia της Ιταλίας, με συγκεντρώσεις 5-73 ppb, (δ) σε εδαφικά νερά στο Leon Valley του Μεξικού, σε συγκεντρώσεις 12 ppb, με υπαίτια τα υπερβασικά πετρώματα της Sierra de Guanajuato, (ε) εδαφικά νερά περιοχών της Mojave Desert, στα 60 ppb (Oze et al., 2007).

Οι περιεκτικότητες του χρωμίου στα εδάφη μπορούν να φτάσουν υψηλές τιμές ανάλογα με διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες (1000 – 60.000 mg/kg). Το χρώμιο ανευρίσκεται σε οξειδία όπως ο χρωμίτης καθώς και σε άλλα ορυκτά όπως φυλλοπυριτικά ή ινοπυριτικά, ως υποκατάσταση κυρίως σε οκταεδρικές θέσεις άλλων μετάλλων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το χρώμιο δύναται κυρίως να απομακρυνθεί από τις θέσεις που καταλαμβάνει στα πυριτικά πλέγματα, παρά από τα οξειδία του χρωμίου (χρωμίτης). Στη συνέχεια, το απελευθερωμένο Cr(III) προσροφάται σε αργιλικά ορυκτά και καταβυθίζεται ως καθαρό υδροξείδιο ή ως υδροξείδια των Al(III) και Fe(III) (Rai et al. 1984).

Παρόλο που ο χρωμίτης αποτελεί το κύριο ορυκτό του χρωμίου σε υπερβασικά πετρώματα, εντούτοις παρουσιάζει πολύ χαμηλή διαλυτότητα, σε όλο των φάσμα των περιβαλλοντικών και γεωλογικών συνθηκών. Ταυτόχρονα, τα οξειδωτικά μέσα του χρωμίου που απαντούν στη φύση είναι ελάχιστα. Οι διεργασίες διάλυσης χρωμίου στα νερά οφείλονται κυρίως στην ύπαρξη υπερβασικών πετρωμάτων, ενώ η οξειδωσή του σε λίγους φυσικούς παράγοντες, κυρίως στην παρουσία οξειδίων του μαγγανίου. Έτσι, το χρώμιο στα νερά προκύπτει από τη διάλυση ορυκτών βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων ως τρισθενές, και στη συνέχεια, μετατρέπεται σε εξασθενές υπό την επίδραση οξειδωτικών μέσων όπως τα οξειδία του μαγγανίου (Oze et al., 2007).

2. Η περιοχή μελέτης

Η περιοχή μελέτης είναι η Κεντρική Εύβοια.

2.1 Η Κεντρική Εύβοια

Η Εύβοια ανήκει στο διαμέρισμα της Στερεάς Ελλάδας και διαιρείται σε 8 δήμους. Η έρευνα επικεντρώνεται στο κεντρικό κομμάτι της νήσου. Οι περιοχές στις οποίες εστιάζεται το ενδιαφέρον είναι ο δήμος Μαντουδίου-Λίμνης-Αγ.Αννης.



Εικόνα 10 Γεωγραφική περιοχή έρευνας

2.2 Γεωμορφολογικά στοιχεία Εύβοιας

Το μέσο υψόμετρο στην Κεντρική Εύβοια είναι 335 m και η μέση κλίση του τοπογραφικού ανάγλυφου είναι 28%. Ήπιες μορφολογικές κλίσεις παρατηρούνται στο πεδινό τμήμα, στο νότιο τμήμα της περιοχή, στις περιοχές των Πολιτικών, Καστέλλας, Ψαχνών και Αγ.Τριάδας.

Το ανάγλυφο της περιοχής έρευνας, χαρακτηρίζεται:

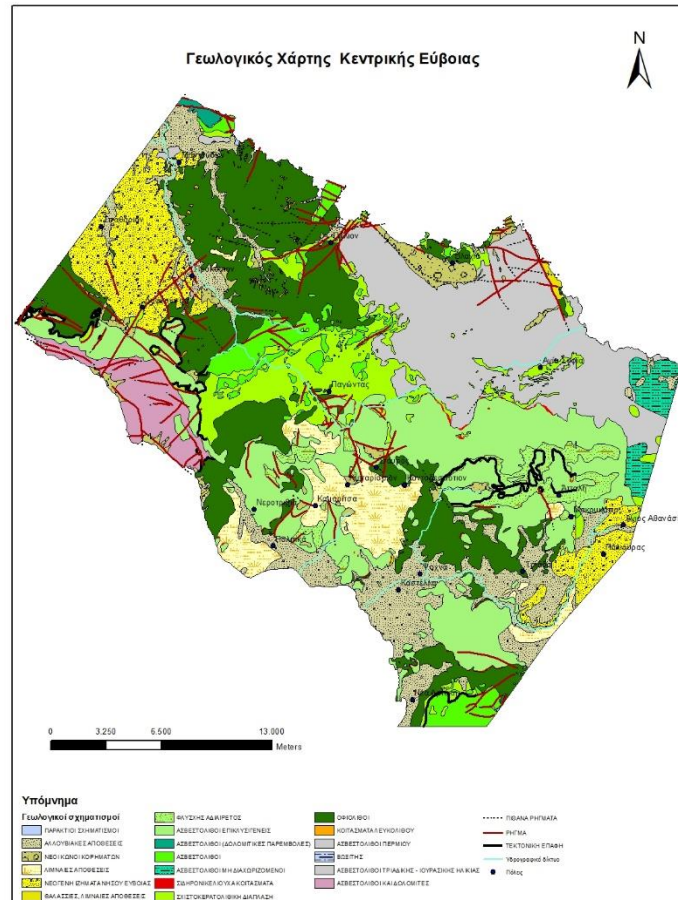
- Πεδινό (έως 200μ.), στο νότιο και βόρειο-δυτικό τμήμα της περιοχής έρευνας.
- Ημιορεινό έως λοφώδες (200μ. έως 500μ.) στις παρυφές της κοιλάδας
- Ορεινό (500-800 μ), στα βόρειο δυτικά της Νεροτριβιάς, στα δυτικά όρια της περιοχής προς τον Ευβοϊκό και στο κεντρικό-ανατολικότερα του Παγώντα.
- Πολύ ορεινό (>800 μ), στα νότια και δυτικά περιθώρια της περιοχής έρευνας

Η περιοχή έρευνας καλύπτει συνολικά μια έκταση περίπου 739 km². Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο τμήμα της καλύπτεται από μεταβατικές δασώσεις

εκτάσεις (26%), δάση κωνοφόρων (25%) και ένα ποσοστό περί του 21% από αγροτικές καλλιέργειες. (Βασιλείου, 2013)

2.3 Γεωλογικά χαρακτηριστικά

Η ευρύτερη γεωλογική περιοχή στην οποία ανήκει και η Κεντρική Εύβοια, χαρακτηρίζεται από παλαιότεκτονισμένες ενότητες, οι οποίες έχουν ομογενοποιηθεί από την Ανωκρητιδική επίκλυση (Παπανικολάου Δ., 1986).



Εικόνα 11 Γεωλογικός χάρτης Κεντρικής Εύβοιας

Η Υποπελαγονική ζώνη με μη μεταμορφωμένους σχηματισμούς, αποτελεί το δυτικό περιθώριο του πελαγονικού υβώματος. Εμφανίζεται στην Ανατολική Στερεά Ελλάδα, Βόρεια Αττική, Αργολίδα, Εύβοια (Κεντρική και Βόρεια), Όθρυ, στον ορεινό όγκο της Πίνδου και σε μερικά νησιά των Κυκλάδων. Συνεχίζεται προς τα βόρεια, στην Αλβανία, με το όνομα ζώνη Mirdita και στη Γιουγκοσλαβία με το όνομα ζώνη Serbe. Στην Κεντρική Εύβοια, συναντώνται ενστρώσεις λευκών μαρμάρων (Κατσικάτσος, 1992).

Η δομή της Υποπελαγονικής ζώνης στην Κεντρική και Βόρεια Εύβοια από τα παλαιότερα προς τα νεότερα στρώματα έχει ως εξής (Κατσικάτσος, 1992):

- Νεοπαλαιοζωϊκούς, κυρίως κλαστικούς σχηματισμούς. Είναι λίγο ή καθόλου μεταμορφωμένοι και βρίσκονται με ασυμφωνία επίκλυσης πάνω στο κρυσταλλικό υπόβαθρο. Το πάχος τους φτάνει σε μερικές περιοχές, πολλές εκατοντάδες μέτρα. Είναι κλαστικά πετρώματα, με ενστρώσεις ασβεστολίθων, κυρίως στα ανώτερα μέλη του Περμίου. Η επίκλυση αυτή γίνεται άλλοτε στο Λιθανθρακοφόρο (Κεντρική Εύβοια) και άλλοτε στο Πέρμιο (Βόρεια Εύβοια). Στην Κεντρική Εύβοια απαντώνται μέσο-ανωλιθανθρακοφόροι σχηματισμοί με σχιστοψαμμίτες και σερικιτικούς σχιστόλιθους, μεγάλου πάχους (700 m) και κλαστικά πετρώματα με πολλές ανθρακικές ενστρώσεις του Περμίου. Στη Βόρεια Εύβοια εμφανίζονται ψαμμίτες, αρκόζες αργιλικόι σχιστόλιθοι, με ενστρώσεις ανθρακικές Περμίου, που το πάχος τους κυμαίνεται από 0 έως 400 m, λόγω της ανισόπαχης απόθεσης τους και της διάβρωσης τους που έλαβε χώρα κατά το Κατώτερο Τριαδικό.
- Σχηματισμούς του κατώτερου-Μέσου Τριαδικού (κλαστικούς σχηματισμούς, εκρηξιγενή πετρώματα και ασβεστόλιθους). Οι σχηματισμοί αυτοί αποτελούνται από: α) αργιλοψαμμιτικά πετρώματα β) βασικά εκρηξιγενή πετρώματα με τόφφους, που είναι κατά κανόνα υποθαλάσσιες εκχύσεις βασαλτικού μάγματος και γ) ασβεστόλιθοι αβαθούς θάλασσας. Οι σχηματισμοί αυτοί του κατώτερου-μεσοτριαδικού, με πάχος που υπερβαίνει τα 500 m σε κάποιες περιπτώσεις, βρίσκονται σε ασυμφωνία επίκλυσης πάνω στους παλιότερους σχηματισμούς.
- Μη μεταμορφωμένους ανθρακικούς σχηματισμούς του Μέσου-Ανώτερου Τριαδικού-Ανώτερου Ιουρασικού (ασβεστολίθων και δολομιτών). Πρόκειται για ανθρακικά ιζήματα μεγάλου πάχους, πολλές φορές περισσότερο από 1.000 m, που έχουν αποτεθεί σε αβαθή θάλασσα, η οποία αποτελούσε μια εκτεταμένη υποθαλάσσια πλατφόρμα.

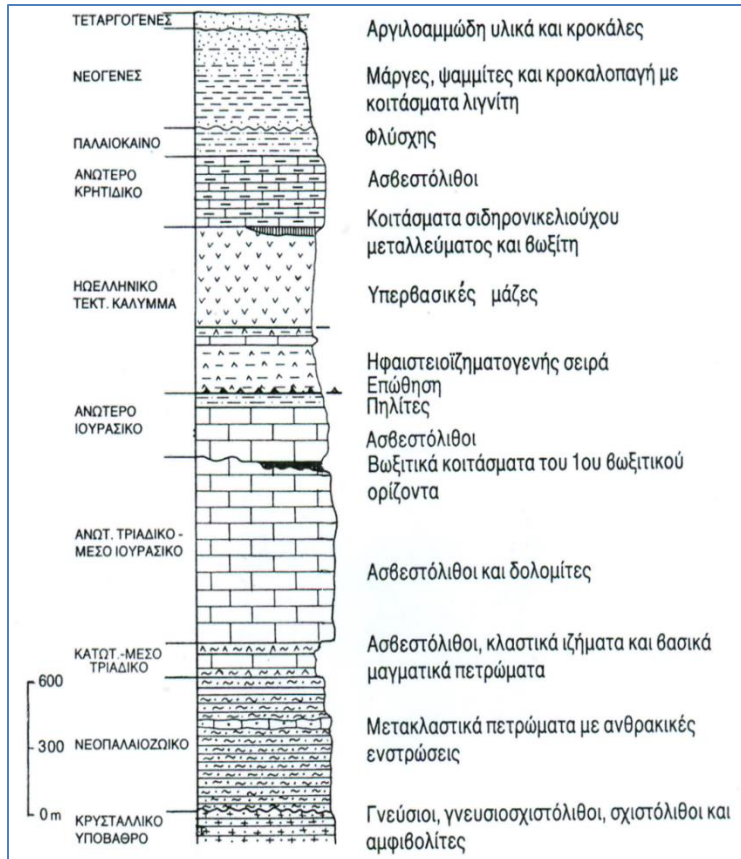
Μεγάλες μάζες οφιολιθικών πετρωμάτων, έχουν επωθηθεί πάνω στους προηγούμενους σχηματισμούς, που συνοδεύονται από ιζήματα βαθιάς θάλασσας, συμπεριλαμβανομένων και των σχηματισμών της Μαλιακής ζώνης και γενικότερα του Ηωκαινικού τεκτονικού καλύμματος. Το τεκτονικό κάλυμμα που έχει ονομαστεί και Ηωελληνικό τεκτονικό (Jacobshagen et al., 1976) περιλαμβάνει σχηματισμούς ωκεάνιας προέλευσης, από οφιολιθικά πετρώματα και βαθιάς θάλασσας ιζήματα, που στο σύνολο τους αποτελούν ένα πρώιμο τεκτονικό κάλυμμα επωθημένο πάνω στην ανθρακική πλατφόρμα της Πελαγονικής ζώνης. Εκτεταμένες είναι οι εμφανίσεις του Ηωελληνικού τεκτονικού

καλύμματος στην Κεντρική και Βόρεια Εύβοια. Οι οφιολιθικές μάζες με τα συνοδά βαθιάς θάλασσας ιζήματα που «εκβλήθηκαν» με το κλείσιμο του ωκεανού της Αλμωπίας, σχεδόν στο σύνολο τους έχουν διαβρωθεί. Οι επωθημένοι σχηματισμοί διακρίνονται στους εξής επί μέρους: α) στους ηφαιστειοϊζηματογενείς β) στις μάζες υπερβασικών γ) στις διάφορες σειρές τριαδικο-ιουρασικών σχηματισμών βαθιάς θάλασσας. Όσον αφορά το οφιολιθικό κάλυμμα παρά την προανωκρητιδική του διάβρωση εμφανίζεται ιδιαίτερα εκτεταμένο στην Εύβοια. Οι οφιολιθικές αυτές μάζες συνίστανται κυρίως από σερπεντινιωμένους περιδοτίτες, οι οποίοι εγκλείουν κοιτάσματα λευκόλιθου.

- Επικλυσιογενείς ανωκρητιδικούς ασβεστολίθους. Η έναρξη της απόθεσης τους γίνεται συνήθως στο Κενομάνιο και συνεχίστηκε μέχρι και το Μαιστρίχτιο, το πάχος τους κυμαίνεται από 150-600 m. Στην Κεντρική Ευβοια στη βάση των ασβεστολίθων αυτών απαντώνται πολλά μεγάλα κοιτάσματα σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος.
- Ιζήματα φλύσχη. Οι μαιστρίχτιοι ασβεστόλιθοι μεταβαίνουν βαθμιαία προς τα πάνω σε ιζήματα του φλύσχη, που συνίστανται κυρίως από συμπαγείς μάργες, που μεταπίπτουν σε μαργαϊκούς ψαμμίτες και ψαμμίτες. Τα Νεογενή ιζήματα της ευρύτερης περιοχής της Κεντρικής Εύβοιας, απαντώνται στη λεκάνη Παλιούρα. Πρόκειται για λιμναία ιζήματα που εγκλείουν λιγνιτικά κοιτάσματα. Συνίστανται κυρίως από μάργες, οι οποίες εναλλάσσονται με αργίλους, ψαμμίτες και κροκαλοπαγή. Οι Τεταρτογενείς αποθέσεις είναι περιορισμένης έκτασης και με μικρό πάχος. Αποτελούνται από συνεκτικά κροκαλοπαγή, αργιλικά υλικά, ασύνδετες κροκάλες και χαλαρά αργιλοαμμώδη υλικά, αναπτύσσονται στις κοιλάδες και στις πεδινές περιοχές (Kasikatsos et al., 1969).

Στην περιοχή έρευνας απαντώνται κυρίως ανθρακικοί σχηματισμοί, υπερβασικά μέλη οφιολιθικών συμπλεγμάτων, σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα, κοιτάσματα μαγνησίτη, καθώς και μεταλλικοί σχηματισμοί. Οι σημαντικότερες υπερβασικές μάζες απαντώνται στο κεντρικό και βόρειο τμήμα της Εύβοιας (Γκάρτζος et al., 1994).

Παρακάτω αναφέρονται επιγραμματικά οι κύριοι γεωλογικοί σχηματισμοί της ευρύτερης περιοχής δειγματοληψίας.



Εικόνα 12 Στρωματογραφική στήλη της Κεντρικής και Βόρειας Εύβοιας (κατά Γ. Κατσικάτσο, από γεωλογικό χάρτη του νότιου τμήματος του φύλλου ``Λίμνη``, κλίμακας 1:50.000, ΙΓΜΕ, 1980)

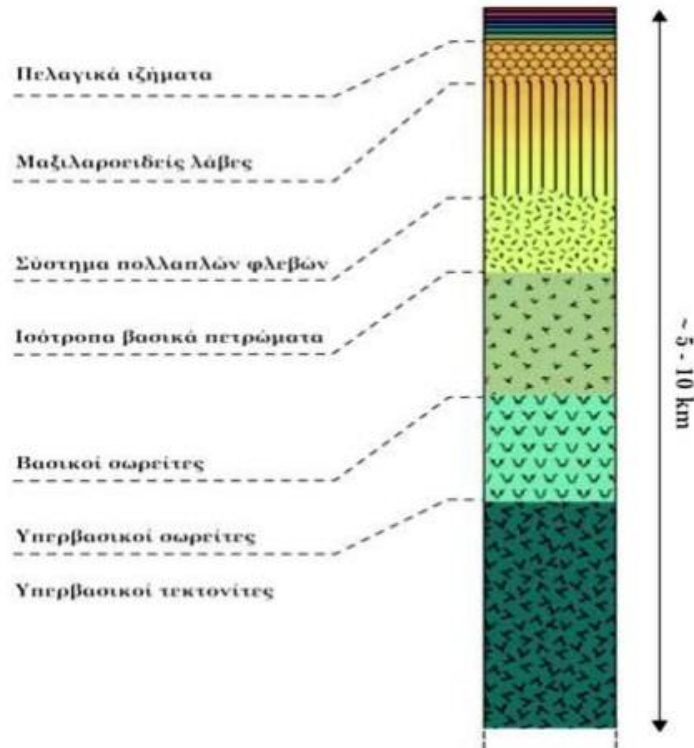
3. Κύριοι λιθολογικοί σχηματισμοί στην περιοχή μελέτης

Στην περιοχή έρευνας απαντώνται κυρίως ανθρακικοί σχηματισμοί, υπερβασικά μέλη οφιολιθικών συμπλεγμάτων, σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα, κοιτάσματα μαγνησίτη, καθώς και μεταλλικοί σχηματισμοί. Οι σημαντικότερες υπερβασικές μάζες απαντώνται στο κεντρικό και βόρειο τμήμα της Εύβοιας (Γκάρτζος et.al. 1994).

3.1 Οι οφιολιθικοί σχηματισμοί

Οι οφιόλιθοι αποτελούν σύμπλεγμα βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων συνοδευόμενα πολλές φορές από ιζήματα βαθιάς θάλασσας και αποτελούν τμήμα του ωκεάνιου φλοιού. Η τυπική λιθοστρωματογραφική διάρθρωση ενός πλήρους οφιολιθικού συμπλέγματος από τα κατώτερα προς τα ανώτερα μέλη είναι η ακόλουθη (Εικόνα 13):

- Υπερβασικοί τεκτονίτες (λερζόλιθοι, χαρτσβουργίτες, δουνίτες)
- Σωρευτικά υπερβασικά πετρώματα
- Γαββρικά πετρώματα με σωρευτικούς και μη σωρευτικούς χαρακτήρες
- Βασικής σύστασης σύστημα πολλαπλών φλεβών
- Βασικής σύστασης ηφαιστειακές σειρές συχνά σε μαξιλαροειδείς δομές
- Πελαγικές ιζηματογενείς ακολουθίες (κερατόλιθοι, αργιλικοί σχίστες, ασβεστόλιθοι)



Εικόνα 13 Τυπική λιθοστρωματογραφική διάρθρωση ενός πλήρους οφιολιθικού συμπλέγματος

3.2 Ανθρακικοί σχηματισμοί

Οι ανθρακικοί σχηματισμοί στην Κεντρική και Βόρεια Εύβοια, είναι κυρίως (Κατσικάτσος, 1992):

- Μη μεταμορφωμένοι ανθρακικοί σχηματισμοί του Μέσου-Ανώτερου Τριαδικού-Ανώτερου Ιουρασικού (ασβεστόλιθοι και δολομίτες). Πρόκειται για ανθρακικά ιζήματα μεγάλου πάχους, πολλές φορές περισσότερο από 1.000 m, που έχουν αποτεθεί σε αβαθή θάλασσα, η οποία αποτελούσε μια εκτεταμένη υποθαλάσσια πλατφόρμα.
- Επικλυσιγενείς ανω κρητιδικό ασβεστόλιθοι. Η έναρξη της απόθεσης τους γίνεται συνήθως στο Κενομάνιο και συνεχίστηκε μέχρι και το Μαιστρίχτιο, το πάχος τους κυμαίνεται από 150-600 m. Στην Κεντρική Ευβοια στη βάση των ασβεστολίθων αυτών απαντώνται πολλά μεγάλα κοιτάσματα σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος.

4. Τα κύρια πετρώματα στην περιοχή μελέτης

Οι περιδοτίτες αποτελούν το κατώτερο τμήμα ενός οφιολιθικού συμπλέγματος και περιλαμβάνουν τα υπερβασικά πετρώματα της σειράς. Οι κύριοι λιθότυποι των περιδοτιτών είναι οι δουνίτες, λερζόλιθοι, χαρτζουργίτες και πυροξενίτες και πολλές φορές συνδέονται με χρωμιτικές εμφανίσεις. Τα κύρια ορυκτά των περιδοτιτών είναι ο ολιβίνης και πυρόξενος. Τα υπερβασικά πετρώματα υπόκεινται σε διεργασίες από τις οποίες προκύπτουν οι σχηματισμοί των σερπεντινιτών και των λατεριτών.

Οι σερπεντινίτες αποτελούν εξαλλοιωμένα πετρώματα της οφιολιθικής σειράς και προέρχονται από την υδροθερμικές διεργασίες τις οποίες υφίστανται τα υπερβασικά πετρώματα.

Οι σιδηρονικελιούχοι λατερίτες προκύπτουν από την χημική αποσάθρωση υπερβασικών πετρωμάτων, τη λατεριτίωση. Οι σιδηρονικελιούχοι λατερίτες περιέχουν αιματίτη, γκαιίτη, μαγνητίτη, χρωμίτη και φυλλοπυριτικά ορυκτά. Το χρώμιο, που εμπεριέχεται στο λατερίτη, είναι δεσμευμένο κατά 35% στον αιματίτη, 12% στο χλωρίτη, 7% στον ιλλίτη και 46% στο χρωμίτη (Μπόσκος, et al., 1996).

5. Το χρώμιο

5.1 Τα χρώμιο στα ορυκτά της περιοχής μελέτης

Το χρώμιο στα υπερβασικά πετρώματα μπορεί να βρεθεί στη δομή των παρακάτω ορυκτών. Το μεγαλύτερο ποσοστό του χρωμίου ανευρίσκεται στο χρωμίτη.

Σπινέλλιος



Οι Σπινέλλιοι είναι ομάδα ορυκτών που μπορούν να διακριθούν σε τρεις σειρές:

α) σειρά σπινελλίων (υπό την στενή έννοια) (σπινέλλιος, ερκυνίτης, γκανίτης, γαλαξίτης).

β) σειρά μαγνητίτη (μαγνησιοφερίτης, μαγνητίτης, φρανκλινίτης, γιακομπσίτης, τρεβορίτης).

γ) σειρά χρωμίτη (μαγνησιοχρωμίτης, χρωμίτης).

Η κρυσταλλική δομή των σπινελλίων συνίσταται από εναλλασσόμενες σειρές οκταέδρων και τετραέδρων. Τα κυριότερα ορυκτά της ομάδας των σπινελλίων είναι ο σπινέλιος ($Mg Al_2 O_4$), ο μαγνητίτης ($FeO Fe_2O_3$) και ο χρωμίτης ($FeO Cr_2O_3$). Το είδος του σπινέλλιου είναι δυνατό να καθοριστεί από την προβολή της χημικής σύσταση του σπινέλλιου στο πρίσμα των σπινελλίων.

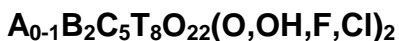
Πίνακας 1 Σειρές ορυκτών - Χημικός τύπος (Βασιλείου, 2013)

ΣΕΙΡΑ ΣΠΙΝΕΛΛΙΩΝ	Χημικός τύπος
Σπινέλλιος	$MgO Al_2 O_3$
Ερκυνίτης	$Fe^{2+}O Al_2 O_3$
Γκανίτης	$ZnO Al_2 O_3$
Γαλαξίτης	$MnO Al_2 O_3$
ΣΕΙΡΑ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ	
Μαγνητίτης	
Μαγνησιοφερίτης	$FeO Fe_2 O_3$
Ουλβοσπινέλιος	$MgO Fe_2 O_3$
Φρανκλινίτης	$Fe_2 TiO_4$
Γιακομπσίτης	$ZnO Fe_2 O_3$
Τρεβορίτης	$MnO Fe_2 O_3$
ΣΕΙΡΑ ΧΡΩΜΙΤΗ	
Χρωμίτης	$NiO Fe_2 O_3$
Μαγνησιοχρωμίτης	$FeO Cr_2 O_3$ $MgO Cr_2 O_3$

Ινοπυριτικά ορυκτά

Αμφίβολοι

Ο γενικός χημικός τύπος της αμφιβόλου είναι:



Όπου:

T (τετραεδρική θέση): Si, Al, Ti (ο μέγιστος αριθμός ατόμων τετραεδρικού Al ανά δομικό τύπο αμφιβόλου είναι 2)

C=(οκταεδρικές θέσεις)= Al, **Cr**³⁺, Ti, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg, Mn

B= Ca, Na, Mn, Fe²⁺, Mg

A: Na, K, κενό, Ca (στον καννιλλοϊτη μόνο)

Ένας μεγάλος αριθμός ιοντικών υποκαταστάσεων λαμβάνει χώρα στο πλέγμα της αμφιβόλου. Το Cr³⁺ καταλαμβάνει οκταεδρικές θέσεις.

Οι αμφίβολοι διακρίνονται στις εξής τέσσερις κύριες κατηγορίες με βάση το είδος των κατιόντων που καταλαμβάνουν τη B θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα τους: οι Fe-Mg-Mn-ούχες αμφίβολοι, οι Ca-ούχες αμφίβολοι, οι Na-ούχες αμφίβολοι και οι Ca-Na-ούχες αμφίβολοι.

Πυρόξενοι

Η χημική σύσταση των πυροξένων εκφράζεται με το γενικό τύπο



όπου: X=Na, Ca, Mn, Fe, Mg, Li (με τη συγκεκριμένη σειρά)

Y=Mn²⁺, Fe²⁺, Mg, Fe³⁺, Al³⁺, **Cr**³⁺, Ti⁴⁺

και Z=Si⁴⁺, Al³⁺

Στους πυρόξενους, τα τετράεδρα πυριτίου συνδέονται μεταξύ τους δημιουργώντας μονές αλυσίδες. Μεταξύ των αλυσίδων αυτών κατανέμονται τα κατιόντα X και Y. Γενικά, τα X κατιόντα είναι πιο ευμεγέθη απ' ό,τι τα Y. Το Cr³⁺ καταλαμβάνει οκταεδρικές θέσεις.

Οι πυρόξενοι διακρίνονται στις ακόλουθες υποομάδες, ανάλογα με το στοιχείο που κυριαρχεί στη θέση X:

- ✦ **Fe/Mg-ούχοι πυρόξενοι (κυρίως ορθορομβικοί)**, όταν η πλειονότητα των θέσεων X καταλαμβάνεται από Mg και Fe. Πρόκειται για συνεχή σειρά, μεταξύ ενσταίτη και φεροσιλίτη.
- ✦ **Ca-ούχοι πυρόξενοι (μονοκλινείς)**, στους οποίους το Ca καταλαμβάνει >2/3 των X θέσεων. Τα κυριότερα μέλη της σειράς αυτής είναι ο διοψίδιος, ο αυγίτης και ο εδενβεργίτης.
 - ✦ **Na-ούχοι πυρόξενοι (μονοκλινείς)**, όταν η πλειονότητα των X θέσεων καταλαμβάνεται από Na. Τα κυριότερα μέλη της σειράς αυτής είναι ο ιαδεΐτης και ο αιγιρίνης.
 - ✦ Ομφακίτης και ο αιγιρινικός αυγίτης είναι τα κύρια μέλη των Ca-Na-ούχων πυροξένων (μονοκλινείς).

Φυλλοπυριτικά ορυκτά

Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά πήραν τη συγκεκριμένη ονομασία επειδή αποτελούνται από «φύλλα τετραέδρων» και από «φύλλα οκταέδρων», τα οποία εναλλάσσονται, μεταξύ τους, κατά τον άξονα C.

Κάθε τετραεδρικό φύλλο αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου, τετράεδρα, δηλ. στα οποία το Si καταλαμβάνει το κέντρο κάθε τετραέδρου, ενώ οι τέσσερες κορυφές του τετραέδρου καταλαμβάνονται από |O|. Έξι όμοια τετράεδρα ενώνονται μεταξύ τους, μέσω των οξυγόνων της βάσης τους, δημιουργώντας, έτσι, εξαγωνικούς δακτυλίους. Ενώνεται, δηλ., με ομοιοπολικό δεσμό, ένα οξυγόνο της βάσης του ενός τετραέδρου, με ένα οξυγόνο της βάσης του γειτονικού του τετραέδρου. Με τον τρόπο αυτό, όλα τα |O| της βάσης του εξαγωνικού δακτυλίου είναι ουδέτερα, από άποψης σθένους. Αντίθετα, όλα τα οξυγόνα της κορυφής των τετραέδρων, τα οποία είναι προσανατολισμένα προς την κορυφή του εξαγωνικού δακτυλίου, έχουν από μία ελεύθερη μονάδα σθένους, με αποτέλεσμα τα έξι οξυγόνα του δακτυλίου να διαθέτουν, έξι ελεύθερες (ακόρεστες) μονάδες σθένους. Οι εξαγωνικοί δακτύλιοι αναπτύσσονται απεριόριστα κατά το οριζόντιο επίπεδο (\perp C), σχηματίζοντας ένα τετραεδρικό φύλλο. Σε πολλά ορυκτά, το Si^{4+} των τετραέδρων μπορεί να αντικατασταθεί από Al^{3+} , ή άλλα τρισθενή κατιόντα, ενώ το Al^{3+} των οκταέδρων, από Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ή και άλλα δισθενή κατιόντα.

Οι διάφορες ομάδες των φυλλοπυριτικών ορυκτών είναι δυνατό να σχηματιστούν με διάφορους συνδυασμούς τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων.

Έτσι, διακρίνουμε τρεις κύριες ομάδες φυλλοπυριτικών ορυκτών:

1. Ορυκτά δομής 1:1. Στην ομάδα αυτή, ένα τετραεδρικό φύλλο, εναλλάσσεται με ένα οκταεδρικό (T - O).
2. Ορυκτά δομής 2:1. Στην ομάδα αυτή, ένα οκταεδρικό φύλλο παρεμβάλλεται μεταξύ των δύο τετραεδρικών (T - O - T).
3. Ορυκτά δομής 2:1:1. Στην ομάδα αυτή, ένα, επιπλέον, οκταεδρικό φύλλο παρεμβάλλεται στη δομή T-O-T, οπότε η δομή γίνεται T.O.T.O.

Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά διακρίνονται στις παρακάτω ομάδες:

Ομάδα των σερπεντινών (αντιγορίτης, χρυσοτίλης, λιζαρδίτης).

Ομάδα των αργιλικών ορυκτών (περιλαμβάνει τους καντίτες, τους σμεκτίτες και τον ιλλίτη).

Ομάδα των μαρμαρυγιών (μοσχοβίτης, βιοτίτης, κλπ).

Ομάδα του τάλκη (τάλκης, πυροφυλλίτης).

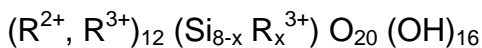
Ομάδα των χλωριτών (κλινόχλωρο, πεννίνης, δαφνίτης, κλπ).

Ομάδα σερπεντινών [M₆ Si₄O₁₀ (OH)₈]

Τα κύρια ορυκτά των σερπεντινών είναι ο λιζαρδίτης, ο αντιγορίτης και ο χρυσοτίλης.

Χλωρίτης

Τα ορυκτά της ομάδας των χλωριτών υπακούν στο γενικό τύπο:



όπου: R²⁺ = Mg, Fe²⁺, Mn, Ni, Zn



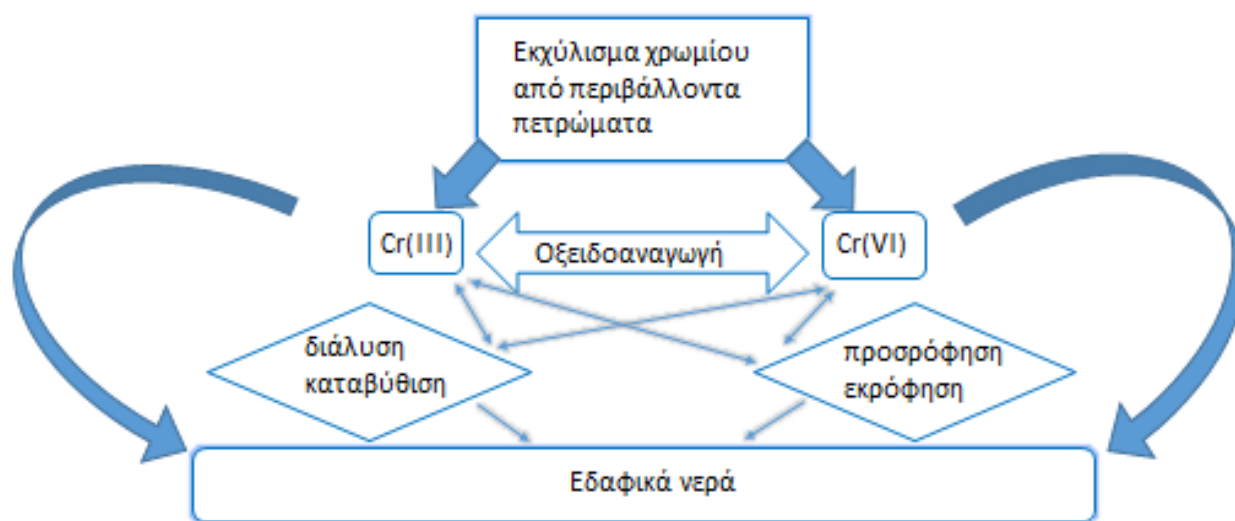
$$x = 1-3$$

Οι χλωρίτες είναι ορυκτά δομής T.O.T.O. Αποτελούνται από εναλλαγή ενός στρώματος T-O-T (τετράεδρο-οκτάεδρο-τετράεδρο) και ενός οκταεδρικού φύλλου στο διαστρωματικό χώρο.

5.2 Περιβαλλοντική χημεία χρωμίου

Οι διεργασίες που χαρακτηρίζουν την περιβαλλοντική χημεία του χρωμίου είναι οξειδοαναγωγικοί μετασχηματισμοί, καταβυθίσεις και διαλύσεις, προσροφήσεις και εκροφήσεις. Παρακάτω απεικονίζονται σχηματικά αυτές οι διεργασίες στις

οποίες συμμετέχουν σχεδόν αποκλειστικά τα δύο κυρίαρχα ιόντα που ανευρίσκονται στα υδάτινα περιβάλλοντα, το Cr(III) και το Cr(VI).



Εικόνα 14 Διάγραμμα ροής περιβαλλοντικών διεργασιών χρωμίου

Το χρώμιο εκχυλίζεται από τα χρωμιούχα ορυκτά στην τρισθενή μορφή. Καταβυθίζεται μερικώς, αναλόγως της οξύτητας, κυρίως ως υδροξείδιο του χρωμίου. Μεταβολές της οξύτητας δύνανται να επαναδιαλύσουν τις καταβυθισμένες ενώσεις. Το εν διαλύσει Cr(III), έρχεται σε επαφή με διάφορους οξειδωτικούς παράγοντες με αποτέλεσμα την οξείδωσή του σε Cr(VI). Το Cr(VI) δύναται να προσροφηθεί σε επιφάνειες διαφόρων ορυκτών, καθώς και σε εναλλαγή συνθηκών, να εκροφηθεί από αυτές. Το Cr(III), με τη σειρά του, αλληλοεπιδρά με τις επιφάνειες μεταλλικών ορυκτών και εδαφικών υλικών τελώντας διεργασίες προσρόφησης και εκρόφησης.

5.3 Η εκχύλιση του χρωμίου

Το χρώμιο, κατά το μεγαλύτερο ποσοστό βρίσκεται στους χρωμίτες. Οι χρωμίτες είναι πολύ δυσδιάλυτα ορυκτά και η φυσική εκχύλιση χρωμίου από αυτούς στα νερά θεωρείται αδύνατη. Το χρώμιο, όμως όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, εισέρχεται στο πλέγμα και άλλων ορυκτών όπως τα φυλλοπυριτικά, σερπεντίνης και χλωρίτης, οι δεσμοί των οποίων, είναι αρκετά ασθενέστεροι με αποτέλεσμα η πιθανότητα εκχύλισης του χρωμίου σε περιβαλλοντικές συνθήκες να είναι πολύ μεγάλη. Έτσι, στον περιδοτίτη και το σερπεντινίτη, το χρώμιο μπορεί να εκχυλιστεί από οκταεδρικές θέσεις που καταλαμβάνει στα φυλλοπυριτικά κυρίως ορυκτά, από υποκατάσταση Mg^{2+} και Fe. Όσον αφορά στους λατερίτες της

Κεντρικής Εύβοιας, το χρώμιο, εκχυλίζεται, συνήθως, όπως και το νικέλιο, από το χλωρίτη.

Το χρώμιο, ως στοιχείο μετάπτωσης, είναι ιδιαίτερα ευκίνητο σε ελαφρώς ως πολύ όξινα pH. Η κινητικότητά του μειώνεται με την αύξηση της αλκαλικότητας, η οποία ευνοεί και την καταβύθισή του υπό μορφή υδροξειδίου. Η διαδικασία της εκχύλισης του χρωμίου, είναι έντονη σε όξινα pH, ενώ σε αλκαλικά pH, μειώνεται δραστικά. Η γήρανση καταβυθισμένου υδροξειδίου οδηγεί στη δημιουργία τριοξειδίου του χρωμίου, με ταυτόχρονη αποβολή πρωτονίων, το οποίο είναι δυσδιάλυτο και συντηρείται ως ίζημα. Ταυτόχρονα, η έντονη προσρόφηση του χρωμίου από περιβάλλοντα ορυκτά και εδάφη έχει ως αποτέλεσμα την έντονη απομάκρυνσή του από τα προκύπτοντα διαλύματα των φυσικών εκχυλίσεων των πετρωμάτων.

Έτσι, η εκχύλιση του χρωμίου γίνεται με ταυτόχρονη και συνεχή απομάκρυνση του ιόντος από τα κυοφορούμενα διαλύματα με αποτέλεσμα την ακόρεστη συνέχισή της.

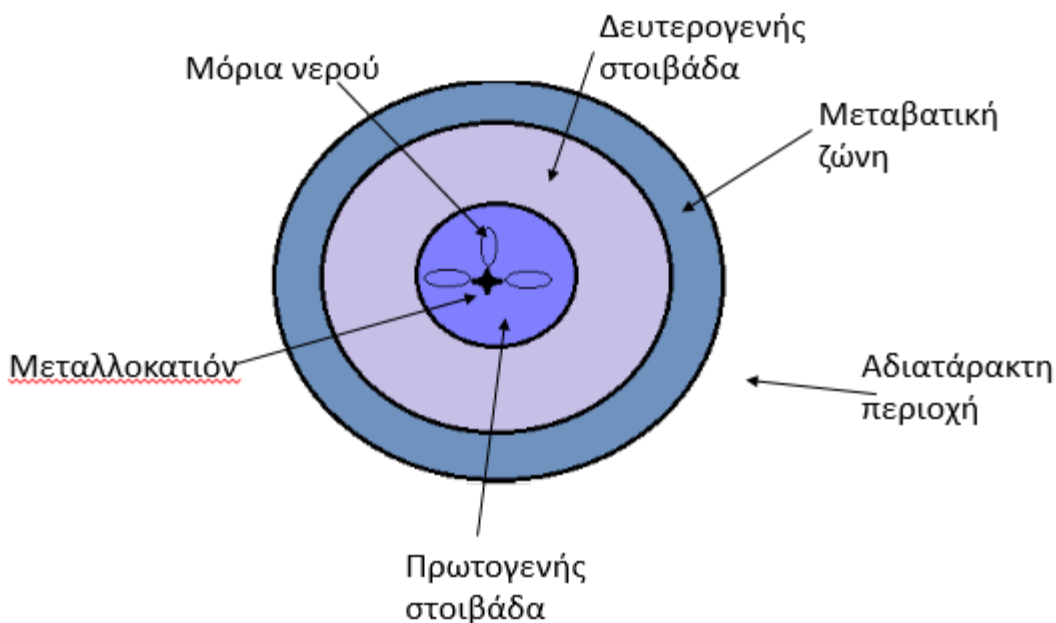
5.4 Το χρώμιο στα νερά

Το χρώμιο εν διαλύσει μπορεί να βρεθεί σε αρκετές οξειδωτικές βαθμίδες +2, +3, +6, με συνηθέστερη την +3. Κατά την οξειδωση του μεταβαίνει στην +6, στην οποία είναι και ιδιαίτερα τοξικό. Το Cr(III) είναι σχετικά δυσκίνητο στα υδατικά περιβάλλοντα ενώ το Cr(VI) είναι πολύ κινητικό.

5.4.1 Ενυδάτωση και υδρόλυση χρωμίου

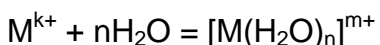
Κατά την επαφή του κατιόντος με το νερό, αυτό ενυδατώνεται, περιβάλλεται δηλαδή από μόρια νερού. Η συμπεριφορά αυτή είναι αποτέλεσμα ηλεκτροστατικών έλξεων ανάμεσα στο κατιόν και στο δίπολο του νερού. Αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς είναι η δημιουργία διακριτών περιοχών περιφερειακά των ιόντων, των στοιβάδων ενυδάτωσης. Οι στοιβάδες αυτές είναι τέσσερις, οι εξής:

- Πρωτογενής: όπου τα μόρια νερού αλληλοεπιδρούν χημικά με το κατιόν.
- Δευτερογενής: όπου τα μόρια νερού συγκρατούνται ηλεκτροστατικά σε σταθερές θέσεις.
- Μεταβατική ζώνη: ζώνη διαχωρισμού του ενυδατωμένου κατιόντος από την αδιατάρακτη περιοχή του διαλύματος.
- Αδιατάρακτη περιοχή διαλύματος: περιοχή η οποία αγνοεί την ύπαρξη του κατιόντος στο διάλυμα.

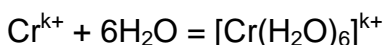


Εικόνα 15 Στοιβάδες ενυδάτωσης μεταλλοκατιόντος

Η χημική εξίσωση περιγραφής του φαινομένου είναι η εξής:

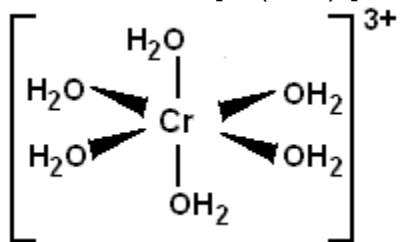


Το δισθενές χρώμιο στο νερό είναι αρκετά ασταθές με αποτέλεσμα την ταχεία οξειδωσή του προς ανώτερη βαθμίδα με την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογονοκατιόντων. Τα τρισθενή και εξασθενή ιόντα, παρουσία νερού υδρολύονται όπως όλα τα μεταλλοκατιόντα. Οι γενικές αντιδράσεις ενυδάτωσης των κατιόντων του χρωμίου θα μπορούσαν να γραφούν ως εξής:



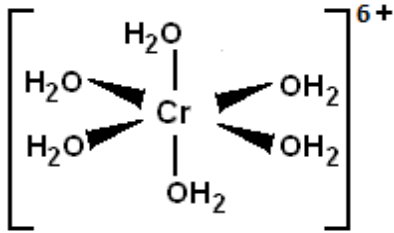
Τα 6 νερά ενυδάτωσης προκύπτουν από τον αριθμό σύνταξης των ιόντων του χρωμίου. Τα Cr(III) και Cr(VI) έχουν αριθμό συναρμογής 6.

Έτσι, το Cr(III) ενυδατώνεται ως:



Και το Cr(VI):



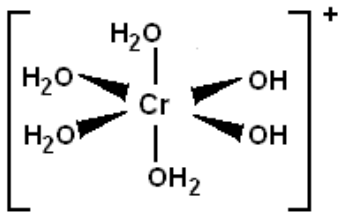


Παρόλα αυτά, κατά την ενυδάτωση κατιόντων μεταβάλλεται το pH αφού αυτά αντιδρούν με τα μόρια νερού μέσω της υδρόλυσης. Ως αποτέλεσμα, οι αντιδράσεις αυτές αποδίδουν κατιόντα H^+ , σύμφωνα με :

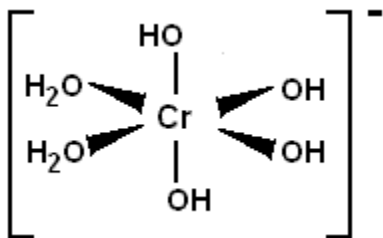


για το $\text{Cr}(\text{III})$. Το βασικότερο και συνηθέστερο σύμπλοκο του $\text{Cr}(\text{III})$ είναι το $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$.

Ωστόσο, άλλα σύμπλοκα που έχουν απαντηθεί είναι τα $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ και $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Αυτά προκύπτουν από περαιτέρω αντικαταστάσεις νερών από υδροξύλια, η οποίες προκαλούνται με αύξηση της αλκαλικότητας.



Στο $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, τα νερά ενυδάτωσης είναι 4 και οι λοιπές θέσεις καταλαμβάνονται από υδροξύλια. Ταυτόχρονα, αυξάνοντας ακόμα το pH, σε ακραίες τιμές του δημιουργείται και το τελευταίο σύμπλοκο $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Το σύμπλοκο αυτό παρατηρείται σε τιμές pH υψηλότερες από εκείνες της καταβύθισης του χρωμίου, δηλαδή για $\text{pH} > 11$.

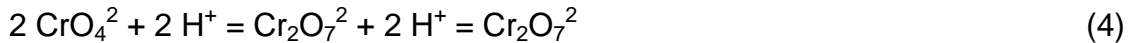


Αξίζει να σημειωθεί πως το $\text{Cr}(\text{III})$ επειδή κατά Lewis είναι σκληρό οξύ, δημιουργεί πολύ εύκολα σύμπλοκα με διάφορους υποκαταστάτες όπως το αμμώνιο, το κυάνιο, το υδροξύλιο και άλλα. Ωστόσο, η ρίζα του υδροξυλίου είναι εκείνη η οποία συμπλοκοποιεί κυρίως τα κατιόντα του τρισθενούς χρωμίου.

Το $\text{Cr}(\text{VI})$ δεν μπορεί να υπάρξει στην απλή ενυδατωμένη μορφή $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6+}$, σε υδατικό μέσο. Στις περιπτώσεις που το κεντρικό μεταλλοκατιόν, ειδικά του

χρωμίου, βρίσκεται σε οξειδωτική βαθμίδα $>+3$, λαμβάνει χώρα αποπρωτονιοποίηση του συμπλόκου καθώς το νερό δέχεται εύκολα πρωτόνια στις περισσότερες περιπτώσεις. Έτσι, θεωρητικά, τα πρωτόνια (H^+) «χάνονται», και δημιουργούνται τα ανιονικά σύμπλοκα. Αποτέλεσμα αυτών των διαδικασιών είναι τα υδατικά σύμπλοκα του Cr(VI), CrO_4^{2-} και $Cr_2O_7^{2-}$.

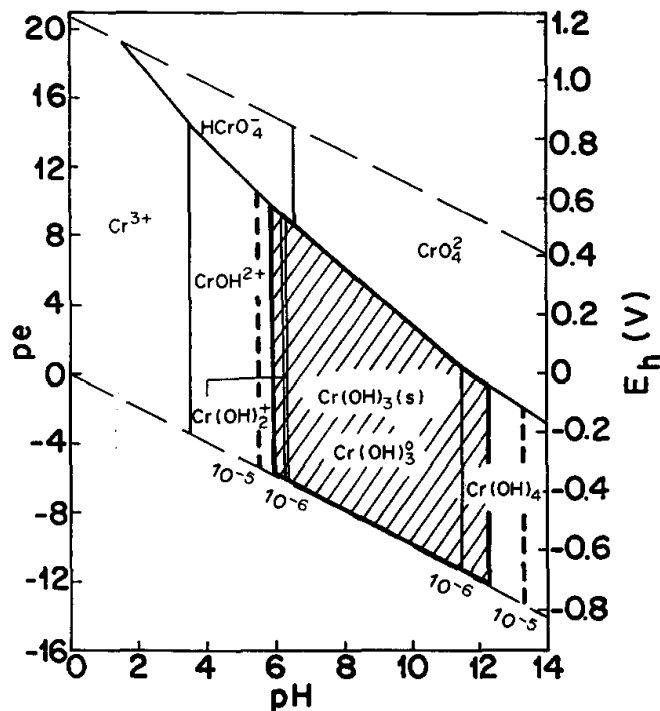
Η σχέση των δύο συμπλόκων του Cr(VI) είναι η εξής:



Τα παραπάνω σύμπλοκα, δεχόμενα πρωτόνια παίρνουν τη μορφή $HCrO_4^-$. Η δεκτικότητα των CrO_4^{2-} και $Cr_2O_7^{2-}$ σε H^+ είναι αρκετά μικρή σε συνθήκες καθαρού υδατικού διαλύματος Cr(VI) (Ρουλιουρούλου, et al., 1996). Παρόλα αυτά, η εμφάνιση του $HCrO_4^-$ είναι εφικτή σε πολυπλοκότερα συστήματα, ή σε εύρος συνθηκών όπως όταν λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Επίσης, μεγάλες συγκεντρώσεις της τάξεως των $10^{-2}M$ μπορούν να αποτελέσουν παράγοντα δημιουργίας αυτών των συμπλόκων, αλλά οι συνθήκες αυτές δεν αποτελούν πιθανό περιβαλλοντικό σενάριο. Ακόμα όμως κι όταν εμφανίζεται, διασπάται σε CrO_4^{2-} το οποίο είναι τελικά και η κυρίαρχη μορφή του Cr(VI) στα υδατικά συστήματα.



Το πιο αντιπροσωπευτικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Pourbaix (Richard & Bourg, 1991):



Εικόνα 16 Διάγραμμα Pourbaix (πηγή: Richard & Bourg, 1991)

Παρατηρείται η κατανομή των φάσεων σε διάφορες συνθήκες eH και pH ($C=10^{-5}M$). Ανάμεσα στις καμπύλες αναγράφεται η κυριαρχούσα φάση, ενώ οι καμπύλες αποτελούν τα όρια ισορροπίας των γειτονικών φάσεων.

5.4.2 Η καταβύθιση και επαναδιάλυση του χρωμίου

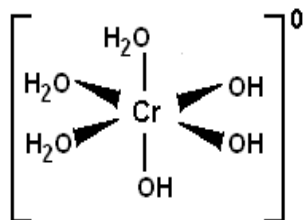
Τα σύμπλοκα του Cr(VI) είναι αρκετά σταθερά με αποτέλεσμα να συντηρούνται εν διαλύσει σε μεγάλο εύρος συνθηκών. Η καταβύθιση του Cr(VI) θεωρείται είναι αδύνατη σε φυσικά συστήματα και χρειάζονται σειρά διεργασιών για την επίτευξή της.

Το Cr(III), σε αντίθεση, είναι μέταλλο που σε γενικές γραμμές έχει αυξανόμενη διαλυτότητα με τη μείωση του pH. Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα Roubaix, σε κάποιες συνθήκες ($6 < pH < 11$) το Cr(III) καταβυθίζεται υπό μορφή Cr(OH)₃. Η αιτία της καταβύθισης βρίσκεται στην αύξηση της αλκαλικότητας του διαλύματος, όταν στη στοιβάδα ενυδάτωσης μόρια νερού αντικαθίστανται σταδιακά από OH⁻. Η αντικατάσταση αυτή, όταν φέρει το σύμπλοκο σε σθένος 0, τότε αυτό καταβυθίζεται υπο μορφή τριένυδρου τριδροξειδίου του χρωμίου.

Η γενική και απλοποιημένη εξίσωση της καταβύθισης έχει τη μορφή:



Πιο αναλυτικά:

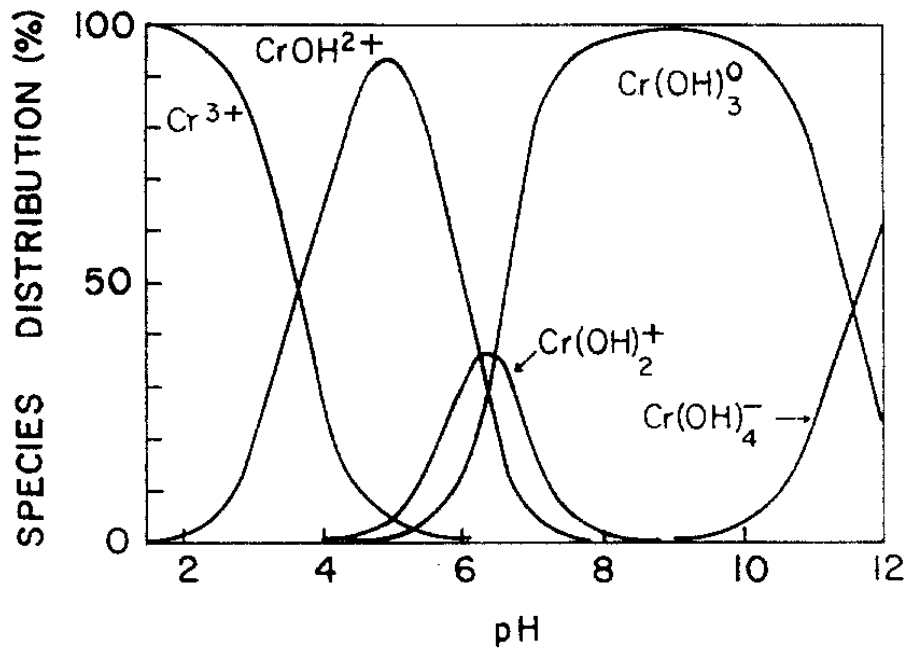


Η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή η αντίδραση διάλυσης του υδροξειδίου:



έχει σταθερά γινομένου διαλυτότητας: $K_{sp} = 10^{-30}$ (Bard, 1985)

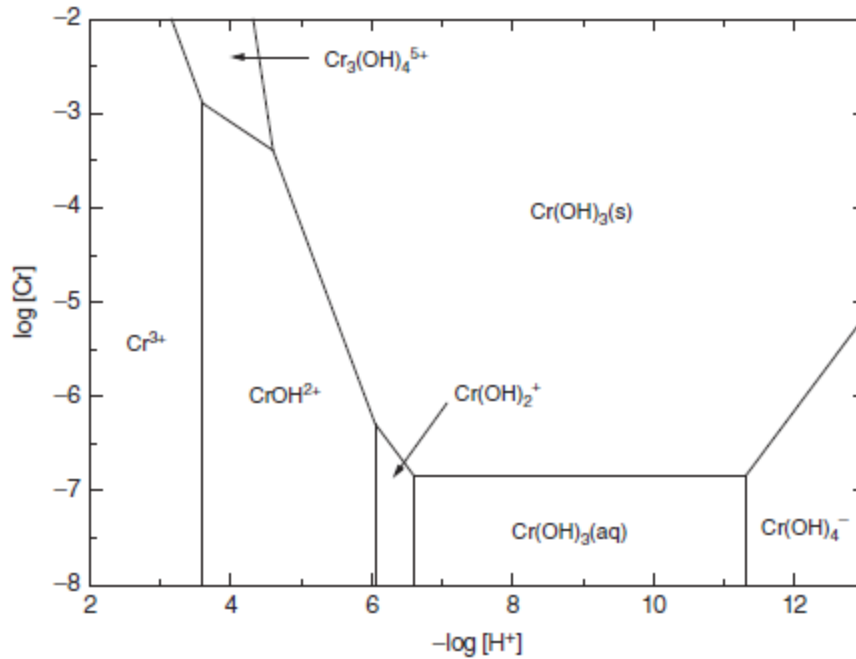
Το διάγραμμα κυριαρχίας φάσεων του Cr(III) παρακάτω απεικονίζει αυτές τις συμπεριφορές (Richard&Bourg, 1991):



Εικόνα 17 Κλάσματα συγκεντρώσεων χρωμίου στα φυσικά νερά (πηγή: Richard & Bourg, 1991)

Παρατηρείται πως ενώ στην αλκαλική περιοχή, κυριαρχεί κατά το πλείστο το Cr(OH)_3 , σε μία περιοχή πολύ κοντά στο $\text{pH}=12$, το Cr(III) επαναδιαλύεται.

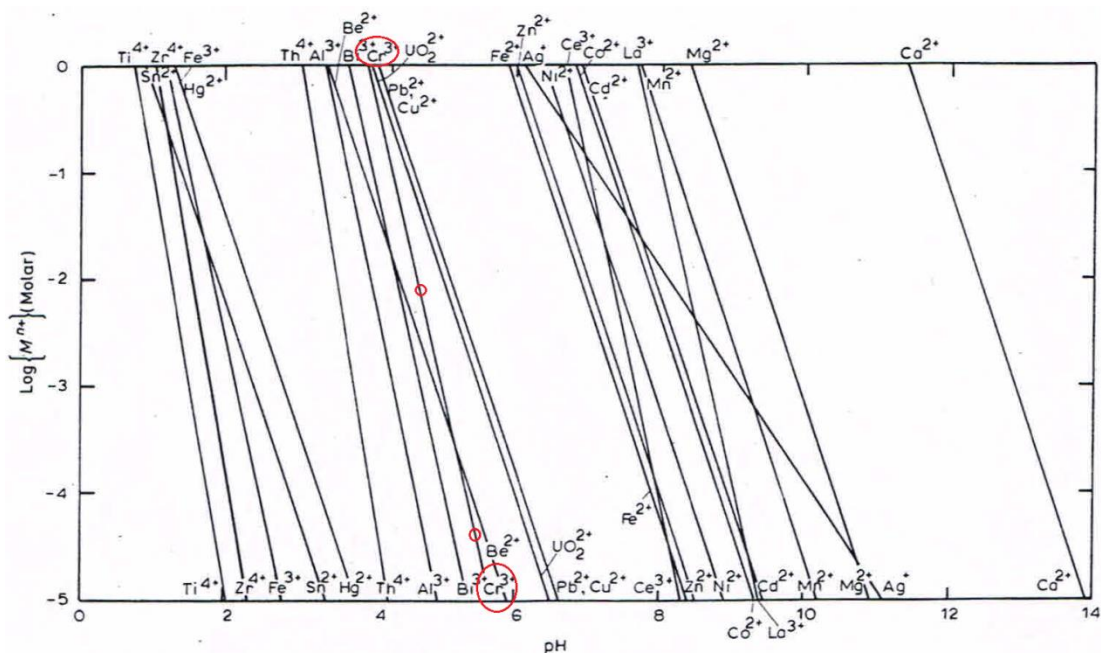
Ακολουθεί το διάγραμμα κυρίαρχων φάσεων συσχετίζοντας τη συγκέντρωση με το pH (Brown & Ekberg, 2016).



Εικόνα 18 Διάγραμμα κυρίαρχων φάσεων συγκέντρωση - pH (πηγή: Brown & Ekberg, 2016).

Αξίζει να παρατηρηθεί πως η αλκαλική διάλυση του $Cr(OH)_3$ λαμβάνει χώρα σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις καθώς η αύξηση της συγκέντρωσης προσδίδει κορεσμό στο διάλυμα με αποτέλεσμα να ευνοείται η καταβύθιση του υδροξειδίου.

Εντούτοις, το $Cr(III)$ είναι ευδιάλυτο κυρίως σε όξινα pH, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα σχετικής διαλυτότητας υδροξειδίων των μετάλλων (Monhemus, 1977):

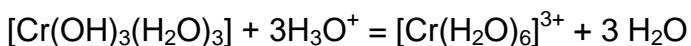


Εικόνα 19 Διάγραμμα σχετικής διαλυτότητας υδροξειδίων των μετάλλων (πηγή: Monhemus, 1977)

Συμπερασματικά, η αύξηση του όξινου χαρακτήρα, επιδρά προς τη διάλυση του $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



Πιο αναλυτικά:

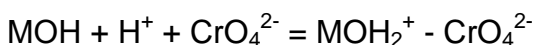


5.4.3 Προσρόφηση και εκρόφηση χρωμίου

Το τρισθενές χρώμιο προσροφάται έντονα και ταχύτατα από εδαφικά υλικά, οξείδια των $\text{Al}(\text{III})$ και $\text{Fe}(\text{III})$ και αργιλικά ορυκτά. Μελέτες αποδεικνύουν πως η διεργασία είναι ιδιαίτερα γρήγορη καθώς το 90% του προστιθέμενου χρωμίου ροφάται σε αργιλικά ορυκτά και οξείδια του σιδήρου, εντός εικοσιτετράωρου. Η προσρόφηση ευνοείται από το pH και την παρούσα οργανική εδαφική ύλη, ενώ η παρουσία άλλων ανόργανων κατιόντων την δυσχεραίνει (Rai et al. 1984).

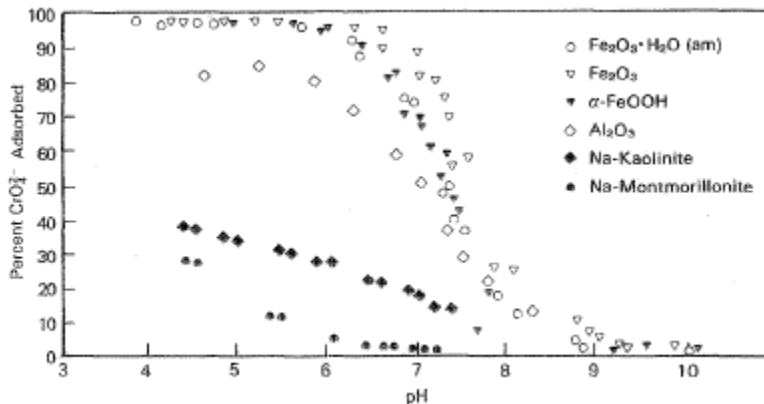
Το εξασθενές χρώμιο σε περιπτώσεις απουσίας πυρήνων καταβύθισης, σε συνθήκες ελαφρώς αλκαλικές συμμετέχει κατά κύριο λόγο σε αντιδράσεις προσρόφησης και εκρόφησης. Προσροφάται έντονα από ορυκτά τα οποία έχουν στην επιφάνειά τους ανόργανες υδροξυλομάδες, όπως τα υδροξείδια των $\text{Al}(\text{III})$ και $\text{Fe}(\text{III})$, ο καολινίτης και ο μοντμοριλλονίτης. Η διαδικασία ευνοείται από τη μείωση του pH καθώς βασίζεται στην πρωτονιοποίηση της ρίζας του υδροξυλίου που προσφέρεται από την επιφάνεια του στερεού.

Η αντίδραση είναι η ακόλουθη:



Όπου MOH αναφέρεται σε ανοργανική υδροξυλική θέση στην επιφάνεια του ορυκτού, και $\text{MOH}_2^+ - \text{CrO}_4^{2-}$ αναφέρεται στο παραγόμενο επιφανειακό σύμπλοκο.

Η ένταση του φαινομένου εξαρτάται από την συγκέντρωση των ζητούμενων θέσεων στην επιφάνεια του ορυκτού, από την θερμοδυναμική της αντίδρασης σε σχέση με τα συστατικά της και το pH. Τα οξείδια σιδήρου, για δεδομένη συγκέντρωση θέσεων, έχει την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα για το CrO_4^{2-} . Παρακάτω παρατίθεται διάγραμμα (Εικόνα 20) ποσοστού προσρόφησης του CrO_4^{2-} , από διάφορες ενώσεις. Παρατηρείται πως η μείωση του pH ευνοεί τη διαδικασία (Rai et al. 1989). Επίσης, φαίνεται έντονα και η δεινότητα των οξειδίων του σιδήρου.



Εικόνα 20 Προσρόφηση συμπλόκων Cr(VI) σε οξείδια Fe και Al, καολινίτη και μοντμοριλλονίτη (πηγή: Rai et al., 1989)

5.5 Οξειδοαναγωγή του χρωμίου

Η οξειδοαναγωγική μετατροπή του Cr(III) σε Cr(VI) και το αντίστροφο μπορεί να λάβει χώρα υπό την παρουσία άλλων οξειδοαναγωγικών ζευγών τα οποία δέχονται ή προσφέρουν τα τρία απαραίτητα ηλεκτρόνια. Στα φυσικά υδατικά συστήματα τα βασικά οξειδοαναγωγικά ζεύγη είναι τα: Mn(II)/Mn(IV), NO₂/NO₃, Fe(II)/Fe(III), S²⁻/SO₄²⁻, CH₄/CO₂ (Richard et al., 1991).

Το Cr(III) σχηματίζει ισχυρά υδρόξυ-σύμπλοκα. Το καταβυθιζόμενο εξ' αυτών είναι το Cr(OH)₃ ενώ βρέθηκε το Cr(OH)²⁺ να είναι το κυρίαρχο σε τιμές pH από 3.8 ως 6.3. Το Cr(OH)₃ είναι σταθερό και κυρίαρχο σε τιμές από 2.3 ως 11.5, ενώ σε τιμές ανώτερες του 11.5 το σύμπλοκο που επικρατεί είναι το Cr(OH)₄⁻. Τα πολυατομικά σύμπλοκα δείχνουν να αδυνατούν να σταθεροποιηθούν στα φυσικά

νερά. Ανάμεσα στους υποκαταστάτες το OH^- φαίνεται να συμπλοκοποιεί κατά κύριο λόγο το Cr(III) .

Το Cr(VI) έχει ως κυρίαρχο σύμπλοκο ιόν το CrO_4^{2-} . Άλλα σύμπλοκα του εξασθενούς χρωμίου είναι τα HCrO_4^- και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Το διάγραμμα eH-pH (Εικ. 16) παρουσιάζει τις κυρίαρχες φάσεις του χρωμίου και την οξειδοαναγωγική τους σταθερότητα. Το χρώμιο το οποίο φυσικά υπάρχει σε ένα περιβάλλον μπορεί να υποστεί μεταβολές στην οξειδωτική του βαθμίδα, εάν οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες του περιβάλλοντός του μεταβληθούν ή ακόμα και σε περίπτωση του το ίδιο το κατιόν βρίσκεται σε κάποια κινητικότητα. Το Cr(VI) είναι εντόνως οξειδωτικό, διότι όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Εικ. 16) είναι πολύ σταθερό σε συνθήκες υψηλού δυναμικού. Έτσι, αποτελεί έναν παράγοντα ο οποίος αντιδρά έντονα με κάθε αναγωγικό μέσο του περιβάλλοντός του (Rai et al. 1989). Έχει παρατηρηθεί πως η αναγωγή του από ιόντα σιδήρου έλαβε χώρα μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα (Rai et al. 1988). Το εξασθενές χρώμιο ανάγεται επίσης από αργιλικά ορυκτά και οργανική εδαφική ύλη. (Rai et al. 1989)

5.6 Η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI)

Το ελεύθερο οξυγόνο (DO) έχει οξειδωτική δράση πάνω στο χρώμιο, αλλά η κινητική της διεργασίας είναι πολύ αργή. έχει Το pH των εδαφών παίζει σημαντικό ρόλο και στις δύο διεργασίες καθώς η παραγωγή του Cr(VI) φαίνεται να ευνοείται σε εδάφη με αλκαλικό χαρακτήρα (pH=8-12) ενώ η αναγωγή του Cr(VI) από δότες ηλεκτρονίων ευνοείται σε όξινα pH (pH<6). (Yalcin,2003).

Τα οξείδια του μαγγανίου θεωρούνται ο βασικότερος παράγοντας οξείδωσης του Cr(III) σε Cr(VI) σε υδατικά συστήματα. Τα κατιόντα του χρωμίου έρχονται σε επαφή με ελεύθερες επιφάνειες στερεού MnO_2 , όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση οξείδωσης. Η αντίδραση γίνεται σε στάδια, βασικότερο των οποίων είναι η προσρόφηση των κατιόντων του τρισθενούς χρωμίου στις επιφάνειες των οξειδίων του μαγγανίου.

Ο μηχανισμός ο οποίος έχει προταθεί για αυτή τη συμπεριφορά των δύο φάσεων είναι ο εξής:

1. Προσρόφηση του Cr(III) στις επιφάνειες του MnO_2
2. Αντίδραση οξειδοαναγωγής στις επιφάνειες του στερεού
3. Απομάκρυνση των προϊόντων Cr(IV) και Mn(III) ή Mn(II) , από τις επιφάνειες (Richard et al.,1991)

Οι ημιαντιδράσεις αναγωγής των δύο μετάλλων μαζί με τα πρότυπα δυναμικά τους παρατίθενται στον Πίνακα 2:

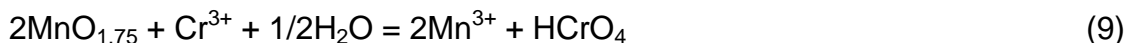
Πίνακας 2 Πρότυπα δυναμικά ημιαντιδράσεων αναγωγής

Ημιαντίδραση αναγωγής	E°/V
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$	-0.407
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 3\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.232
$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.350
$\text{Cr(V)} + \text{e}^- = \text{Cr(VI)}$	1.34
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$	-0.13
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.224
$\beta\text{-MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \gamma\text{-MnOOH} + \text{OH}^-$	0.19

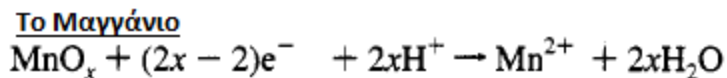
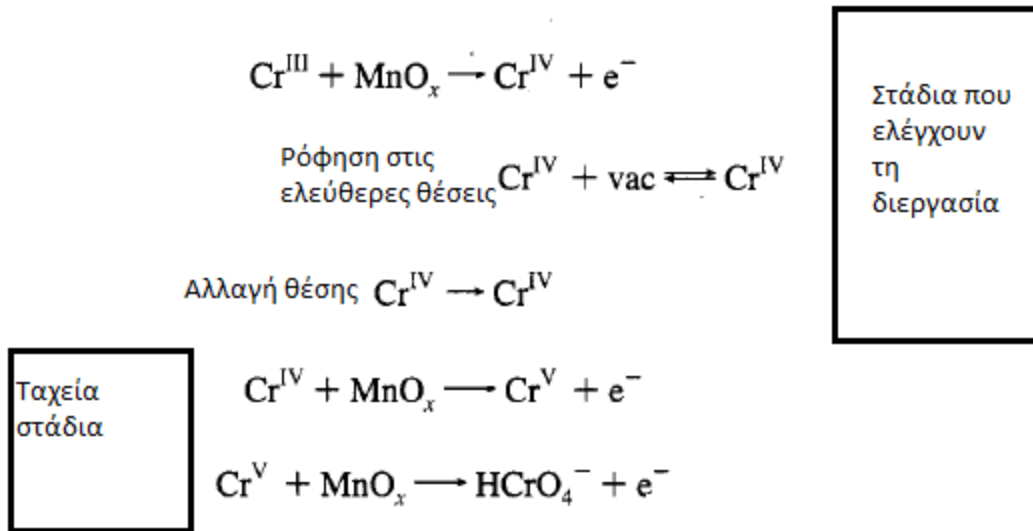
Από την παρατήρηση των πρότυπων δυναμικών, το μόνο ικανό συμπέρασμα είναι η αδυναμία οξειδωσης του χρωμίου από το μαγγάνιο παρά μόνο σε περιπτώσεις που και τα δύο βρίσκονται σε στερεές φάσεις. Στην τελευταία, όμως, περίπτωση για κινητικούς λόγους θεωρείται αδύνατη μία τέτοια διεργασία.

5.6.1 Οξείδωση από Na-Βουσερίτη

Το τρισθενές χρώμιο αντιδρά με το νατριούχο Βουσερίτη ($\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Silvester et al., 1995). Το ορυκτό αυτό ανήκει στην κατηγορία των οξειδίων MnO_x , όπου $x=1.75$. Ο βουσερίτης δέχεται τα κατιόντα χρωμίου στις επιφάνειές του όπου λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση:



Πολύ σημαντικό κομμάτι της μελέτης της συγκεκριμένης διεργασίας αποτελεί το γεγονός πως η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) γίνεται σε βήματα, καθώς το Cr(III) οξειδώνεται σε Cr(IV), Cr(V) και τέλος σε Cr(VI). Αρχικά, το τρισθενές χρώμιο αποβάλλει ένα ηλεκτρόνιο και μετατρέπεται σε τετρασθενές. Αυτό προσροφάται σε ελεύθερες θέσεις αλλάζοντας θέση στο πλέγμα (από οκταεδρική διάταξη σε τετραεδρική). Έπειτα αντιδρά με τα MnO_x χάνοντας σταδιακά δύο ηλεκτρόνια, μετατρέπόμενο αρχικά σε πεντασθενές και τέλος, σε εξασθενές.

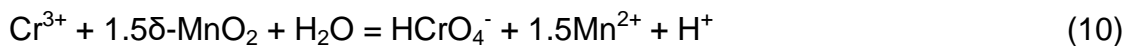


Εικόνα 21 Στάδια οξειδωσης χρωμίου από MnO_x (πηγή: *Silvester et al., 1995*)

Ελέγχον στάδιο της διεργασίας θεωρείται παραγωγή του τετρασθενούς μαζί με τη ρόφηση του. Τα στάδια οξειδωσης σε πεντασθενές και εξασθενές είναι ταχύτατα.

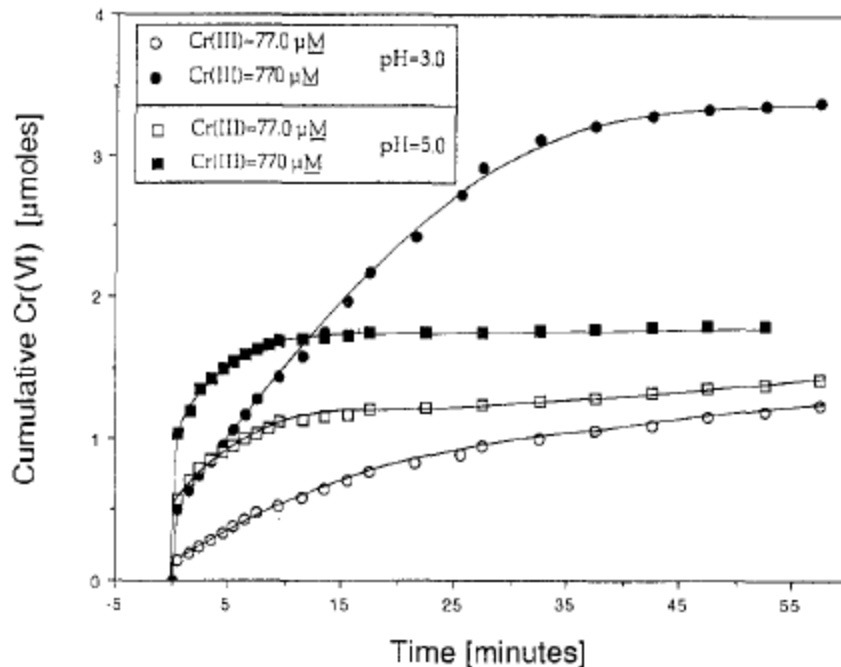
5.6.2 Οξειδωση από $\delta\text{-MnO}_2$

Η διεργασία οξειδωσης του χρωμίου από τον $\delta\text{-MnO}_2$ γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης έχει βρεθεί θετική ($\Delta G^\circ = 2.48 \text{ kJ/mol}$) και θεωρείται πως οι τιμές του γίνονται θετικές σε εδαφικές συνθήκες.

Η αντίδραση είναι ταχεία, ενώ καθώς το στερεό αντιδρών καταναλώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται (Fendorf & Zasoski, 1992).



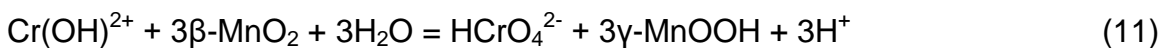
Εικόνα 22 Η ταχύτητα της αντίδρασης (10) - κατανάλωση moles - χρόνος (πηγή: Fendorf & Zasoski, 1992)

5.6.3 Οξειδωση από β-MnO₂

Ο πυρολουσίτης, β-MnO₂, σε αλκαλικό περιβάλλον κατά την αναγωγή του, δίνει μαγγανίτη, γ-MnOOH (Bard, 1985). Το τρισθενές χρώμιο, που βρίσκεται εν διαλύσει, μπορεί οξειδωμένο να δώσει ένα πλήθος συμπλόκων εξασθενούς. Επίσης, και το πεντασθενές χρώμιο, το οποίο μπορεί να προκύψει από οξειδωση τρισθενούς, οξειδώνεται σε εξασθενές.

Σύμφωνα με τα παραπάνω πρότυπα δυναμικά (Πίνακας X) η οξειδωση εν διαλύσει χρωμίου σε εξασθενές από τον πυρολουσίτη δείχνει αδύνατη, καθώς για να μπορεί να λάβει χώρα πρέπει το δυναμικό αναγωγής του οξειδωτικού μέσου να είναι μεγαλύτερο (κατ' απόλυτη τιμή) από εκείνο του αναγωγικού.

Η αντίδραση που προτείνεται για την οξειδωση του Cr(III) από τον πυρολουσίτη είναι η ακόλουθη (Richard et al., 1991):



Η αντίδραση αυτή είναι αρκετά ταχεία μέχρι το πέρας μίας ώρας οπότε χρονικά επιβραδύνει. Ταυτόχρονα είναι αντίδραση η οποία δεν έχει μεγάλη απόδοση και δεν μπορεί να φτάσει στην αποπεράτωση (Richard et al., 1991).

6. Το χρώμιο στα νερά της περιοχής

Στην περιοχή της Κεντρικής Εύβοιας (λεκάνη Ψαχνών) έχουν αναφερθεί υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στα φυσικά υπόγεια νερά (έως 146 μg/l, Μεγρεμή, 2010, Βασιλείου, 2013). Τα δυο υδροφόρα συστήματα της λεκάνης, δέχονται διαφορετικές περιβαλλοντικές πιέσεις, οι οποίες οφείλονται στις διαφορετικές χρήσεις γης των περιοχών στις οποίες αναπτύσσονται. Στον κάμπο, παρουσιάζονται έντονες αγροτικές δραστηριότητες με χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, αντίθετα στο βόρειο ανατολικό τμήμα της λεκάνης, οι καλλιέργειες είναι περιορισμένες. Επιπρόσθετα, τα υπόγεια νερά στην παράκτια ζώνη των Ψαχνών αντιμετωπίζουν πρόβλημα υπαλμύρινσης. Σημαντική είναι και η επιβάρυνση των υδροφόρων, από την ύπαρξη πολλών πτηνοτροφικών μονάδων και βουστασίων στην περιοχή, τα απόβλητα των οποίων εμπεριέχουν πιθανότατα βαρέα μέταλλα και μορφές του χρωμίου.

Στην περιοχή τα νερά βάσει του υδροχημικού τους τύπου, είναι κυρίως Ca-HCO₃ και Mg-HCO₃ (Βασιλείου, 2013). Η παρουσία του Ca, οφείλεται στην αλληλεπίδραση του μετεωρικού νερού με τα πετρώματα, που είναι πλούσια σε ορυκτά με ασβέστιο, κυρίως ανθρακικά άλλα και γάββροι και βασάλτες, ενώ η αυξημένη συγκέντρωση του Mg, έχει προέλθει από τη διάλυση των υπερβασικών πετρωμάτων. Ο μικτός τύπος νερών (Ca-Mg-HCO₃), έχει προκύψει είτε από την ανάμιξή τους, είτε από την αλληλεπίδραση αυτών των νερών χωριστά, με γεωλογικά περιβάλλοντα πλούσια σε Ca ή Mg αντίστοιχα. Στις προσχώσεις, ο υδροχημικός τύπος ``εμπλουτίζεται`` από την παρουσία Cl⁻, NO₃⁻.

Συνοπτικά, τα χαρακτηριστικά των νερών της Κεντρικής Εύβοιας είναι τα εξής: Μετρήθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια νερά της περιοχής, τόσο στον κάμπο που χαρακτηρίζεται και από έντονες ανθρωπογενείς (κυρίως γεωργικές) δραστηριότητες, όσο και στο ορεινό φυσικό περιβάλλον, όπου η υδροφορία αναπτύσσεται κυρίως στις ζώνες εξαλλοίωσης των υπερβασικών πετρωμάτων ή στην επαφή ανθρακικών (περατών) – υπερβασικών (μη περατών) πετρωμάτων. Στους χαλαρούς σχηματισμούς του κάμπου των Ψαχνών, παρατηρήθηκε αυξημένη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στα νερά, συγκριτικά με τις φυσικές περιοχές και τα νερά των υπερβασικών πετρωμάτων (οφιολίθων).

- Βάσει του Eh, το υδατικό περιβάλλον είναι ιδιαίτερα οξειδωτικό.
- Βάσει του pH το υδατικό περιβάλλον είναι αλκαλικό.

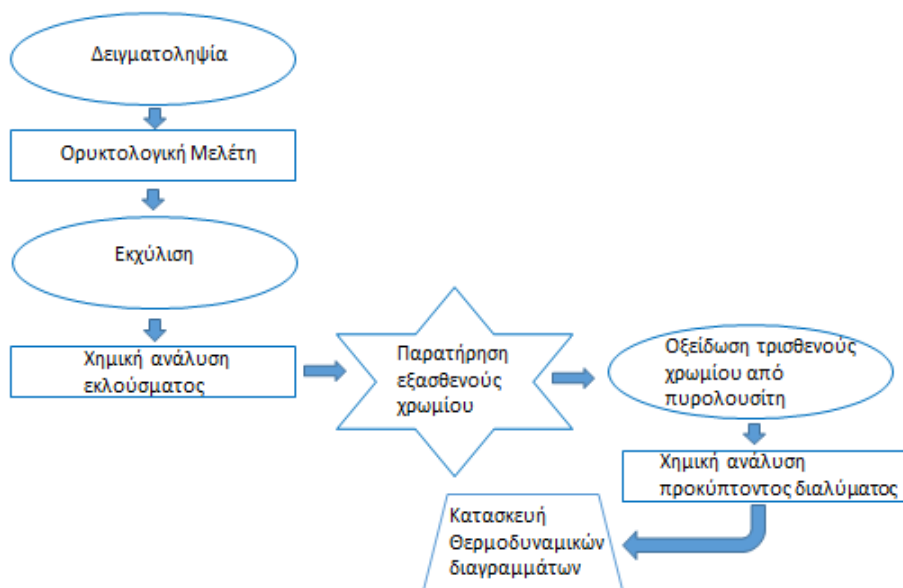
Η χρήση φυτοφαρμάκων, λιπασμάτων, στον κάμπο, επιβαρύνει ποιοτικά τα νερά, όπως προκύπτει από υψηλές τιμές νιτρικών. Παρατηρείται ισχυρή συσχέτιση μεταξύ συγκεντρώσεων νιτρικών ιόντων και εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια νερά, υποδεικνύοντας ότι στον κάμπο των Ψαχνών, η παρουσία των νιτρικών ιόντων, να αποτελεί το κύριο οξειδωτικό μέσο (Βασιλείου, 2013, Remountaki et al., 2016).

Πειραματικό Μέρος

7. Η πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία ξεκινάει με δειγματοληψία συγκεκριμένων πετρολογικών τύπων της περιοχής μελέτης προκειμένου να μελετηθούν ως προς την εκχυλισιμότητά τους σε χρώμιο. Οι εκχυλίσεις γίνονται σε ένα εύρος pH. Τα κυοφορούμενα διαλύματα αναλύονται ως προς τις συγκεντρώσεις τους σε χρώμιο. Βάσει της παρουσίας εξασθενούς χρωμίου στα εκχυλίσματα των φυσικών πετρωμάτων, διεξήχθη εργαστηριακό πείραμα οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές από πυρολουσίτη.

Στην Εικόνα 23, παρατίθεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.



Εικόνα 23 Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

7.1 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία έγινε στην ευρύτερη περιοχή του Μαντουδίου της Κεντρικής Εύβοιας. Ύστερα από εκτεταμένη αναζήτηση λήφθηκαν δείγματα σχετικά υγιούς περιδοτίτη και σερπεντινωμένου περιδοτίτη έως σερπεντινίτη. Η διαδικασία κερματισμού έγινε με γεωλογικό σφυρί.



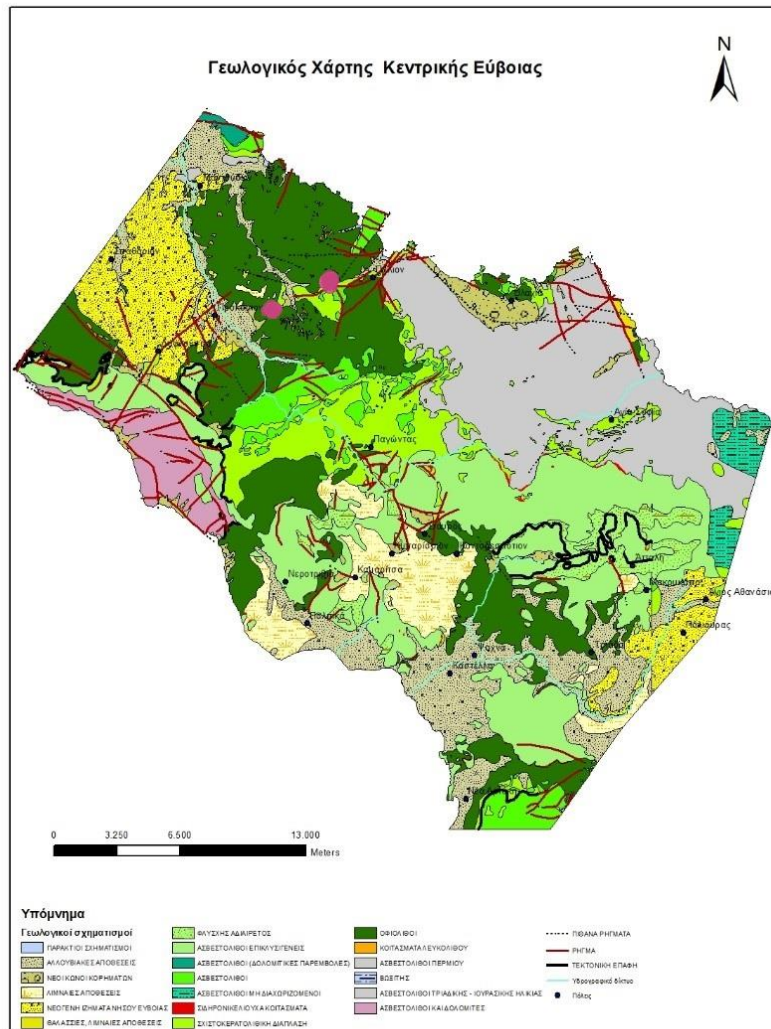
Εικόνα 24 Χαρακτηριστικές εικόνες από τα σημεία δειγματοληψίας

Οι ακριβείς τοποθεσίες παρουσιάζονται στις συντεταγμένες του πίνακα:

Πίνακας 3 Συντεταγμένες δειγματοληψιών

Πετρολογικά δείγματα	X	Y	Z	Δείγμα
Μαντούδι	458387,3	4288048	138	G13_1
Μαντούδι	458389,9	4288050	138	G13_2
Περιδοτίτες	460935,7	4289113	141	G13_4
Σερπεντινίτης	460937,5	4289112	141	G13_5
Περιδοτίτες	460936,8	4289113	141	G13_6
Περιδοτίτες	460934,2	4289111	141	G13_7

Τα σημεία δειγματοληψίας απεικονίζονται στο γεωλογικό χάρτη της Εικόνας 25:



Εικόνα 25 Γεωλογικός χάρτης της κεντρικής Εύβοιας, στον οποίο απεικονίζονται τα σημεία δειγματοληψίας.

7.2 Χαρακτηρισμός δειγμάτων

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων έγινε χρήση των μεθόδων της οπτικής μικροσκοπίας, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της περιθλασιμετρίας ακτινών Χ (XRD).

7.2.1 Οπτική Μικροσκοπία

Χρησιμοποιήθηκε οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου και ανακλωμένου φωτός τύπου Zeiss Axioskop 40 και τα πετρώματα μελετήθηκαν σε λεπτές στιλπνές τομές.

7.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) τύπου JEOL6380LV με συνθήκες λειτουργίας: τάση επιτάχυνσης 20KV, και ένταση ρεύματος 80 μ A. Πριν την εξέταση των δειγμάτων, οι λεπτές στιλπνές τομές επιμεταλλώθηκαν για την αύξηση της αγωγιμότητάς τους.

7.2.3 Περιθλασιμετρία ακτινών-Χ

Για την περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD) χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Bruker D-8 Focus, με τις ακόλουθες συνθήκες λειτουργίας: ακτινοβολία CuK α , ($\lambda=1.5405$ Å), φίλτρο Ni, ένταση 30 mA, τάση 40 KV και ταχύτητα γωνιόμετρο 1⁰/min. Η εξέταση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ έγινε σε κονιοποιημένα δείγματα. Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων, έγινε με βάση τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις τους

7.3 Εκχυλίσεις

7.3.1 Σκοπός των εκχυλίσεων

Σκοπός των εκχυλίσεων είναι να διαπιστωθεί αν σε ένα εύρος διαφορετικών συνθηκών από τα πετρώματα των περιδοτίτη, σερπεντινίτη και λατερίτη διαλύεται χρώμιο, καθώς και η μελέτη της εκχυλισιμότητας εξασθενούς χρωμίου.

7.3.2 Η πειραματική διαδικασία

Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων. Η πρώτη σειρά αφορά στις εκχυλίσεις σε αλκαλικά pH των περιδοτίτη και σερπεντινίτη. Η δεύτερη σειρά αφορά σε όξινες εκχυλίσεις σερπεντινίτη, περιδοτίτη καθώς και λατερίτη. Στις δύο αυτές σειρές πειραμάτων μελετήθηκε η εκχυλισιμότητα των πετρωμάτων ως προς το ολικό χρώμιο.

Στην τρίτη σειρά επιλέχθηκαν, με βάση τις παρατηρήσεις των προηγούμενων εκχυλίσεων, εκείνες οι οποίες εκχύλισαν αρκετό χρώμιο, και μελετήθηκαν ως προς την εκχυλισιμότητά τους σε εξασθενές χρώμιο. Επίσης, μελετήθηκε η εκχυλισιμότητα του λατερίτη ως προς το εξασθενές χρώμιο σε αλκαλικά pH, >8.

Η διαδικασία κάθε πειράματος εκχύλισης περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- I. Πρώτο Στάδιο
Παρασκευή διαλύματος εκχύλισης, εισαγωγή στερεού στο διάλυμα, μέτρηση pH. Το αιώρημα αφήνεται στον αντιδραστήρα σε μαγνητική ανάδευση για δεδομένο χρονικό διάστημα.



Εικόνα 26 Κωνικές φιάλες εκχύλισης

- II. Δεύτερο στάδιο
Μετά το πέρας του δεδομένου χρονικού διαστήματος μετριέται πάλι το pH, και γίνεται διαχωρισμός στερεών-υγρών με κενό αέρος.



Εικόνα 27 Διαχωρισμός Σ/Υ με κενό αέρος

7.3.2.1 Πρώτη Σειρά Εκχυλίσεων

Πρώτο στάδιο

Οι πρώτες εκχυλίσεις, σε αλκαλικά pH, έγιναν στους σερπεντινίτες και τους περιδοτίτες, σε διάλυμα NaOH. Μετρήθηκαν 40 gr, περίπου, στερεού υλικού, και παρασκευάστηκαν 3 διαφορετικά διαλύματα για το κάθε υλικό προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε τρεις διαφορετικές διεργασίες, σε pH=7,3, pH=10, pH=12.

Πίνακας 4 Πρώτη σειρά εκχυλίσεων - Εναρκτήριο pH, μάζα και υγρασία

Κωδικός	Υλικό	Μάζα σε gr	Υγρασία	Εναρκτήριο pH
R2	Σερπεντινίτης	40.054	1.19%	10.0
R4	Περιδοτίτης	40.034	0.43%	10.0
R7	Σερπεντινίτης	40.010	1.19%	12.0
R5	Περιδοτίτης	40.015	0.43%	12.0
R1	Σερπεντινίτης	40.025	1.19%	7.3
R3	Περιδοτίτης	40.042	0.43%	7.3

Τα παραπάνω δείγματα τοποθετήθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες με πυκνότητα πολφού 10%, σε μαγνητική ανάδευση και ξεκίνησε να παρατηρείται η συμπεριφορά τους.

Έτσι, προέκυψαν οι παρακάτω παρατηρήσεις κατά την πρώτη ώρα των εκχυλίσεων.

Πίνακας 5 Πρώτη σειρά εκχυλίσεων - πρώτες παρατηρήσεις

Κωδικός	pH	Παρατηρήσεις
R2	9.6	-
R4	9.8	-
R7	11.8	-
R5	11.9	-
R1	8.0	Δεν σταθεροποιούταν το pH, έγινε προσπάθεια ρύθμισης με θειικό οξύ χωρίς αποτέλεσμα
R3	8.7	Δεν σταθεροποιούνταν το pH, έγινε προσπάθεια ρύθμισης με θειικό οξύ, αλλά δεν ρυθμιζόταν

Καθώς παρατηρήθηκε έντονη διακύμανση του pH στα πειράματα με εναρκτήριο pH=7,3, ακολουθεί τοποθέτηση άλλων δύο πειραμάτων σε αυτήν την περιοχή, για τον σερπεντινίτη και τον περιδοτίτη.

Πίνακας 6 Πρώτη σειρά εκχυλίσεων - επαναληπτικά, Μάζα, υγρασία και εναρκτήριο pH

Κωδικός	Υλικό	Εναρκτήριο pH
R6	Σερπεντινίτης	7.3
R8	Περιδοτίτης	7.3

Μετά από 48 ώρες από την εκκίνηση των πειραμάτων R1,R2, R3, R4, R5, R7 και 24ώρες από την εκκίνηση των πειραμάτων R6, R8, ξαναμετράται το pH, και προκύπτουν τα εξής:

Πίνακας 7 Πρώτη σειρά εκχυλίσεων - pH σε 48 ώρες

Κωδικός	48hrs pH
R2	9.0
R4	9.8
R7	11,0
R5	11.4
R1	8.3
R3	8.8
R6	8.0
R8	8.8

Δεύτερο στάδιο

Οι 8 φιάλες αφήνονται σε μαγνητική ανάδευση, ερμητικά κλειστές, για ένα μήνα. Μετά το πέρας αυτού του ορίου, ακολουθεί μέτρηση του pH εκ νέου.

Πίνακας 8 Πρώτη σειρά - τελικό pH

Κωδικός	Τελικό pH
R2	8.6
R4	9.7
R7	10.1
R5	10.0
R1	8.3
R3	8.7
R6	8.4
R8	9.3

Μετέπειτα, ο πολφός οδηγείται σε διηθητήρα με κενό αέρος προς διαχωρισμό στερεών υγρών.

7.3.2.2 Δεύτερη σειρά Εκχυλίσεων

Πρώτο στάδιο

Οι όξινες εκχυλίσεις έγιναν σε διάλυμα H_2SO_4 σε σερπεντίνη, περιδοτίτη και λατερίτη. Πυκνότητα πολφού 10% και εναρκτήριο pH=0,5.

Πάλι πάρθηκαν 40gr περίπου από κάθε υλικό.

Πίνακας 9 Δεύτερη σειρά εκχυλίσεων - Εναρκτήριο pH, μάζα και υγρασία

Κωδικός	Υλικό	Μάζα σε gr	Υγρασία	Εναρκτήριο pH
Σ8	Σερπεντινίτης	40.043	1.19%	0.5
Π8	Περιδοτίτης	40.042	0.43%	0.5
ΛΑΤ	Λατερίτης	40.085	-	0.5

Τοποθετούνται σε φιάλες με πυκνότητα πολφού 10%, και μετά το πέρας της πρώτης ώρας μετρείται το pH τους.

Πίνακας 10 Δεύτερη σειρά εκχυλίσεων - παρατηρήσεις

Κωδικός	pH	Παρατηρήσεις
Σ8	0.6	Αέριες φυσαλίδες από όλη τη μάζα του πολφού
Π8	0.7	Αέριες φυσαλίδες από όλη τη μάζα του πολφού
ΛΑΤ	0.5	Αέριες φυσαλίδες από όλη τη μάζα του πολφού

Δεύτερο στάδιο

Μετά το πέρας 3 εβδομάδων το pH ξαναμετράται και προκύπτει:

Πίνακας 11 Δεύτερη σειρά - Τελικό pH

Κωδικός	Τελικό pH
Σ8	4.2
Π8	4.7
ΛΑΤ	0.8
ΛΑΤ	1.9

Οι πολφοί οδηγούνται σε διαχωρισμό στερεών-υγρών.

7.3.2.3 Τρίτη σειρά πειραμάτων

Στην τρίτη σειρά πειραμάτων επιλέχθηκαν για μελέτη ως προς την εκχυλισιμότητά τους σε Cr(VI) ,πειράματα από τα προηγούμενα τα οποία είχαν

δείξει υψηλές τιμές σε ολικό χρώμιο στις δύο πρώτες σειρές. Αυτά, επαναλήφθηκαν αλλά μετρήθηκαν ως προς την συγκέντρωσή τους σε Cr(VI). Ταυτόχρονα, δοκιμάστηκε και η εκχυλισιμότητα του λατερίτη ως προς εξασθενές χρώμιο σε αλκαλικά pH. Έτσι, τοποθετήθηκαν τα εξής πειράματα:

Πίνακας 12 Τρίτη σειρά - Αρχικά pH

Κωδικός	Υλικό	pH
R9	Σερπεντινίτης	7.5
R10	Σερπεντινίτης	12.0
R11	Λατερίτης	0.5
R12	Λατερίτης	10.0
R13	Λατερίτης	7.5

Τα δείγματα αφέθηκαν σε μαγνητική ανάδευση για 2 εβδομάδες μετά το πέρας των οποίων προέκυψαν τα εξής:

Πίνακας 13 Τρίτη σειρά εκχυλίσεων - τελικά pH - Eh

Κωδικός	Τελικό pH	Eh(mV)
R9	8.68	105.5
R10	10.48	35.0
R11	2.20	315.7
R12	8.00	57.9
R13	7.82	104.4

Τα δείγματα οδηγούνται σε διαχωρισμό στερεών – υγρών, ενώ τα διαλύματα φιλτράρονται για απομάκρυνση του Cr(III), προκειμένου τον έμμεσο προσδιορισμό του Cr(VI).

7.4 Οξείδωση χρωμίου από πυρολουσίτη

Εργαστηριακά έγινε προσπάθεια μελέτης της αντίδρασης οξειδοαναγωγής μεταξύ τρισθενούς εν διαλύσει χρωμίου και πυρολουσίτη.

Κατασκευάστηκε διάλυμα 20ppm Cr(III) το οποίο συντηρήθηκε εν διαλύσει σε pH=5.8. Εν συνεχεία προστέθηκαν σε δύο φιάλες, από 0,0062gr πυρολουσίτη, ώστε ο πυρολουσίτης, να βρίσκεται σε περίσσεια, σύμφωνα με την αντίδραση οξειδοαναγωγής (11). Οι φιάλες παρέμειναν σε μαγνητική ανάδευση για 24 περίπου ώρες.

Μετά το πέρας της διαδικασίας, μετρήθηκαν pH και Eh των δύο διαλυμάτων, και βρέθηκαν:

Πίνακας 14 Οξείδωση - 24hrs pH - Eh

pH	Eh(mV)
4.2	295.2
4.2	285.5

Ύστερα, ακολούθησε απομάκρυνση του Cr(III) με διήθηση του διαλύματος με τη χρήση φίλτρων κατιοντοανταλλαγής, και στη συνέχεια μέτρηση της συγκέντρωσης του Cr(VI), ως ολικού, με την αναλυτική μέθοδο AAS.

Τα δείγματα συντηρήθηκαν και επαναμετρήθηκαν μετά το πέρας ενός μήνα.

7.5 Ανάλυση διαλυμάτων

7.5.1 Μέθοδος κατιοντοανταλλαγής για διαχωρισμό εξασθενούς χρωμίου

Οι υπάρχουσες μέθοδοι για μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου σε φυσικά νερά, παρουσιάζουν μια ή και περισσότερες αδυναμίες, όπως α) χαμηλή ευαισθησία β) αστάθεια χρονική, λόγω του δυναμικού οξειδοαναγωγής του Cr γ) απαίτηση σε ακριβά όργανα, τα οποία δεν είναι ευρέως διαθέσιμα (Ball et al. 2003). Για να ξεπεραστούν όλες αυτές οι αδυναμίες και οι περιορισμοί, των υπάρχουσών μεθόδων η Αμερικάνικη Γεωλογική Εταιρεία (U.S.G.S) σε συνεργασία με την "California Environmental Protection Agency, Department of Toxic Substances Control" την "United States Marine Corps MCAGCC at Twentynine Palms, CA" και την "Edwards Air Force Base", ανέπτυξαν τη νέα μέθοδο κατιοντοανταλλαγής που επιτυγχάνει τον διαχωρισμό εξασθενούς χρωμίου *in situ* και την αποθήκευση/διατήρηση του. Η νέα μέθοδος είναι σχετικά απλή, έχει υψηλή "ευαισθησία", είναι ακριβής και δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα σε χαμηλά όρια συγκεντρώσεων, ενώ ο εξοπλισμός που είναι απαραίτητος είναι εύκολα διαθέσιμος και σχετικά οικονομικός. Σαν αποτέλεσμα η ανάλυση του δείγματος επιτυγχάνεται με κοινά διαθέσιμα όργανα, δίνοντας όριο ανιχνευσιμότητας τα 0,05 μg/l, ενώ οι αντίστοιχες συμβατικές μέθοδοι ανάλυσης, προσδιορίζουν τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου εντός ενός εύρους μικρότερου μιας μέγιστης τιμής (π.χ. <10μg/l). Ο απαραίτητος εξοπλισμός για την εφαρμογή της μεθόδου είναι ο εξής: Σύριγγες μιας χρήσης. Ειδικά φίλτρα για σύριγγες, (25mm, 0,2 μm), με υλικό μεμβράνης Anopore, για τα μη φιλτραρισμένα δείγματα, τα οποία είναι κατάλληλα για την ιοντική χρωματογραφία. Ειδικών προδιαγραφών φυσίγγια κατιοντο-ανταλλαγής, IC-H (cation-EX-SPE-IC-H 0,5 ml cartridge), του οίκου, Grace Davison Discovery Sciences. Κατάλληλα πλαστικά φιαλίδια για τη συντήρηση και μεταφορά επεξεργασία και διατήρηση των δειγμάτων, σύμφωνα με την αναλυτική εργαστηριακή τεχνική. Συμπυκνωμένο νιτρικό οξύ για τη διατήρηση των διαχωρισμένων δειγμάτων, το οποίο αποτελεί το αντιδραστήριο συντήρησης σύμφωνα με την American Chemical Society, για μετέπειτα μετρήσεις στο εργαστήριο. Η νέα αναλυτική μέθοδος κατιοντοανταλλαγής αναπτύχθηκε για εφαρμογή σε φούρνο γραφίτη ατομικής απορρόφησης φασματομετρικής (GFAAS), με εύρος ανίχνευσης περίπου 0,05 μg/l. Μια διαφορετική αναλυτική τεχνική, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι η επαγωγική συνδυαστική μάζας-πλάσματος φασματομετρία (ICP-MS) με συμβατικό νεφελοποιητή Διαδικασία δειγματοληψίας Αρχικά αναρροφούνται περίπου 8 ml δείγματος σε μια πλαστική σύριγγα μίας χρήσης των 10 ml, με ταυτόχρονη αφαίρεση όλου του αέρα. Στη συνέχεια το δείγμα, φιλτράρεται, με ρυθμό όχι μεγαλύτερο των 2 σταγόνων το δευτερόλεπτο, μέσω διηθητικού φίλτρου το οποίο έχει τοποθετηθεί στην άκρη της σύριγγας και στο οποίο προσαρμόζεται ειδικό IC-H φυσίγγιο, που καταλήγει στο φιαλίδιο αποθήκευσης. Το δείγμα οξινίζεται με πυκνό νιτρικό οξύ. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για άλλα 2 ml αρχικού δείγματος, μέχρι τη συμπλήρωση των 10 ml. Το δείγμα που απορρέει από το

φυσίγγιο κατιοντο-ανταλλαγής περιέχει μόνο Cr (VI), καθώς το Cr (III) έχει δεσμευτεί από το φίλτρο. Η διατήρηση των δειγμάτων επιτυγχάνεται με την οξίνιση τους με περίπου 0,01 ml HCl ή HNO₃, ώστε το pH να είναι περίπου 2. Αν είναι απαραίτητο το IC-H φυσίγγιο μπορεί να καθαριστεί αρχικά με 3 ml, 2 M HCl και στη συνέχεια με διπλά αποσταγμένο ή απιονισμένο νερό (Ball et al. 2003).

7.5.2 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης

Η ατομική απορρόφηση χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό συγκέντρωσης κατιόντων μέσα σε ένα διάλυμα. Το προς ανάλυση δείγμα ατμοποιείται και διέρχεται μέσα από μία ακτίνα φωτός κατάλληλου μήκους κύματος το οποίο διεγείρει τα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου κατά την απορρόφησή του από αυτά.

Το προς ανάλυση δείγμα μετατρέπεται σε υδρατμό στο σύστημα εκνεφέλωσης, έτσι ώστε να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια του δείγματος και να διευκολυνθεί η εξάτμιση. Στη συνέχεια οδηγείται στη φλόγα, όπου ατμοποιείται το μεγαλύτερο μέρος των κατιόντων. Η πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι μία λυχνία καθόδου η οποία περιέχει έλασμα καθόδου του μετάλλου που αναλύεται και ευγενές αέριο. Με την εφαρμογή υψηλής τάσης η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος του αναλυόμενου μετάλλου η οποία διέρχεται από τη φλόγα και διεγείρει τα άτομα του ίδιου στοιχείου. Η γραμμή φάσματος απομονώνεται από τον μονοχρωμάτορα.

7.5.3 Φασματοσκοπία μαζών με επαγωγή ιονιζόμενου πλάσματος

Η τεχνική ICP-MS χρησιμοποιεί πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας για την παραγωγή θετικά φορτισμένων ιόντων τα οποία διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται μέσω της καταγραφής της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο μάζας προς φορτίο.

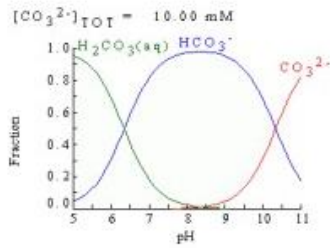
Γίνεται εισαγωγή υγρού ή στερεού δείγματος στο σύστημα του πλάσματος και ιοντισμό, ο οποίος επιτυγχάνεται μέσω ρεύματος αργού για τη μεταφορά. Ακολουθεί ο διαχωρισμός των παραγόμενων ιόντων με βάση το λόγο μάζας-φορτίου σε φασματομέτρο μαζών. Τέλος, μετράται η σχετική ένταση που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο μέσω ηλεκτρονικού ανιχνευτή.

7.6 Κατασκευή θερμοδυναμικών διαγραμμάτων

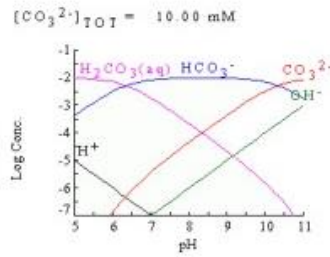
Για την κατασκευή διαγραμμάτων θερμοδυναμικών ισορροπιών έγινε χρήση του λογισμικού Medusa - Hydra. Το λογισμικό ανευρίσκεται σε Visual Basic και Java. Με χρήση θερμοδυναμικών δεδομένων που αφορούν τις λογαριθμημένες σταθερές χημικών αντιδράσεων στους 25°C, γίνεται κατασκευή θερμοδυναμικών

διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων. Τα διαγράμματα που μπορούν να εξαχθούν είναι τα εξής:

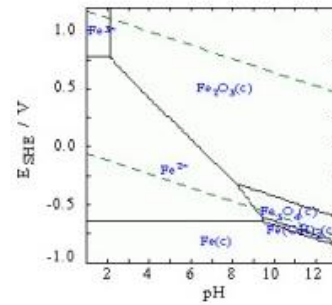
- Διαγράμματα κλασμάτων συγκεντρώσεων
- Διαγράμματα λογαριθμικά
- Διαγράμματα κυριαρχουσών φάσεων (Pourbaix)



Fraction diagram



Logarithmic diagram



Predominance area diagram

Εικόνα 28 Μορφές διαγραμμάτων του λογισμικού Hydra-Medusa

8. Αποτελέσματα

8.1 Ορυκτολογική Μελέτη

Από την ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων, προκύπτει ότι τα υπερβασικά πετρώματα της περιοχής μελέτης είναι σερπεντινίτες και μερικώς σερπεντινωμένοι περιδοτίτες στους οποίους διατηρούνται, σε μεγάλο βαθμό, τα αρχικά ορυκτολογικά και ιστολογικά χαρακτηριστικά. Στους περιδοτίτες, τα κύρια ορυκτά είναι ολιβίνης και ορθοπυρόξενος, σε ποσοστά 80-90% και 10-15%, αντίστοιχα. Κλινοπυρόξενος (έως 1.5% κ.ο.) αναπτύσσεται, κυρίως, στο σχισμό του ενστατίτη, σχηματίζοντας παράλληλες ταινίες (lamellae) και, σπανιότερα, βρίσκεται υπό τη μορφή μικρών μεμονωμένων κρυστάλλων. Σπινέλλιος πλούσιος σε Cr_2O_3 (37 έως 55% κ.β., Βασιλείου, 2013, Γκάρτζος et al., 1994) σχηματίζει συνήθως ιδιόμορφους κρυστάλλους. Τρεμολιτική αμφίβολος σχηματίζεται, κατά θέσεις εις βάρος του πυρόξενου (Εικόνα 29). Ο ιστός των πετρωμάτων χαρακτηρίζεται ισοκοκκώδης, κατά το πλείστο. Το μέγεθος κόκκων κατά μέσο όρο είναι στα 4mm. Παρατηρούνται:

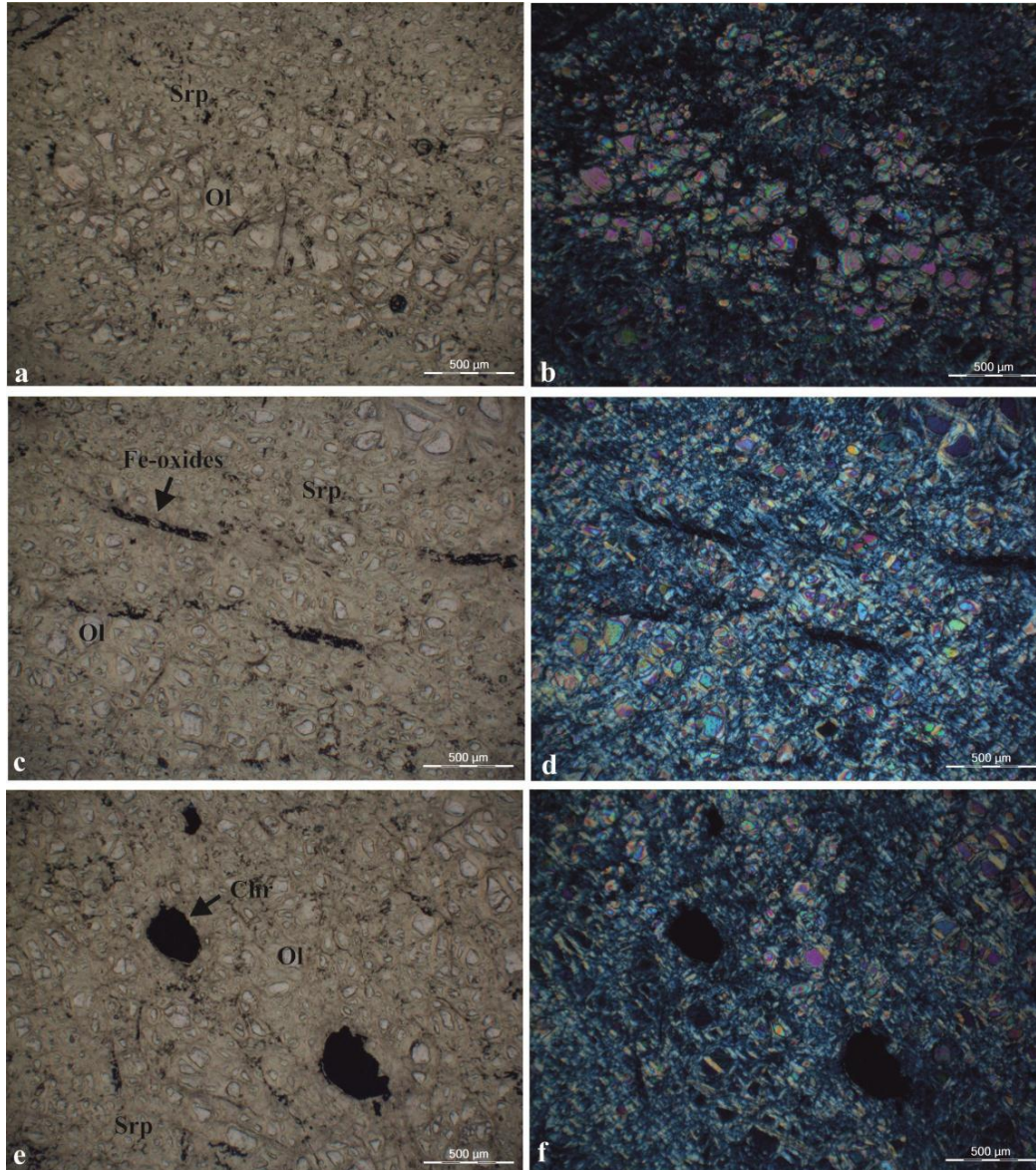
- Έντονη παραμόρφωση (σχιστοποίηση) με ανάπτυξη πορφυροκλαστικού ιστού με έντονα επιμηκυμένους πορφυροκλάστες ορθοπυρόξενου και ολιβίνη (Εικόνα 30).
- Ο ολιβίνης παρουσιάζει χαρακτηριστική κυματοειδή κατάσβεση λόγω παραμόρφωσης.
- Ο σερπεντίνης αντικαθιστά ολιβίνη και πυρόξενο στους χαρτζβουργίτες και ολιβίνη στους δουνίτες (Εικόνα 30).
- Κατά θέσεις σχηματίζεται τάλκης και χλωρίτης.
- Ανθρακικά ορυκτά αναπτύσσονται κατά μήκος φλεβών στο πέτρωμα.

Από την παρούσα εργασία σε συνδυασμό και με τις αντίστοιχες ορυκτοχημικές αναλύσεις των Gartzos (1986), Γκάρτζος et al. (1994), Μεγρεμή (2010), Βασιλείου (2013) το κ.β.% Cr_2O_3 στις ορυκτές φάσεις των υπερβασικών πετρωμάτων, κυμαίνεται εντός των παρακάτω τιμών:

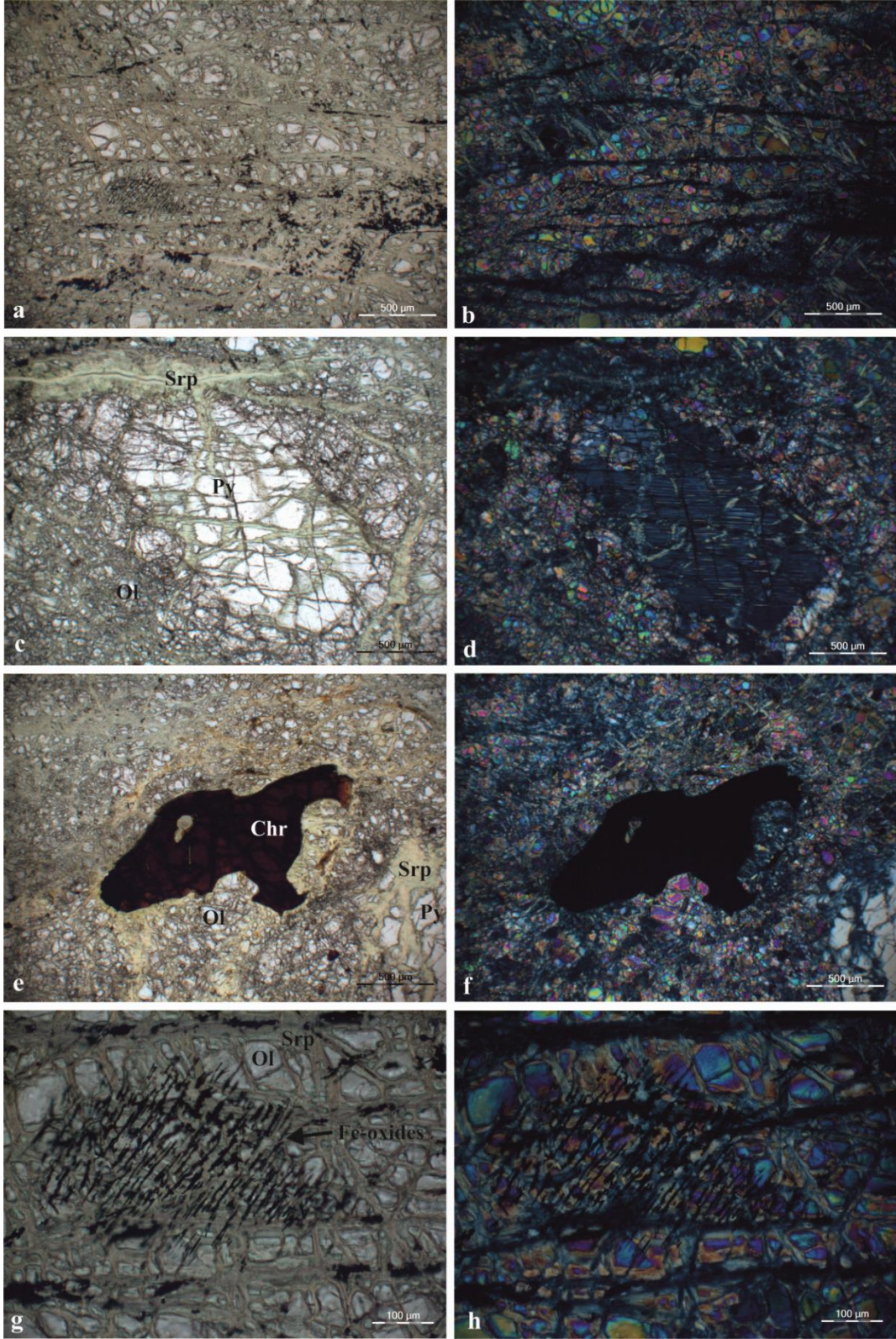
- σπινέλλιοι (30-55%)
- ορθοπυρόξενος (0.20-0.50%)
- κλινοπυρόξενος (0.30-0.97%)
- αμφίβολος (0.20-0.70%)
- χρυσοτιλικός σερπεντίνης (0.20-0.60%, με ελάττωση του Cr_2O_3 από τον πυρήνα προς την περιφέρεια του κρυστάλλου)
- τάλκης (0.00 σπάνια έως 0.30-0.40 %)

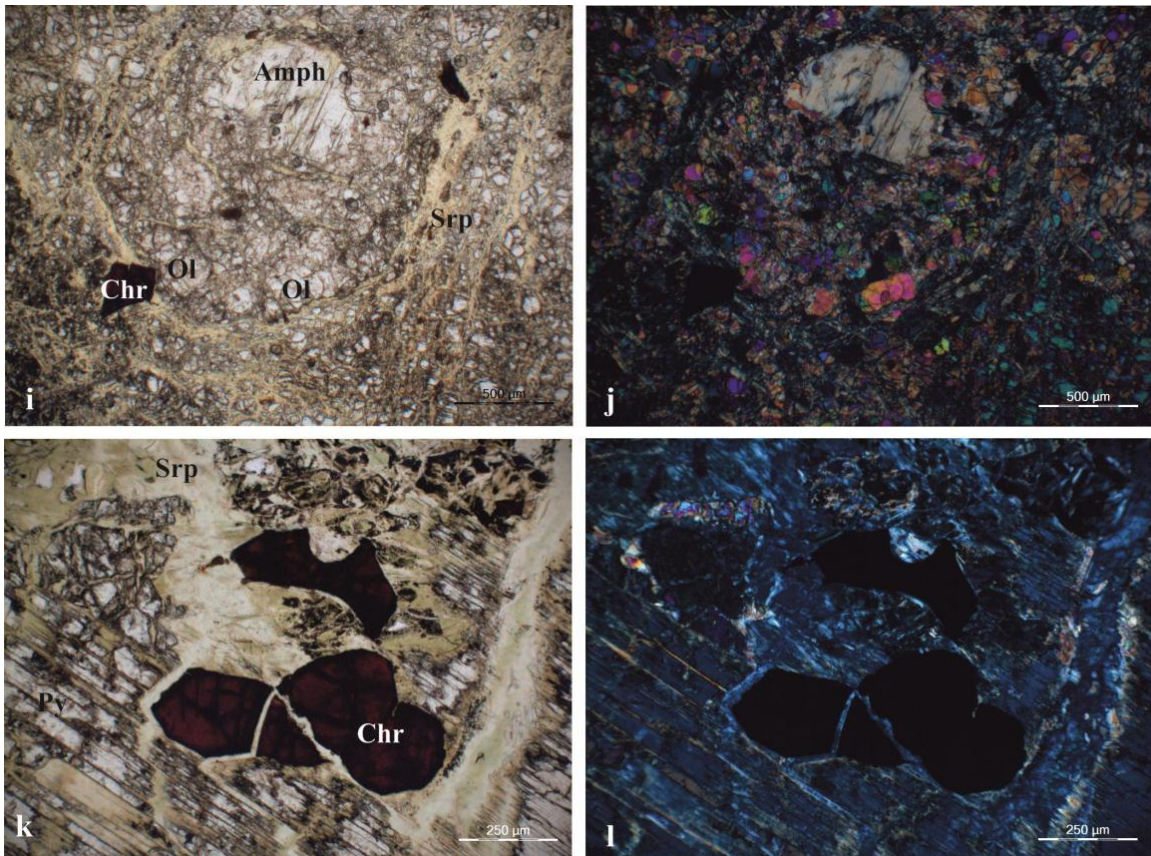
- χλωρίτης (1.10-2.40%)

Στα **σιδηρονικελιούχα** πετρώματα της περιοχής, κύριο ορυκτό του χρωμίου είναι ο χρωμίτης, ο οποίος παρουσιάζει ανομοιογένεια στη σύστασή του, με διακύμανση του λόγου Cr/(Cr+Al) από 0,40 έως 0,79. Με εξαίρεση το χρωμίτη(46%), σημαντικός φορέας του χρωμίου θεωρείται ο αιματίτης(35%), ο ιλλίτης (7%) και ο χλωρίτης (12%) (Μπόσκος, κα., 1996).



Εικόνα 29 Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες από πετρογραφικό μικροσκόπιο, των πετρωμάτων που μελετήθηκαν. Διακρίνονται υπολειμματικοί κρύσταλλοι ολιβίνη σε κύρια μάζα από σερπεντίνη, οξειδία σιδήρου και κόκκοι χρωμίτη (a,c,e παράλληλα πολαιοειδή, b,d,f κάθετα πολαιοειδή)





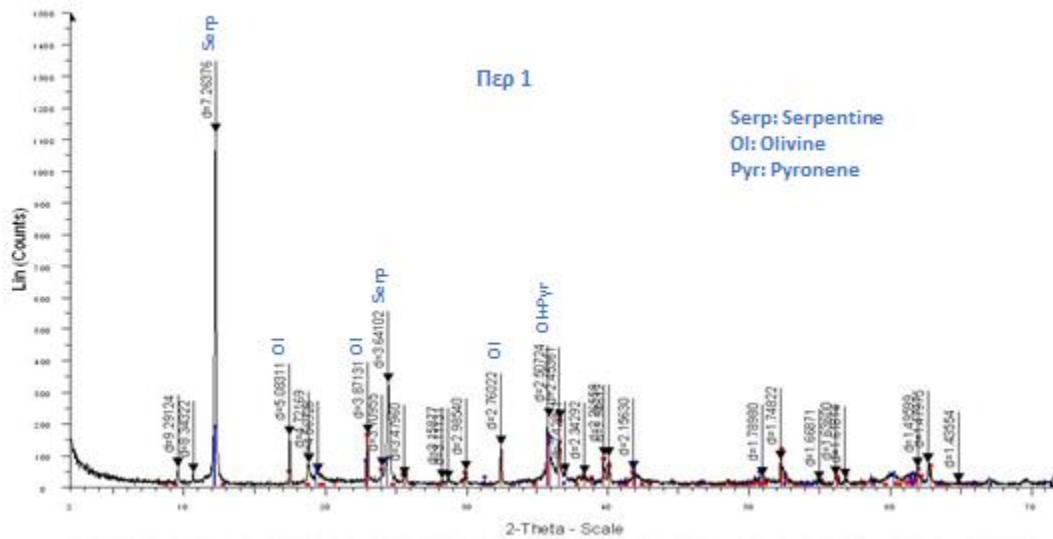
Εικόνα 30 Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες από πετρογραφικό μικροσκόπιο των πετρωμάτων που μελετήθηκαν. Διακρίνονται υπολειμματικοί κρύσταλλοι ολιβίνης και ορθοπυροξένου σε κύρια μάζα από σερπεντίνη, οξειδία σιδήρου και κόκκοι χρωμίτη. Επίσης, όπως φαίνεται στις c κ

Στις Εικόνες 31 και 32 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των (σχετικά υγιών) περιδοτιτών και στις Εικόνες 33 και 34, εκείνα των σερπεντινιτών.

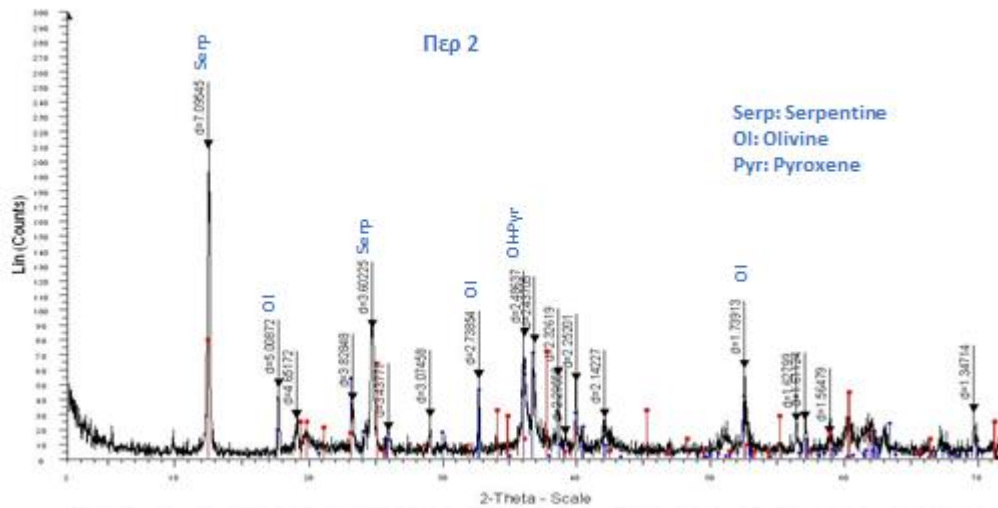
Τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων από τους περιδοτίτες Περ1 και Περ2, χαρακτηρίζονται από τις κορυφές των ορυκτών σερπεντίνη, ολιβίνη και πυρόξενου. Ο ολιβίνης και ο πυρόξενος είναι τα πρωτογενή ορυκτά του περιδοτίτη ενώ ο σερπεντίνης σχηματίζεται κατά την εξαλλοίωσή του.

Τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων από τους σερπεντινίτες Σερ1 και Σερ2, χαρακτηρίζονται, επίσης, από τις κορυφές των ορυκτών σερπεντίνη, ολιβίνη και πυρόξενου. Ο ολιβίνης και ο πυρόξενος, εμφανίζονται σε μικρότερη περιεκτικότητα στο σερπεντινίτη από ότι στον λιγότερο εξαλλοιωμένο περιδοτίτη. Τα ορυκτά αυτά προσδιορίζονται κάθε φορά από τις χαρακτηριστικές τους ανακλάσεις hkl.

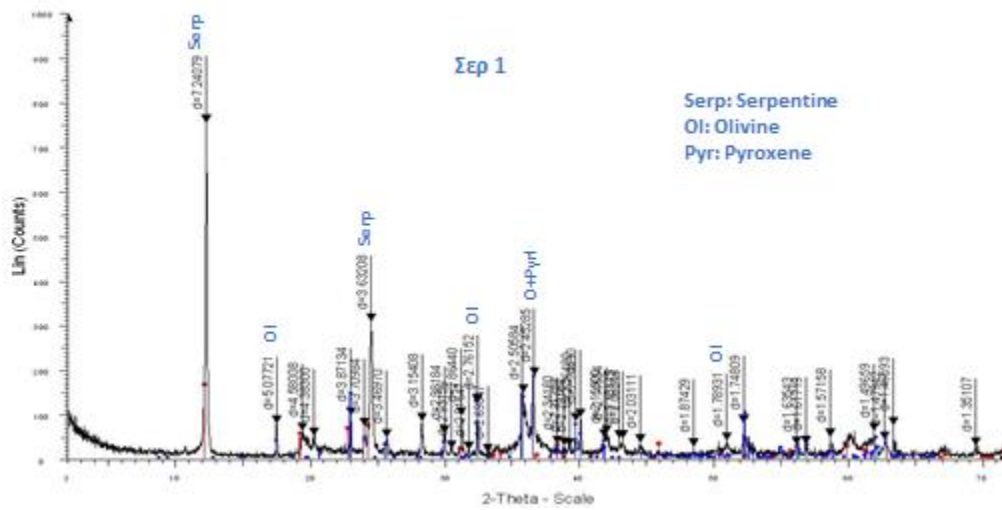
- Ο ολιβίνης: (0.21) στα $d \sim 3.88 \text{ \AA}$, (131) στα $d \sim 3.51 \text{ \AA}$, κ.λ.π.
- Ο πυρόξενος (ενσταίτης): (221) στα $d \sim 3.18 \text{ \AA}$, (610) στα $d \sim 2.87 \text{ \AA}$ κ.λ.π.
- Ο σερπεντίνης: (001) στα $d \sim 7.25 \text{ \AA}$, (102) στα $d \sim 3.63 \text{ \AA}$, (205) στα $d \sim 2.52 \text{ \AA}$ κ.λ.π.



Εικόνα 31 Ακτινοδιάγραμμα Περ1



Εικόνα 32 Ακτινοδιάγραμμα Περ2



Εικόνα 33 Ακτινοδιάγραμμα Σερ1

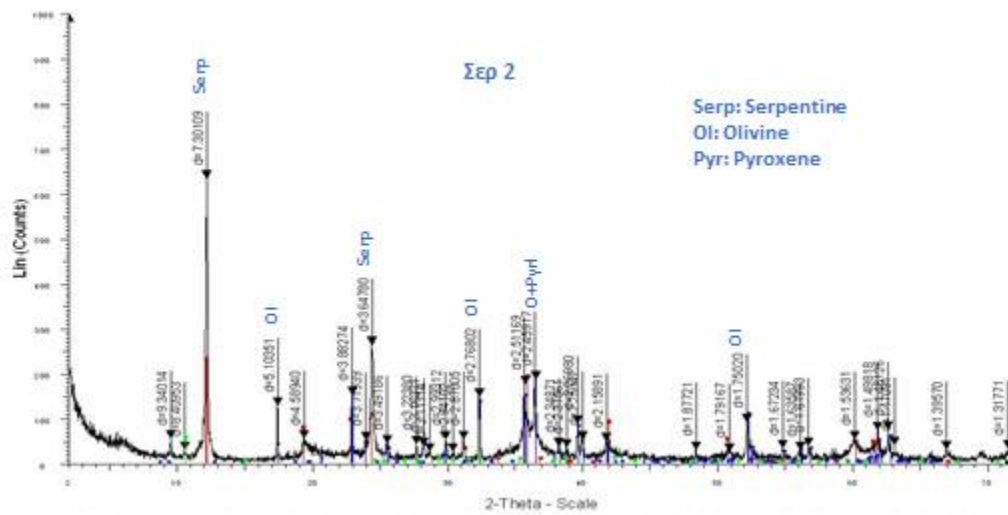
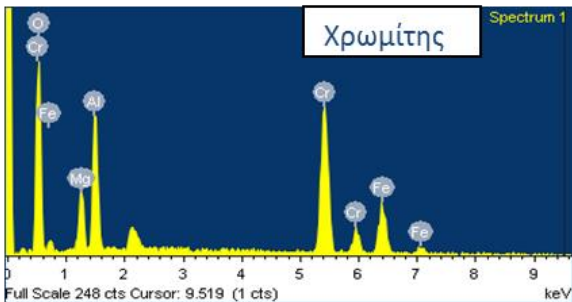
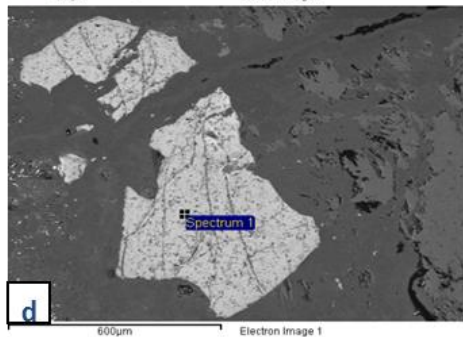
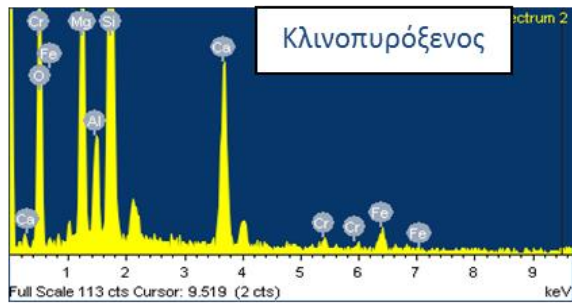
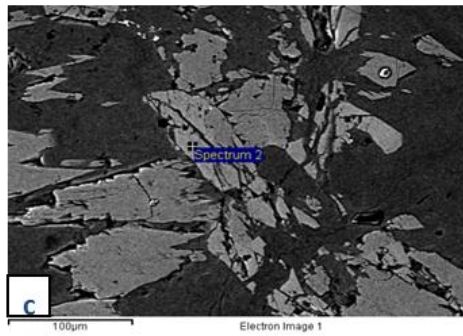
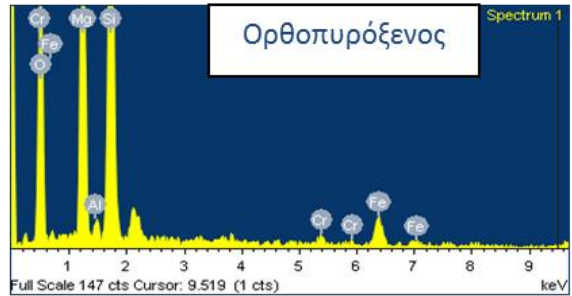
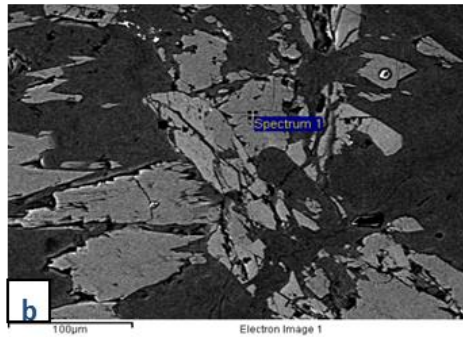
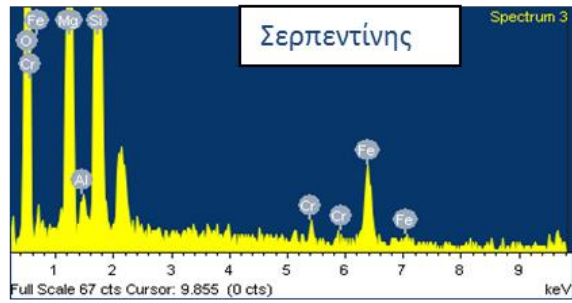
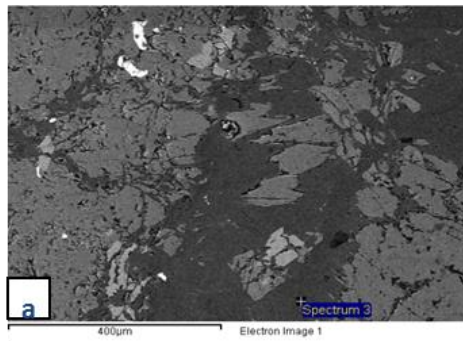


Figure 34 Ακτινοδιάγραμμα Σερ2



Εικόνα 35 Αντιπροσωπευτικές εικόνες οπισθοσκηδαζομένων ηλεκτρονίων (BSE) και τα αντίστοιχα φάσματα διασποράς ενεργειών (EDS) Cr-ούχων ορυκτών των υπερβασικών πετρωμάτων (a) Cr-ούχος σερπεντίνης (Cr_2O_3 0.5%) (b) Cr-ούχος ορθοπυρόξενος (Cr_2O_3 0.70%) (c) Cr-ούχος κλινοπυρόξενος (d) Χρωμίτης

8.2 Χημικές αναλύσεις εκλουσμάτων

Οι χημικές αναλύσεις των εκλουσμάτων της πρώτης και τρίτης σειράς πειραμάτων έγιναν με ICP-MS, ενώ η δεύτερη σειρά αναλύθηκε με AAS. Στις δύο πρώτες σειρές μελετήθηκε το ολικό χρώμιο, ενώ στην τρίτη σειρά, στην οποία επαναλήφθηκαν τα πειράματα τα οποία έδωσαν υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, μελετήθηκε μόνο το εξασθενές χρώμιο.

Από τις δύο πρώτες σειρές πειραμάτων, οι οποίες μελετήθηκαν ως προς την εκχυλισιμότητά τους σε χρώμιο, προέκυψαν τα εξής:

Πίνακας 15 Τελικά pH και συγκεντρώσεις χρωμίου σε εκλούσματα πρώτης σειράς πειραμάτων (ICP-MS)

Κωδικός	Υλικό	Τελικό pH	Cr(ppb)
R1	Σερπεντινίτης	8.3	1.1
R2	Σερπεντινίτης	8.6	-
R3	Περιδοτίτης	8.7	-
R4	Περιδοτίτης	9.7	0.7
R5	Περιδοτίτης	10.0	-
R6	Σερπεντινίτης	8.4	5.4
R7	Σερπεντινίτης	10.1	11.2
R8	Περιδοτίτης	8.6	<0.5

(Όπου - . = ανεπαρκές δείγμα προς ανάλυση)

Πίνακας 16 Τελικά pH και συγκεντρώσεις χρωμίου σε εκλούσματα δεύτερης σειράς πειραμάτων (AAS)

Κωδικός	Υλικό	Τελικό pH	Cr(ppm)
ΛΑΤ	Λατερίτης	1.9	48,8
Σ8	Σερπεντινίτης	4.1	(bdl)
Π8	Περιδοτίτης	4.7	(bdl)

(Όπου b.d.l.= below detection level, κάτω από τα όρια ανιχνευσιμότητας)

Από τις παραπάνω εκχυλίσεις παρατηρείται το χρώμιο σε υψηλές συγκεντρώσεις στα δείγματα:

Πίνακας 17 Δείγματα με υψηλή εκχυλισιμότητα σε ολικό χρώμιο

Κωδικός	Υλικό	Εναρκτήριο pH
R1-R6	Σερπεντινίτης	7.5
R7	Σερπεντινίτης	12.0
Λατ	Λατερίτης	0.5

Στην τρίτη σειρά πειραμάτων γίνεται έμμεσος προσδιορισμός της συγκέντρωσης σε Cr(VI), καθώς το Cr(III) απομακρύνεται με χρήση φίλτρων κατιοντοανταλλαγής. Ύστερα, οι μετρήσεις γίνονται με ICP-MS και το Cr(VI) μετράται ως ολικό.

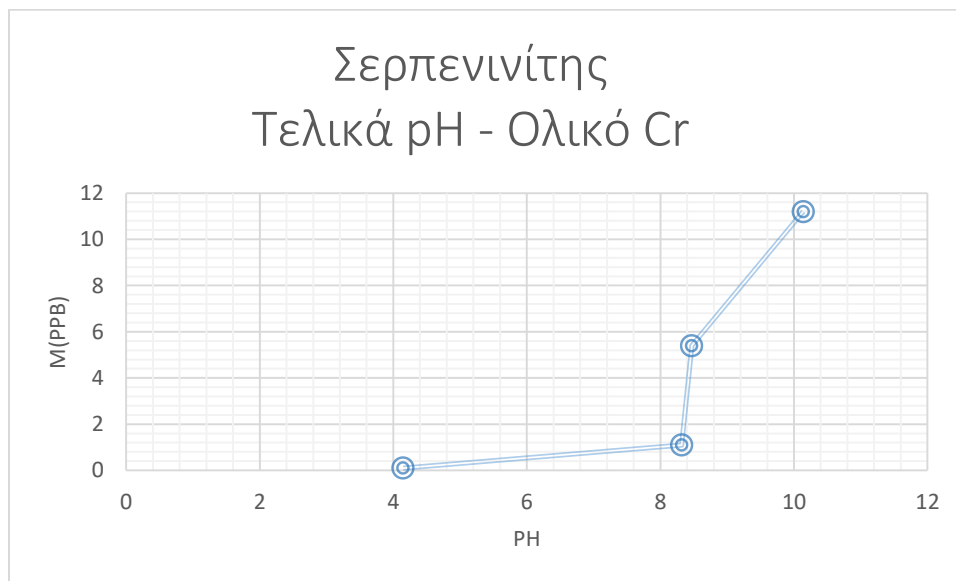
Πίνακας 18 Τελικά pH και συγκεντρώσεις χρωμίου σε εκλούσματα τρίτης σειράς πειραμάτων (ICP-MS)

Κωδικός	Υλικό	Τελικό pH	Cr(VI)(ppb)
R9	Σερπεντινίτης	8.6	<5
R10	Σερπεντινίτης	10.4	8.67
R11	Λατερίτης	2.2	39414.01
R12	Λατερίτης	8.0	24.81
R13	Λατερίτης	7.8	8.31

Παρατηρήσεις

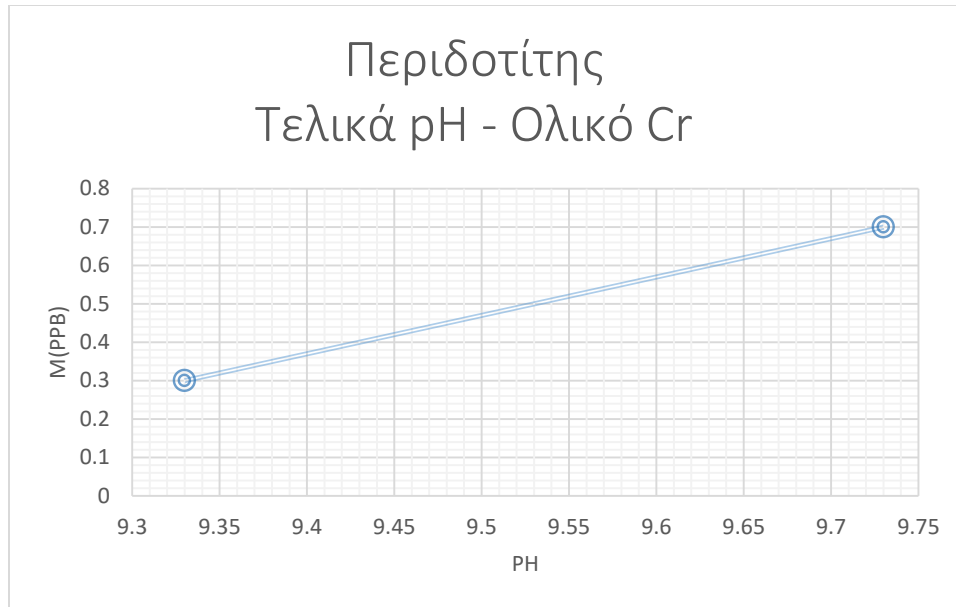
Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζεται η συμπεριφορά των εκχυλισμάτων.

Συμπεριφορά ως προς την εκχύλιση του ολικού χρωμίου



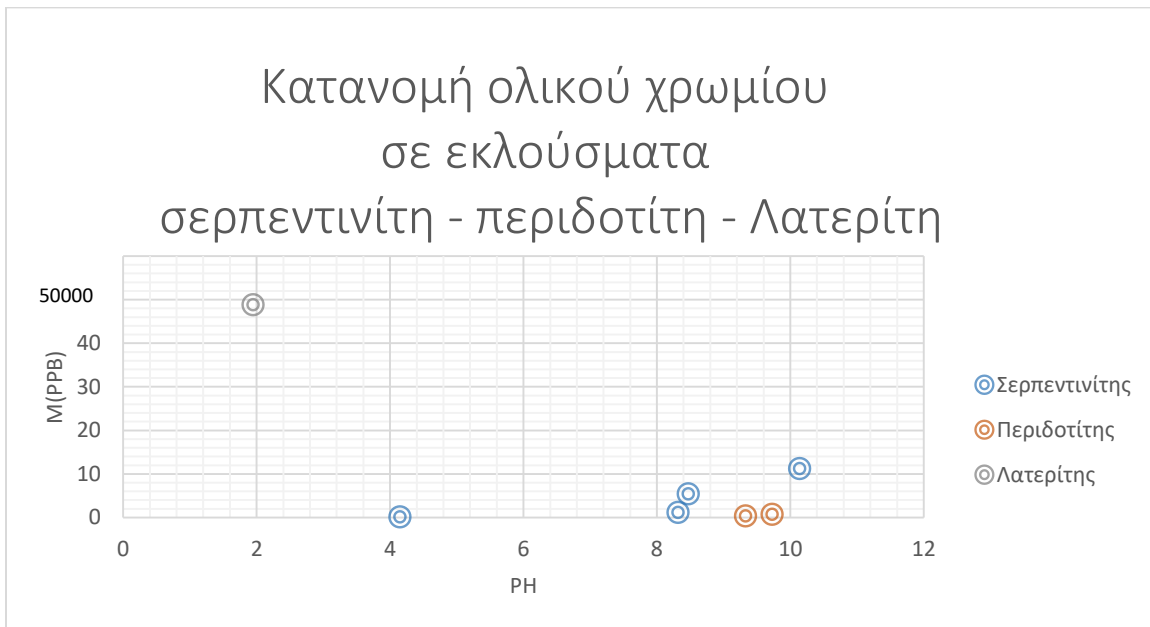
Εικόνα 36 Συμπεριφορά Σερπεντινίτη pH - Ολικό Cr

Το ολικό χρώμιο που εκχυλίζεται δείχνει να αυξάνει με την αύξηση του pH στο σερπεντινίτη.



Εικόνα 37 Συμπεριφορά Περιδοτίτη pH - ολικό Cr

Και στον περιδοτίτη η εκχυλισσιμότητα του χρωμίου φαίνεται να αυξάνει με την αύξηση του pH.

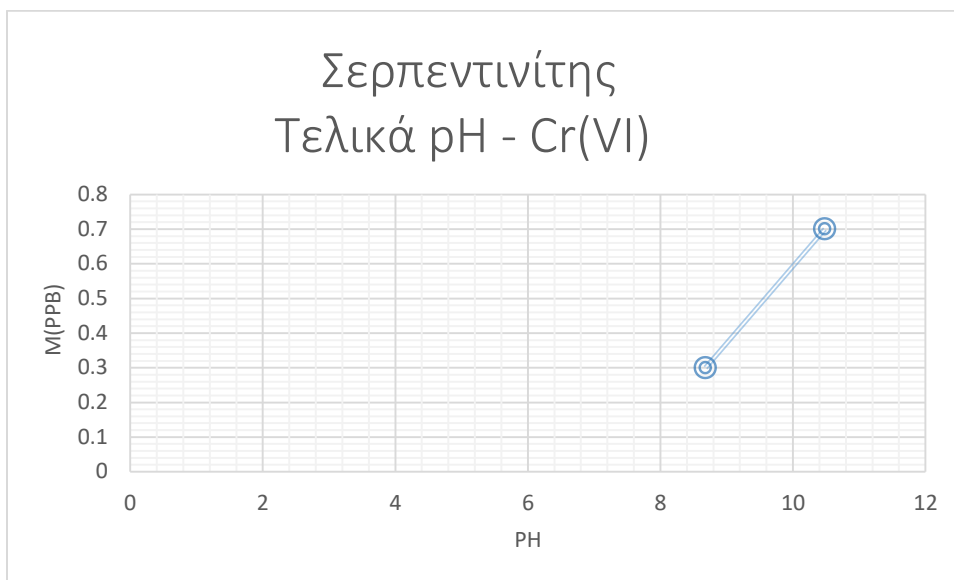


Εικόνα 38 Κατανομή ολικού Cr σε εκχυλίσματα Σερπεντινίτη - Περιδοτίτη - Λατερίτη

Ενώ ο λατερίτης δείχνει πολύ υψηλή εκχυλισσιμότητα χρωμίου (ολικού) σε χαμηλό pH, σε γενικές γραμμές οι υψηλές συγκεντρώσεις συγκεντρώνονται στην περιοχή των αλκαλικών pH. Επίσης, ο λατερίτης δείχνει την υψηλότερη εκχυλισσιμότητα.

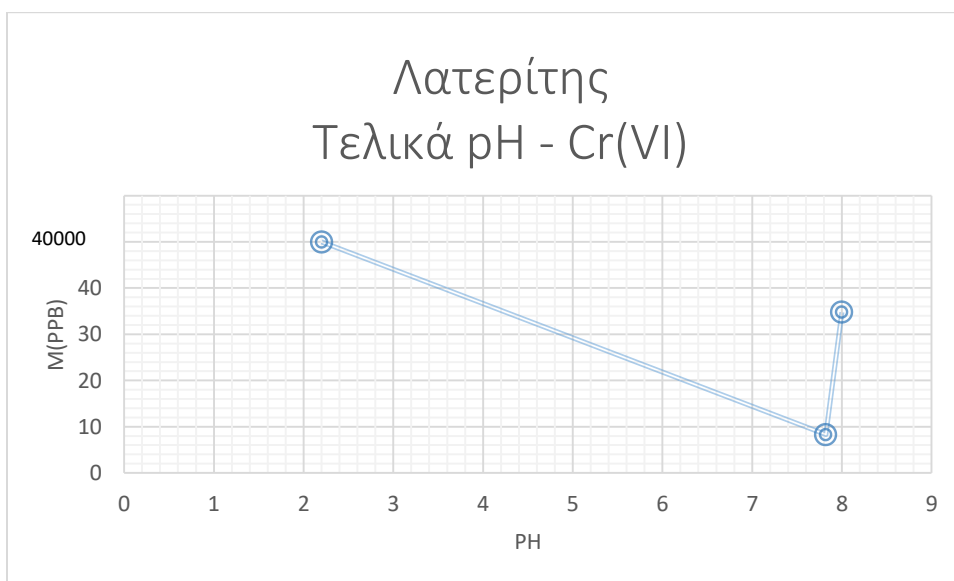
Συμπεριφορά ως προς την εκχύλιση του εξασθενούς χρωμίου

Σε αυτό το στάδιο μελετήθηκαν οι λατερίτης και σερπεντίνης ενώ αποκλείστηκε ο περιδοτίτης ο οποίος δεν έδωσε υψηλές τιμές ολικού χρωμίου.



Εικόνα 39 Συμπεριφορά Σερπεντινίτη pH - Cr(VI)

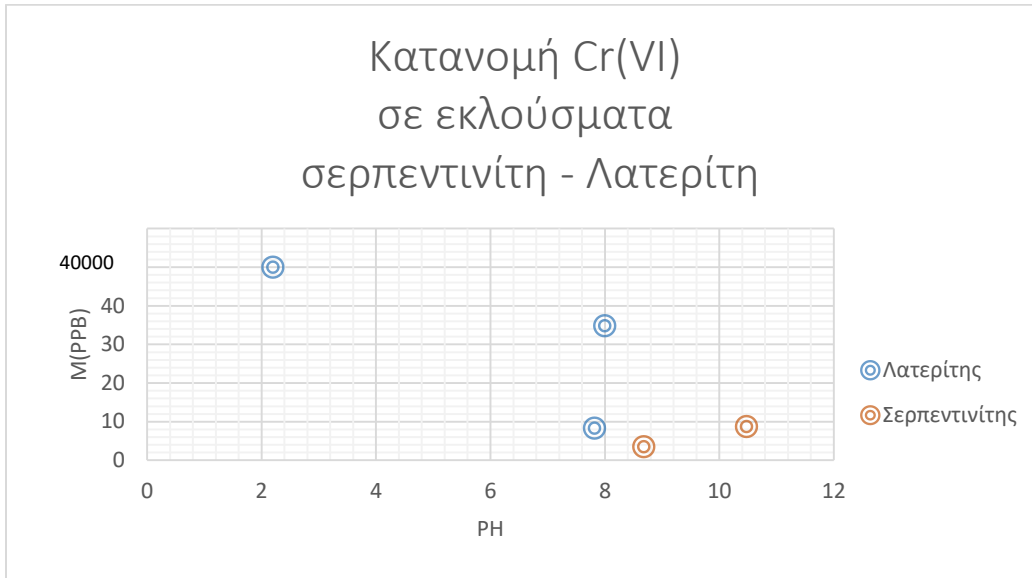
Η εκχυλισιμότητα του σερπεντινίτη, ως προς το εξασθενές χρώμιο, αυξάνει με την αύξηση του pH.



Εικόνα 40 Συμπεριφορά Λατερίτη pH - Cr(VI)

Ο λατερίτης παρουσιάζει πολύ υψηλή εκχυλισιμότητα ως προς το εξασθενές χρώμιο, σε πολύ χαμηλά pH. Ταυτόχρονα, έχει συμπεριφορά όμοια του σερπεντινίτη όσον αφορά στις υπόλοιπες τιμές, καθώς αυξανόμενου του pH,

στην αλκαλική περιοχή, αυξάνει και η εκχυλισιμότητα Εντούτοις, παρατηρείται πως μέχρι τις αλκαλικές τιμές η εκχυλισιμότητα μειώνει με την αύξηση του pH.



Εικόνα 41 Κατανομή Cr(VI) σε εκλούσματα Σερπεντινίτη - Λατερίτη

Παρατηρείται πως εκτός της υψηλής τιμής του εκχυλίσματος σε Cr(VI) στην όξινη περιοχή από τον λατερίτη, όλες οι υπόλοιπες τιμές συγκεντρώνονται στις αλκαλικές περιοχές.

8.3 Οξείδωση χρωμίου από πυρολουσίτη

Στον πίνακα 18, παρουσιάζονται οι τιμές pH και Eh των διαλυμάτων της οξείδωσης μετά από 24 ώρες. Ταυτόχρονα, δίνονται και οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων σε Cr(VI), οι οποίες μετρήθηκαν έμμεσα με AAS.

Πίνακας 19 Eh και συγκεντρώσεις Cr(VI) στα διαλύματα οξείδωσης σε 24hrs

Πείραμα	pH	Eh(mV)	Cr(VI)ppm
1	4.2	295.2	2.27
2	4.2	285.5	2.80

Μετά την παραμονή των αντιδραστήρων για ένα μήνα σε ανάδευση, μέτρηση ξανά του Cr(VI):

Πίνακας 20 Τελικές συγκεντρώσεις Cr(VI) μετά το πέρας ενός μήνα

Πείραμα	Cr(VI)ppm
1	3.29
2	2.96

Παρατηρείται πως η απόδοση της αντίδρασης είναι ιδιαίτερα μικρή καθώς από τα 20ppm Cr(III) που υπήρχαν στο αρχικό διάλυμα, προέκυψαν μόνο 2.8 Cr(VI). Επίσης, είναι προφανές πως το μεγαλύτερο μέρος της αντίδρασης έχει επιτευχθεί εντός χρονικού διαστήματος 24 ωρών. Έτσι, ενώ στην αντίδραση δείχνει να έχει επέλθει χημική ισορροπία, η απόδοσή της φαίνεται να είναι ιδιαίτερα μικρή.

Η απόδοση της αντίδρασης – βαθμός μετατροπής:

Ο βαθμός μετατροπής, είναι κλάσμα του Cr που αντέδρασε προς το ολικό αρχικό. Στην περίπτωση του παραπάνω πειράματος, το χρώμιο που αντέδρασε είναι όλο εκείνο που στο τέλος μετρείται ως εξασθενές.

$$x = \frac{\text{Cr που μετατράπηκε σε εξασθενές}}{\text{Cr αρχικό ολικό}}$$

$$x = \frac{2.87}{20} 100\% = 14.15\%$$

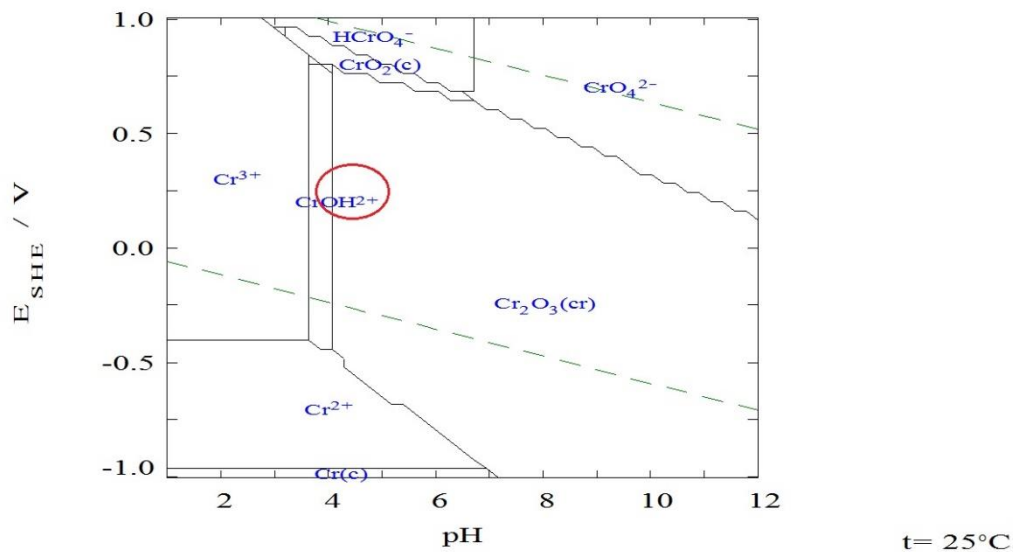
Ο βαθμός μετατροπής προκύπτει: $x = 14.15\%$

8.4 Κατασκευή θερμοδυναμικών διαγραμμάτων μέσω του λογισμικού Hydra-Medusa

Για την κατασκευή των διαγραμμάτων έγινε χρήση των δεδομένων Eh-pH και συγκεντρώσεων, όπως προέκυψαν από την παραπάνω διεργασία.

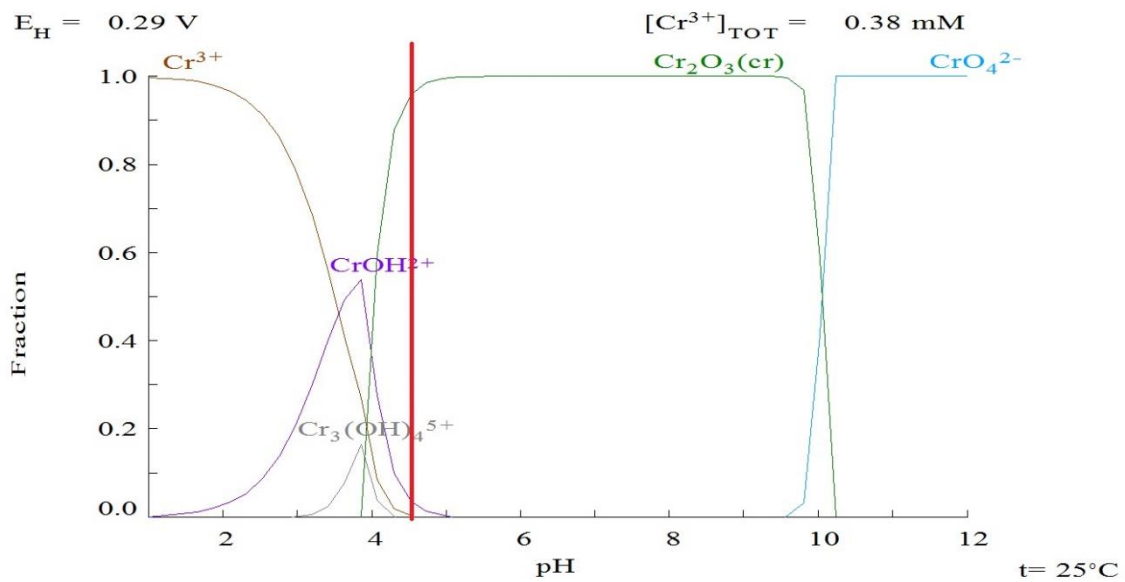
Τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν είναι τα εξής:

$$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{TOT}} = 0.38 \text{ mM}$$



Εικόνα 42 Διάγραμμα φάσεων Pourbaix για σύστημα οξείδωσης χρωμίου

Στο διάγραμμα Pourbaix (Εικόνα 42), η περιοχή στην οποία επικεντρώνεται η οξειδοαναγωγή είναι περιοχή στην οποία η κυρίαρχη φάση είναι εκείνη του τρισθενούς. Κάτι τέτοιο δεν είναι σε αντίφαση με τα αποτελέσματα της οξειδοαναγωγής καθώς η απόδοση της φαίνεται μικρή.

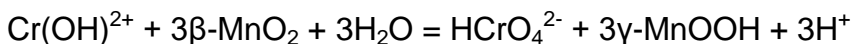


Εικόνα 43 Διάγραμμα κλασμάτων συμπλόκων χρωμίου για το σύστημα οξείδωσης του χρωμίου

Στο διάγραμμα κλασμάτων συγκεντρώσεων (Εικόνα 43), πάλι θερμοδυναμικά η επικρατούσα φάση είναι εκείνη του τρισθενούς χρωμίου.

Για την μελέτη και κατανόηση των θερμοδυναμικών διαγραμμάτων έγινε μία προσπάθεια υπολογισμού της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης (11).

Η αντίδραση:



Μελετήθηκε ως προς την ενέργεια Gibbs σε πρότυπες συνθήκες (ΔG°). Βιβλιογραφικά, βρέθηκαν οι παρακάτω τιμές ΔG° αντιδρώντων και προϊόντων:

Πίνακας 21 Τιμές Ενέργειας Gibbs σε πρότυπες συνθήκες

Ένωση	ΔG°
$\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$	-430
$\beta\text{-MnO}_2$	460
H_2O	-79
HCrO_4^{2-}	764
MnOOH	563

Αυτές οι τιμές χρησιμοποιήθηκαν και το ΔG° της αντίδρασης υπολογίστηκε μέσω του τύπου:

$$\Delta G_{\text{reaction}}^\circ = \Delta G_{\text{products}}^\circ - \Delta G_{\text{reactants}}^\circ$$

Προκύπτει το ΔG° της αντίδρασης:

$$\Delta G_{\text{products}}^\circ = 3(563) + 1(764) = 2453 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{\text{reactants}}^\circ = 1(-430) + 3(460) + 3(-79) = 713 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{\text{reaction}}^\circ = 1740 \frac{\text{J}}{\text{mol}} > 0$$

Το ΔG στα δεδομένα αυτής της εργασίας μεταβάλλεται μόνο λόγω συγκεντρώσεων, καθώς οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι οι πρότυπες. Εντούτοις, ένας τέτοιος υπολογισμός είναι αρκετά δύσκολος καθώς βιβλιογραφικά στοιχεία που σχετίζονται με τον υπολογισμό των ενεργειών του εξασθενούς χρωμίου είναι ελλιπή. Η θετική τιμή του ΔG° , δείχνει μία σχετική αδυναμία της αντίδρασης η οποία έρχεται σε συμφωνία και με τα δεδομένα δυναμικών των ημιαντιδράσεων όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος (Πίνακας 2).

Συζήτηση-Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή έγινε ορυκτολογική μελέτη των πετρωμάτων που περιέχουν χρώμιο της περιοχής της κεντρικής Εύβοιας, εκχύλιση σερπεντινιτών, περιδοτιτών και λατεριτών σε εύρος συνθηκών και τέλος εργαστηριακή οξειδωση χρωμίου από πυρολουσίτη.

Η ορυκτολογική μελέτη έδειξε πως τα υπερβασικά πετρώματα αποτελούνται κυρίως από σερπεντινωμένους περιδοτίτες, με κυμαινόμενο βαθμό σερπεντινίωσης, και σιδηρονικελιούχους λατερίτες. Το χρώμιο ανευρίσκεται κυρίως στη φάση του χρωμίτη, αλλά εντοπίζεται και ενδομημένο στο πλέγμα άλλων ορυκτών.

Στις δοκιμές εκχύλισης, οι περιδοτίτες, οι σερπεντινίτες και οι λατερίτες εκχύλισαν χρώμιο. Η υψηλότερη εκχυλισιμότητα σημειώνεται στα πολύ όξινα ή πολύ αλκαλικά pH. Οι λατερίτες φαίνεται να έχουν τη μεγαλύτερη εκχυλισιμότητα χρωμίου για όλο το εύρος των συνθηκών, ενώ ακολουθούν οι σερπεντινίτες και τέλος οι περιδοτίτες. Όσον αφορά στο εξασθενές χρώμιο, μελετήθηκε η εκχυλισιμότητα των σερπεντινιτών και των λατεριτών η οποία ήταν εντονότερη κυρίως σε $pH > 8$.

Η οξειδωση του χρωμίου από πυρολουσίτη είναι εφικτή και δείχνει να συμβαίνει στο πρώτο 24ωρο ενώ με την πάροδο του χρόνου η απόδοσή της φαίνεται να φθίνει. Η απόδοσή της είναι σχετικά μικρή της τάξεως του 14%. Η κινητική της αντίδρασης φαίνεται να συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα ως προς την εργαστηριακή οξειδωση του χρωμίου από $\delta\text{-MnO}_2$ (Fendorf et al., 1992), στην οποία, επίσης, φαίνεται ότι αρχικά είναι ταχεία και φθίνει σταδιακά.

Τα θερμοδυναμικά διαγράμματα φάσεων που προτείνονται για την ισορροπία των συμπλόκων του χρωμίου στα νερά, στις συνθήκες Eh-pH των διαλυμάτων των εκχυλίσεων και της οξειδοαναγωγής, υποδεικνύουν την επικράτηση του Cr(III), κάτι που έρχεται σε αντίθεση με τα προκύπτοντα αποτελέσματα. Επίσης, η οξειδωση του χρωμίου από τα οξειδία του μαγγανίου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (10) και (11), φαίνεται θερμοδυναμικά μη εφικτή. Οι ενέργειες Gibbs για τις αντιδράσεις οξειδωσης από $\delta\text{-MnO}_2$ (Fendorf et al., 1992) και από $\beta\text{-MnO}_2$, όπως μελετήθηκε ανωτέρω, έχουν θετική τιμή κι έτσι η εφικτότητά τους είναι αμφισβητήσιμη. Εντούτοις, όπως υποδεικνύεται από την πειραματική διαδικασία αυτής της εργασίας καθώς και από βιβλιογραφικά δεδομένα, οι αντιδράσεις, σε ένα βαθμό, πραγματοποιούνται.

Αλκαλικής φύσης νερά σε οξειδωτικές συνθήκες, στην περιοχή της Κεντρικής Εύβοιας, χαρακτηρίζονται από σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, ολικού και εξασθενούς, όπως έχει προκύψει από μετρήσεις πεδίου.

Συμπερασματικά, από τη συνδυαστική αξιολόγηση των παρατηρήσεων-αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας (υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου στα φυσικά υπόγεια νερά της Κεντρικής Εύβοιας, εργαστηριακές δοκιμές εκχύλισης και οξειδωσης χρωμίου, θερμοδυναμική προσέγγιση) και των βιβλιογραφικών δεδομένων προκύπτουν τα παρακάτω σημεία:

- ✓ Τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων δείχνουν πως όσον αφορά στο χρώμιο τα τρία πετρώματα που μελετήθηκαν εκχυλίζονται κατά αύξουσα σειρά ως περιδοτίτης, σερπεντινίτης και λατερίτης. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με βιβλιογραφικά δεδομένα ότι το χρώμιο εκχυλίζεται κυρίως από φυλλοπυριτικά ορυκτά στα οποία καταλαμβάνει θέσεις άλλων μετάλλων κι όχι από τον χρωμίτη. Ο περιδοτίτης ο οποίος έχει το μικρότερο ποσοστό φυλλοπυριτικών εκχυλίζει το λιγότερο χρώμιο, σε αντίθεση με τους λατερίτη και σερπεντινίτη οι οποίοι αποτελούν αποσαθρωμένα πετρώματα, στα οποία το χρώμιο εκχυλίζεται από τα φυλλοπυριτικά ορυκτά Cr-ούχος χλωρίτης και ο Cr-ούχος σερπεντίνης, αντίστοιχα.
- ✓ Το εξασθενές χρώμιο εκχυλίζεται από το σερπεντινίτη και από το λατερίτη, κυρίως. Οι βασικές περιοχές στις οποίες εκχυλίζεται σε μεγάλο βαθμό είναι μεταξύ των pH=8-10.
- ✓ Η οξείδωση του χρωμίου φαίνεται να συμβαίνει ταχεία τις πρώτες ώρες της αντίδρασης και η ταχύτητά της να φθίνει στη συνέχεια.
- ✓ Η οξείδωση του χρωμίου από τον πυρολουσίτη λαμβάνει χώρα πειραματικά, αλλά σε μικρή απόδοση (14%).
- ✓ Οι εργαστηριακές συνθήκες δεν προσομοιάζουν απόλυτα τις συνθήκες στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι αντίστοιχες διεργασίες στη φύση. Αυτό οφείλεται στο ότι οι εργαστηριακές συνθήκες είναι ελεγχόμενες, τα συστήματα είναι κλειστά, οι στερεές αντιδρούσες φάσεις στα πειράματα είναι κονιοποιημένες (μεγάλη ειδική επιφάνεια → αυξημένη ταχύτητα και απόδοση αντίδρασης) ενώ στη φύση οι διεργασίες είναι συνεργατικές, σε ανοικτά συστήματα στα οποία επιδρά ένα σύνολο παραγόντων, όπως π.χ. η παρουσία περισσότερων του ενός οξειδωτικών παραγόντων, οι διεργασίες προσρόφησης, εκρόφησης και καταφύθισης, η ταχύτητα κατείσδυσης του νερού και η διαρκής κίνηση του νερού.
- ✓ Στον κάμπο των Ψαχνών, όπου παρατηρούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου (ολικού και εξασθενούς) σε σχέση με τις περιοχές στα υψηλότερα υψόμετρα, υπάρχουν αγροτικές καλλιέργειες στις οποίες γίνεται έντονη χρήση αγροχημικών, όπως φαίνεται από τις υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων στα νερά.

- ✓ Τα νιτρικά ιόντα, βάσει βιβλιογραφικών ερευνών (υψηλή συσχέτιση νιτρικών ιόντων-εξασθενούς χρωμίου), φαίνεται ότι αποτελούν ένα πρόσθετο ανθρωπογενές οξειδωτικό μέσο του χρωμίου.
- ✓ Η παρουσία του χρωμίου στα υπόγεια νερά είναι φυσικής προέλευσης και συνδέεται άμεσα με την παρουσία των υπερβασικών πετρωμάτων και των Fe-Ni/ούχων μεταλλευμάτων στην περιοχή έρευνας. Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου έχει διττή φύση, γεωγενή (οξειδωση από φυσικά οξείδια του μαγγανίου) και ανθρωπογενή (αλόγιστη χρήση αγροχημικών προϊόντων / νιτροποίηση). Δηλαδή, η παρουσία του χρωμίου στην περιοχή, οφείλεται σε φυσικά αίτια, αλλά οι υψηλές συγκεντρώσεις του τοξικού εξασθενούς χρωμίου, είναι το αποτέλεσμα φυσικών και ανθρωπογενών οξειδωτικών παραγόντων.

Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

Γκάρτζος Ε., Γ. Μιγκίρος, Κ. Σερέλης και Ι. Πασχαρίδης, (1994) Τα υπερβασικά πετρώματα της Εύβοιας – Ανατολικής Θεσσαλίας και οι Χρωμικές συγκεντρώσεις που φιλοξενούν, Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής εταιρίας (XXX/3), 137-153

Βασιλείου Ε., (2013), Διερεύνηση της παρουσίας βαρέων μετάλλων και ιδιαίτερα των μορφών τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου, στα υπόγεια νερά των οφιολιθικών μαζών και των χαλαρών σχηματισμών Κεντρικής Εύβοιας,

Κατσικάτσος Γ. (1992) Γεωλογία της Ελλάδας, Πανεπιστήμιο Πάτρας

Παπανικολάου Δ. (1986) Γεωλογία της Ελλάδος. Πανεπιστήμιο Αθήνας

Οικονόμου, Μ. 2010. Αλληλεπίδραση του εξασθενούς χρωμίου στο σύστημα έδαφος-υδροφόρος ορίζοντας-φυτά της λεκάνης Ασωπού. Δυνατότητες αντιμετώπισης. Σημειώσεις του ΠΜΣ: Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία. Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ.

Τσάκου Κ. (2011), Διερεύνηση φαινομένων ρύπανσης υδροφορέων με χρώμιο. Δ.Π.Μ.Σ., Ε.Μ.Π.

Διεθνή Βιβλιογραφία

Bard A., Parson R., Jordan J.,(1985), Standar Potentials in aqueous solutions, Marcel Dekker INC, New York and Bassel, Vol I

Barnes H. L., Langmuir D. (1978) Geochemical prospecting handbook for metals and associated elements, Annu rep

Bartlett R. J., James B. R.(1988) Chromium in the Natural and Human Environments, Nriagu JO, Nieboer E (New York)

Bartlett R. (1991). Chromium Cycling in soils and Water: Links, Gaps and Methods. Environmental Health Perspectives (92), 17-24

Brown P., Ekberg C.(2016), Hydrolysis of metal ions, Wiley – VCH, Vol1

- Camacho R. J., Armienta M. A. (2000) Natural Chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico, *J Geochem Explor* 68, 167
- Eary E. , Rai Battele D. (1987), Kinetics of Chromium (III) Oxidation to chromium(VI), by reactions with manganese dioxide. *Environ. Sci. Technol.* (27), 1187 – 1193
- Fentdorf SC., Zasoski R. (1992). Chromium (III) oxidation by δ -MnO₂, Characterization, *Environmental Science and Technology*, (26), 79-85
- Oze C, Bird D. K., Fendorf S. (2007) Genesis of hexavalent chromium from sources in soil and groundwater, *Vol 104* , no. 16
- 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. I*
- Rai D., Szelmeczka R. W (1989) Aqueous behavior of chromium in fly ash
- Remoundaki, E., Vasileiou, E., Philippou, A., Perraki, M., Kousi, P., Hatzikioseyan, A., Stamatis, G. 2016. Groundwater deterioration: The simultaneous effects of intense agricultural activity and heavy metals in soil. *Journal Procedia Engineering* (in press).
- Richard F., Bourg A., (1991), Aqueous geochemistry of chromium : a review. *Wat Res.* Vol.25, no. 7, 807-816
- Poulopoulou V.G., Vrachnou E., Koinis S., Katakis D.,(1997) The Cr₂O₇²⁻ - CrO₄²⁻ - HCrO₄⁻ system revisited, Pergamon, pg. 251-253