ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.) "ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ"

«ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΡΟΦΟΡΕΩΝ ΜΕ ΧΡΩΜΙΟ»

Τσάκου Κωνσταντίνα

Μεταπτυχιακή Εργασία η οποία υποβάλλεται
για μερική εκπλήρωση των απαιτήσεων
για το Διεπιστημονικό - Διατμηματικό
Δίπλωμα Ειδίκευσης
του Δ.Π.Μ.Σ. του Ε.Μ.Πολυτεχνείου
"Περιβάλλον και Ανάπτυξη"

Αθήνα, Νοέμβριος 2011

Επιβλέπων Καθηγητής: Δ. Μαμάης

Επιτροπή Παρακολούθησης:

Επίκουρος Καθηγητής Δ. Μαμάης
Αναπληρωτής Καθηγητής Κ. Χατζιμπήρος
Επίκουρος Καθηγητής Α. Ξενίδης

Περιβάλλον και Ανάπτυξη

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.) "ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ"

«ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΡΟΦΟΡΕΩΝ ΜΕ ΧΡΩΜΙΟ»

Τσάκου Κωνσταντίνα

Μεταπτυχιακή Εργασία η οποία υποβάλλεται
για μερική εκπλήρωση των απαιτήσεων
για το Διεπιστημονικό - Διατμηματικό
Δίπλωμα Ειδίκευσης
του Δ.Π.Μ.Σ. του Ε.Μ.Πολυτεχνείου
"Περιβάλλον και Ανάπτυξη"

Αθήνα, Νοέμβριος 2011

Περιβάλλον και Ανάπτυξη

Επιβλέπων Καθηγητής: Δ. Μαμάης

Επιτροπή Παρακολούθησης:

Επίκουρος Καθηγητής Δ. Μαμάης
Αναπληρωτής Καθηγητής Κ. Χατζιμπήρος
Επίκουρος Καθηγητής Α. Ξενίδης

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
(Δ.Π.Μ.Σ.) «ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ»

Μεταπτυχιακή Εργασία

«ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΡΟΦΟΡΕΩΝ ΜΕ ΧΡΩΜΙΟ»

Κωνσταντίνα Τσάκου
Μηχανικός Μεταλλείων-Μεταλλουργός

Η παρούσα διπλωματική εξετάστηκε επιτυχώς. .

Η τριμελής επιτροπή

.....	.....	.....
Δανιήλ Μαμάης	Κίμων Χατζημπίρος	Άνθιμος Ξενίδης
Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.	Αναπληρωτής. Καθηγητής Ε.Μ.Π.	Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Νοέμβριος 2011

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία έχει σαν στόχο να διερευνήσει φαινόμενα ρύπανσης υπόγειων υδροφορέων με χρώμιο. Εκπονήθηκε κατά το χρονικό διάστημα Ιούλιου 2010 – Νοεμβρίου 2011 στα πλαίσια του Διεπιστημονικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Περιβάλλον και Ανάπτυξη» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με συντονίζουσα τη σχολή Αγρονόμων και Τοπογράφων Μηχανικών. Η έρευνα πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με τη σχολή Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Έχοντας φέρει εις πέρας το δύσκολο έργο εκπόνησης της Διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Δανιήλ Μαμάη, Επίκουρο Καθηγητή του Ε.Μ.Π. για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος , για τη συνεργασία, τις συμβουλές και τις υποδείξεις, καθώς και τις γνώσεις που μου προσέφερε.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Άνθιμο Ξενίδη, Επίκουρο Καθηγητή του Ε.Μ.Π. για την καταλυτική του συμβολή στην κατανόηση πολλών επιμέρους θεμάτων και την άψογη συνεργασία και τον κ. Κ. Χατζημπίρο, Αναπληρωτή Καθηγητή. που αποτέλεσε μέλος της εξεταστικής μου επιτροπής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και την αδερφή μου για τη συμπαράσταση και τη συνεχή στήριξη που μου προσέφεραν για την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Στόχος αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας ειδίκευσης είναι η διερεύνηση φαινομένων ρύπανσης υπόγειων υδροφορέων με χρώμιο. Η αύξηση των επιπέδων ρύπανσης των υπόγειων υδάτων τις τελευταίες δεκαετίες αποτελεί απειλή για την ισορροπία του οικοσυστήματος, τη βιοποικιλότητα και την ανθρώπινη υγεία.

Το χρώμιο ανήκει στην κατηγορία βαρέων μετάλλων κατέχοντας ποικιλία αριθμών οξείδωσης με επικρατέστερες τις Cr(III) και Cr(VI). Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου κατατάσσονται ως καρκινογόνες, μεταλλαξιογενείς και τοξικές για την αναπαραγωγή. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) έχει θεσπίσει ως ανώτερο επιτρεπτό όριο για το ολικό χρώμιο 50 μg/l, ενώ το ίδιο έχει οριστεί και από την Ελληνική νομοθεσία (Οδηγία 98/83/EC). Το χρώμιο που βρίσκεται στα ύδατα μπορεί να προέρχεται από φυσικές πηγές ή από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τα τελευταία χρόνια πλήθος ερευνών έχουν πραγματοποιηθεί για εύρεση μηχανισμών απορρύπανσης των υπόγειων υδάτων από το εξασθενές χρώμιο.

Στην παρούσα εργασία, αρχικά το πρώτο κεφάλαιο είναι το εισαγωγικό μέρος όσον αφορά τη ρύπανση των υπόγειων υδάτων. Στο δεύτερο κεφάλαιο παραθέτονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του χρωμίου, η ιστορία, η γεωχημεία του και οι επικρατέστερες οξειδωτικές του καταστάσεις. Το επόμενο κεφάλαιο αναφέρεται στον τρόπο εισαγωγής και μεταφοράς του Cr στο περιβάλλον (ατμόσφαιρα, έδαφος, νερό), καθώς και ο κύκλος του. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι χρήσεις του χρωμίου, η παρασκευή του καθώς και οι ανθρωπογενείς πηγές του. Έπειτα εξετάζεται η ρύπανση των υπόγειων υδροφορέων με χρώμιο φυσικής προέλευσης, όπου αναλύονται οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις του Cr, η αυτογενής παρουσία του

Cr(VI) στο περιβάλλον και γίνεται μια μικρή αναφορά στο χρώμιο που βρίσκεται στον Ελλαδικό χώρο.

Ακολούθως, στα επόμενα δυο κεφάλαια παραθέτεται η νομοθεσία σχετικά με την προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση, η Οδηγία σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης και τα θεσμοθετημένα όρια για το χρώμιο, καθώς και εξετάζονται οι επιπτώσεις του στην ανθρώπινη υγεία.

Στα τελευταία κεφάλαια γίνεται ενδελεχής παρουσίαση των τεχνολογιών απορρύπανσης των υπόγειων υδροφορέων και τέλος παραθέτονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν και γίνονται οι ανάλογες προτάσεις.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:

Εξασθενές χρώμιο, γηγενής προέλευση, υπόγεια ύδατα, τεχνολογίες απορρύπανσης

Abstract

The aim of this postgraduate thesis work was to investigate the phenomena of pollution of aquifers with chromium. The increase of the pollution levels underground waters in the last decades constitutes a major and serious threat for the ecosystems, biodiversity and human health.

Chromium is a heavy metal which occurs in various oxidation states and the most stable species which dominate in the environment are Cr(III) and Cr(VI). Hexavalent chromium and its compounds are classified as carcinogenic, teratogenic and toxic for reproduction. World Health Organization and Greek Legislation (98/83/EC) have established 50μg/l as upper permissible limit of total chromium in drinking water. Chromium in aquifer environments originate either from natural sources or anthropogenic activities. In recent years numerous investigations have been made for new available technologies for Cr(VI) groundwater remediation.

In the specific study the first chapter is an introduction about the pollution of groundwater. The second chapter presents the physicochemical characteristics of chromium, the history, the geochemistry and the oxidation states. The next chapter is about the transport and fate of Cr in the environment and its cycle. Then the other chapter presents the production, the use of chromium and the anthropogenic sources. The other section is about the natural sources of the presence of the chromium in the environment, the oxidation and reduction and there is a reference to Cr in Greece.

Then the two chapters is about the legislation and the health effects of chromium. In the last chapters is a presentation of technologies for Cr(VI) remediation and the final conclusions.

KEYWORDS:

Hexavalent chromium, natural sources, groundwater, technologies for remediation

Περιεχόμενα

Πρόλογος i
Περίληψη ii
Abstract iv
1. Εισαγωγή 5
1.1 Ρύπανση υπόγειων υδροφορέων 6
1.2 Σκοπός εργασίας 7
2. Χρώμιο 10
2.1 Βαρέα μέταλλα 11
2.2 Ιστορία του χρωμίου 12
2.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του χρωμίου 14
2.4 Γεωχημεία χρωμίου 16
2.5 Οξειδωτικές καταστάσεις χρωμίου 19
2.5.1 Τρισθενές χρώμιο 19
2.5.2 Εξασθενές χρώμιο 20
3. Το χρώμιο στο περιβάλλον 22
3.1 Τρόπος εισαγωγής και μεταφορά του χρωμίου στο περιβάλλον 23
3.1.1 Ατμόσφαιρα 23
3.1.2 Έδαφος 25
3.1.3 Νερό 28
3.1.4 Φυτά 31
3.2 Κύκλος του χρωμίου 33
4. Παρασκευή και χρήση χρωμίου 35
4.1 Παρασκευή χρωμίου 36
4.1.1 Χρωμίτης 36
4.2 Χρήσεις 40
4.3 Ανθρωπογενείς πηγές χρωμίου 43
5. Ρύπανση υπόγειων υδροφορέων με χρώμιο φυσικής προέλευσης 46
5.1 Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις χρωμίου 47
5.1.1 Οξείδωση Cr(III) σε Cr(VI) 47
5.1.2 Αναγωγή Cr(VI) σε Cr(III) 50
5.2 Αυτογενής παρουσία εξασθενούς χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον 53
5.3 Εξασθενές χρώμιο σε υπόγειους υδροφορείς 55

5.4 Χρώμιο στον Ελλαδικό Χώρο 57
6. Νομοθεσία 60
6.1 Νομοθεσία σχετικά με την προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση 61
6.2 Η Οδηγία 98/83/ΕΚ "Σχετικά με την Ποιότητα του Νερού Ανθρώπινης Κατανάλωσης" 64
6.2.1 Πόσιμο νερό 65
6.3 Θεσμοθετημένα όρια –Χρώμιο 66
7. Επιπτώσεις χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία 69
7.1 Βιολογικός ρόλος του χρωμίου 70
7.2 Εξασθενές χρώμιο και επιπτώσεις στην υγεία 71
7.3 Το χρώμιο και οι μηχανισμοί καρκινογένεσης 74
8. Απορρύπανση υπόγειων υδάτων από χρώμιο 76
8.1 Τεχνολογίες απορρύπανσης υπόγειων υδροφορέων από χρώμιο 77
8.1.1 Μέθοδος άντλησης και απορρύπανσης (pump and treat methods) 77
8.1.2 Γεωχημική σταθεροποίηση (geochemical fixation) 79
8.1.3 Διαπερατά αντιδρώντα φράγματα (Permeable Reactive Barriers) 82
8.1.4 Δραστικές ζώνες (reactive zones) 85
8.1.5 Έκπλυση εδάφους και αφαίρεση (soil flushing/chromium extraction) 88
8.1.6 Εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος (electroreclamation / electrokinetic) 90
8.1.7 Φυσική αποκατάσταση/εξασθένηση ρύπανσης (Natural Attenuation) 92
8.1.8 Φυτοεξυγίανση/ φυτοαποκατάσταση (phytoremediation) 93
9. Συμπεράσματα 96
10. Βιβλιογραφία 101
10.1 Βιβλία, Μελέτες και Δοκίμια 102
10.2 Δικτυακοί τόποι 108

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Μετάλλευμα χρωμικού μολύβδου (κροκοΐτης) (πηγή:Chris Ralph). 12
Εικόνα 2. Κύκλος χρωμίου σε υδατικό περιβάλλον (πηγή: Richard & Bourg, 1991). 29
Εικόνα 3. Υποθετικό μοντέλο μεταφοράς χρωμίου και τοξικότητας στις ρίζες ενός φυτού (πηγή: Shanker et al., 2005).....32
Εικόνα 4. Χάρτης όπου φαίνεται η παγκόσμια παραγωγή χρωμίτη το 2010. 37
Εικόνα 5. Η μέση ετήσια παραγωγή μεταλλεύματος χρωμίτη όλων των χωρών από το 2001 έως 2005 (πηγή: Papp, 2007).....39
Εικόνα 6. Γεωχημικός Άτλας Ευρώπης όπου απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις χρωμίου στην Ευρώπη και τα σημεία δειγματοληψίας (πηγή: http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/). 59
Εικόνα 7. Συστήματα άντλησης και επεξεργασίας : (1). Απλή γεώτρηση, μια αντλία. (2). Απλή γεώτρηση, ζεύγος αντλιών. 78
Εικόνα 8. Σχηματική απεικόνιση επιτόπιας εξυγίανσης υπόγειων υδάτων από εξασθενές χρώμιο (πηγή: Rouse, 1997). 80
Εικόνα 9. Τύποι υπογείων διαπερατών φραγμάτων α) σύστημα συγκλινόντων φραγμάτων και διόδων (Funnel and Gate), β) σύστημα τάφρου και διόδου (Trench and Gate) (πηγή: US.EPA,2000).....83
Εικόνα 10. Σχέδιο δραστικών ζωνών που χρησιμοποιούνται για την επιτόπου απορρύπανση υπόγειων υδάτων από χρώμιο (κάτοψη). (πηγή: Suthersan, 1997). 85
Εικόνα 11. Τροφοδότηση αντιδραστηρίων με βάση τη βαρύτητα, όταν η ρύπανση είναι ρηχή (πηγή: Suthersan, 1997).....87
Εικόνα 12. Συστάδα σημείων τροφοδότησης όταν η ρύπανση είναι σε βάθος (πηγή: Suthersan, 1997).....87
Εικόνα 13. Σχηματική απεικόνιση επιτόπιας διαδικασίας έκπλυσης (πηγή: Steimle, 1997).....89
Εικόνα 14. Διαδικασία αποκατάστασης με εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος (πηγή : US.EPA, 2000). 91

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες χρωμίου (πηγή : Οικονομόπουλος,1999). 15
Πίνακας 2. Η παγκόσμια παραγωγή χρωμίτη το έτος 2010 ποσοστιαία και σε μετρικούς τόνους (πηγή : metal boulletin research). 38
Πίνακας 3. Χρήσεις ενώσεων Cr(VI) στη χημική βιομηχανία 40

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Κλάσμα ιόντων χρωμίου συναρτήσει του pH (πηγή: Palmer & Puls, 1994). 17
Διάγραμμα 2. Κλάσμα ολικού χρωμίου συναρτήσει της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου (πηγή: Palmer & Puls, 1994). 17
Διάγραμμα 3. Διάγραμμα Eh-pH για το χρώμιο σε υδατικά συστήματα (πηγή: Rai et al., 1989). 21
Διάγραμμα 4. Η χρήση χρωμίου στην αγορά των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής ποσοστιαία από το 1935 (Papp J.F., 2007). 43

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1. Ο κύκλος του χρωμίου στο περιβάλλον (πηγή : US. EPA, 2000). 34
Σχήμα 2. Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής του χρωμίου στο περιβάλλον (πηγή : Rowbotham et al., 2000). 45

1. Εισαγωγή

1.1 Ρύπανση υπόγειων υδροφορέων

Το νερό υπάρχει στον πλανήτη μας και με τις τρεις καταστάσεις του (στερεά, υγρή και αέρια) και απαντάται στην ατμόσφαιρα, στην επιφάνεια του εδάφους και στο υπέδαφος. Το υπόγειο νερό, αποτελεί μέρος της υδρόσφαιρας και χρησιμοποιείται εδώ και χιλιάδες χρόνια από τους ανθρώπους για την κάλυψη διαφόρων αναγκών, όπως ύδρευση και άρδευση. Μεγάλες ποσότητες νερού βρίσκονται αποθηκευμένες κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Το νερό αυτό συνεχίζει να κινείται αν και συνήθως με πολύ μικρή ταχύτητα και να αποτελεί μέρος του υδρολογικού κύκλου. Το μεγαλύτερο μέρος του υπόγειου νερού προέρχεται από διήθηση κατακρημνισμάτων και βρίσκεται αποθηκευμένο στην κορεσμένη και ακόρεστη ζώνη (Καρατζάς, 2003).

Το υπόγειο νερό αποτελεί το 0,61% του συνολικού νερού στον πλανήτη μας και το 22,5% του γλυκού νερού. Ως προς την κατανομή του, το 49,6% είναι νερό σε βάθος 800-4000 μέτρων, το 49,6% νερό σε βάθος ως 800 μέτρων και το 0,8% βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια (Νάνου-Γιαννάρου, 2010). Τα αποθέματα του είναι σημαντικά, διότι συντηρούν τη ροή των ποταμών κατά τις ξηρές περιόδους, συμβάλλουν στις μεταβολές του γεωλογικού κύκλου με διάλυση και απόθεση υλικών κάτω από την επιφάνεια του εδάφους, προμηθεύουν μεγάλες ποσότητες νερού στα ζώα, φυτά και τον άνθρωπο, αποτελούν τον κυριότερο παράγοντα για την κατανομή της βλάστησης και επηρεάζουν τη διάβρωση (Λειβαδίτη-Αλεξούλη, 2003).

Με βάση την Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2000 (Νόμος υπ' αριθμόν 3199), σχετικά με την προστασία και τη διαχείριση των υδάτων, υδροφόρος ορίζοντας ορίζεται ένα υπόγειο στρώμα ή στρώματα βράχων ή άλλες γεωλογικές στοιβάδες επαρκώς πορώδεις και διαπερατές, ώστε να επιτρέπουν, είτε σημαντική ροή υπόγειων υδάτων, είτε την άντληση σημαντικών ποσοτήτων υπόγειων υδάτων. Ενώ, σύστημα υπόγειων υδάτων είναι ο συγκεκριμένος όγκος υπόγειων υδάτων εντός ενός ή περισσότερων υδροφόρων οριζόντων.

Οι όλο και αυξανόμενες ανάγκες για νερό τα τελευταία χρόνια, έχουν καταστήσει αναγκαία την εξέταση της ποιότητας του υπόγειου νερού, η οποία είναι εξίσου σημαντική με την ποσότητα. Με βάση την Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2000 (Νόμος υπ' αριθμόν 3199), ρύπανση είναι η άμεση ή έμμεση εισαγωγή, στον αέρα, το νερό ή το έδαφος, ουσιών ή θερμότητας εξαιτίας ανθρωπίνων δραστηριοτήτων, που μπορούν να είναι επιζήμιες για την υγεία του ανθρώπου ή για την ποιότητα των υδατικών

οικοσυστημάτων που εξαρτώνται άμεσα από υδατικά οικοσυστήματα, συντελούν στη φθορά υλικής ιδιοκτησίας, ή επηρεάζουν δυσμενώς ή παρεμβαίνουν σε λειτουργίες αναψυχής ή σε λοιπές νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος.

Ανθρωπογενή και φυσικά αίτια είναι υπεύθυνα για την παρουσία των ρυπαντών και την ποιότητα του υπόγειου νερού. Ανθρωπογενή αίτια είναι η υποβάθμιση των νερών από αστικά λύματα, βιομηχανικά απόβλητα, στερεά απόβλητα, αγροτικές χρήσεις, μεταλλευτικές δραστηριότητες και η διείσδυση θάλασσας στους υπόγειους υδροφόρους λόγω υπεραντλήσεων. Φυσικά αίτια είναι η ύπαρξη ορυκτών ή πετρωμάτων με υψηλότερες συγκεντρώσεις σε κάποια στοιχεία ή ειδικότερα η παρουσία κοιτασμάτων. Η διείσδυση θαλασσινού νερού στην ξηρά λόγω καρστ ή ρηγμάτων περιλαμβάνεται στα φυσικά αίτια (Αλεξάκης, 2002).

1.2 Σκοπός εργασίας

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έχει ως στόχο να διερευνήσει φαινόμενα ρύπανσης υπόγειων υδροφορέων με χρώμιο και να προτείνει τεχνικές απορρύπανσης. Το χρώμιο ανήκει στην κατηγορία βαρέων μετάλλων κατέχοντας ποικιλία αριθμών οξείδωσης στις ενώσεις του, με επικρατέστερες οξειδωτικές καταστάσεις στο περιβάλλον το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) και το εξασθενές (Cr(VI)). Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από χρώμιο, μπορεί να οφείλεται εκτός από ανθρωπογενείς παράγοντες και σε γηγενής.

Η γηγενής ρύπανση των υδάτων οφείλεται κυρίως σε πετρώματα που περιέχουν κάποια ορυκτά, όπως για παράδειγμα χρωμίτη, του οποίου η εξωτερική επιφάνεια είναι δυνατόν όταν ξεπλυθεί με νερό να εκροφήσει σε αυτό ποσότητες τρισθενούς χρωμίου. Το Cr^{III} ανάλογα με τις γεωχημικές συνθήκες του εδάφους μπορεί είτε να παραμείνει ως τρισθενές χρώμιο, το οποίο δεν αποτελεί απειλή για την ανθρώπινη υγεία, είτε να οξειδωθεί σε εξασθενές χρώμιο εάν οι συνθήκες που επικρατούν στα εδάφη το επιτρέπουν. Άλλες φυσικές πηγές είναι η διάβρωση/ξέπλυμα των βράχων, η υγρή και ξηρή εναπόθεση από την ατμόσφαιρα και η απορροή από τα επίγεια συστήματα. Επιπρόσθετα όμως, μπορεί να προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως είναι τα απόβλητα της μηχανικής και χημικής βιομηχανίας.

Στην Ελλάδα όπως και σε άλλες μεσογειακές χώρες όπως Ιταλία, εμφανίζονται και τα δύο είδη ρύπανσης (γηγενή και ανθρωπογενή). Η γηγενής οφείλεται κυρίως στα υπερβασικά πετρώματα που υπάρχουν σε αυτές τις χώρες. Ενώ σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να ανιχνευτεί και η συνεργιστική δράση αυτών των δύο πηγών ρύπανσης.

Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου σε πόσιμα νερά έχει απασχολήσει ευρέως την επιστημονική κοινότητα διότι όταν το χρώμιο βρίσκεται στην εξασθενή οξειδωτική του κατάσταση χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο και τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό. Σε αντίθεση με το χρώμιο στην τρισθενή οξειδωτική κατάσταση που είναι απαραίτητο θρεπτικό ιχνοστοιχείο για την υγεία του ατόμου.

Το πρώτο θέμα που απασχόλησε έντονα την κοινή γνώμη για το χρώμιο και που έγινε αντικείμενο έρευνας για τους επιστήμονες, ως προς τη βλαπτικότητα του εξασθενούς χρωμίου μέσω πόσης, ήταν αυτό που είχε σχέση με την εταιρεία PG&E (υπόθεση Erin Brockovich) το 1987. Στα υπόγεια νερά του Hinkley (περιοχή της Καλιφόρνιας) είχε ανιχνευτεί συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 580 μg/l, με την πολιτεία να θέτει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο για το ολικό χρώμιο 50 μg/l (www.chem.uoa.gr)[1].

Όμως και παλαιότερα είχαν ανιχνευτεί υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου σε υπόγεια νερά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα στην κοιλάδα Paradise στην Αριζόνα, όπου το 1975 ο Robertson σε μελέτη που πραγματοποίησε, ανίχνευσε συγκεντρώσεις Cr(VI) 100 έως 220 ppb, με pH 9 και απουσία δισθενούς σιδήρου.

Το 1949 βρέθηκαν κοιτάσματα χρωμίτη στην περιοχή Orissa της Ινδίας και ακολούθησε δημιουργία μεταλλείου και αξιοποίηση του. Το 1995 στην κοιλάδα Sukinda της περιοχής Orissa, οι ερευνητές Godgul και Sahu, παρατήρησαν ότι το pH των υδάτων μετατράπηκε σε αλκαλικό και μετρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, ολικού μαγγανίου και χαμηλές συγκεντρώσεις ολικού σιδήρου. Επιπλέον σε πολλές άλλες χώρες έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες και έχουν ανιχνευθεί υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου.

Στην Ελλάδα αντίστοιχα, η υπόθεση της ρύπανσης Ασωπού ποταμού ξεκίνησε το 1969, όταν επιτράπηκε η εγκατάσταση βιομηχανιών στην ευρύτερη περιοχή των Οινοφύτων. Το Νοέμβριο του 2004 για πρώτη φορά, ανιχνεύτηκαν υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου στο πόσιμο νερό και έπειτα από μελέτες στην περιοχή αποδείχθηκε ότι το ολικό χρώμιο συνεχώς αυξανόταν, καθώς και ότι τα νερά

[1] http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm ,Ιούνιος 2011.

περιείχαν εξασθενές χρώμιο. Παράλληλα το νερό φάνηκε επιβαρημένο με νιτρικά, των οποίων οι συγκεντρώσεις ήταν σχεδόν διπλάσιες από τα θεσμοθετημένα όρια καθώς και βρέθηκαν αυξημένες τιμές σε χλωριόντα, φωσφορικά, νιτρώδη και αμμωνιακά (Στάμου et al, 2009).

2. Χρώμιο

2.1 Βαρέα μέταλλα

Το χρώμιο ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Βαρέα μέταλλα ονομάζονται τα μέταλλα εκείνα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από το ειδικό βάρος του Fe. Εκτός από το χρώμιο, στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων ανήκουν επίσης ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, το κάδμιο, το νικέλιο και άλλα.

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν πολύ επικίνδυνους για την υγεία ρύπους του περιβάλλοντος διότι σε αντίθεση με την οργανική ύλη, που αποικοδομείται σχετικά γρήγορα, τα βαρέα μέταλλα δεν αποικοδομούνται με φυσικές διεργασίες αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και σωρεύονται αθροιστικά σε διάφορους οργανισμούς.

Επιπλέον κατατάσσονται ως τοξικές επικίνδυνες ύλες λόγω κάποιων χαρακτηριστικών τους όπως εξάπλωση στο περιβάλλον, μεγάλο χρόνο υποδιπλασιασμού της ύλης τους, δηλαδή πολύ αργή αποσύνθεση, συσσώρευση στους οργανισμούς, βιολογική συσσώρευση δια της τροφής και τοξικές δράσεις στους οργανισμούς.

Επισημαίνεται ιδιαίτερα το γεγονός ότι εκτός από τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, ένας άλλος παράγοντας που έχει ιδιαίτερη σημασία είναι η διαθεσιμότητα των μετάλλων αυτών υπό μορφή ευδιάλυτων ειδών γιατί τότε προσλαμβάνονται πιο εύκολα από τους οργανισμούς.

Οι διεργασίες απελευθέρωσης βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον είναι δύο ειδών, οι φυσικές και οι τεχνητές. Στις φυσικές διεργασίες συγκαταλέγεται η γεωλογική αποσάθρωση των πετρωμάτων αλλά και οι ηφαιστειακές εκρήξεις, τα γεωθερμικά πεδία και η μεταφορά σκόνης από τον άνεμο. Όσον αφορά τις τεχνητές, αυτές οφείλονται στις ανθρώπινες δραστηριότητες και είναι υπεύθυνες στο μεγαλύτερο βαθμό για τη ρύπανση του περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα. Οι βιομηχανίες αποτελούν τις κύριες πηγές προέλευσης από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους, τα βαρέα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν σαν πρώτη ύλη διαφεύγουν με τα απορρίμματα ή τα απόβλητα ή μέσω των καμινάδων σαν καυσαέρια στο περιβάλλον.

Τα ιόντα διαφόρων βαρέων μετάλλων που έχουν την τάση να διαλύονται σχετικά εύκολα είναι δυνατόν με τα επιφανειακά και τα υπόγεια νερά να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις. Οι πιο σημαντικοί δρόμοι μεταφοράς των βαρέων μετάλλων είναι δια μέσου των ποταμών και δια μέσου της ατμόσφαιρας (Κονισπολιάτης, 2004).

Μέσα στα ύδατα τα βαρέα μέταλλα μπορούν να υποστούν ιζηματοποίηση και επαναδιάλυση. Η ιζηματοποίηση μπορεί να γίνει μέσω ενσωμάτωσης σε ορυκτά, προσρόφησης επάνω στην επιφάνεια αργιλικών πετρωμάτων, κατακρήμνισης με ένυδρα οξείδια Fe, Al, Mn και ανθρακικά άλατα, συμπλοκοποίησης με οργανική ύλη και τέλος παγίδευσης στη νεκρή οργανική ύλη. Ενώ, η επαναδιάλυση τους μέσα στο νερό, μπορεί να συμβεί λόγω αυξημένης αλατότητας του νερού, μεταβολής στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες του πυθμένα (Fe^{+2}, Mn^{+2}, Cd^{+2}), μείωσης του pH με αποτέλεσμα την αύξηση διαλυτότητας καθώς και λόγω παρουσίας οργανικών ευδιάλυτων συμπλόκων. Επιπρόσθετα, μπορεί να συμβεί επαναδιάλυση λόγω μηχανικής αναμόχλευσης του πυθμένα εξαιτίας κυμάτων ή εργασιών εκβάθυνσης, λόγω βιοαναμόχλευσης των ιζημάτων από βενθικούς οργανισμούς και τέλος λόγω διάχυσης (Μαμάης, 2009).

2.2 Ιστορία του χρωμίου

Η ιστορία του χρωμίου αρχίζει το 18ο αιώνα και συγκεκριμένα το 1761 όταν ο Johann Gottlon Lemann σε εργασίες που έκανε για ανεύρεση χρυσού, αργύρου και χαλκού, επισκεπτόμενος τα μεταλλεία Beresof δυτικά των Ουραλίων Όρων, παρατήρησε δείγματα ενός πορτοκαλο-κόκκινου μετάλλου το οποίο και ονόμασε «κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας» (Siberian red Lead). Έπειτα από τη συλλογή δειγμάτων, πραγματοποίησε ανάλυσε που έδειξε ότι το μέταλλο αυτό ήταν ο χρωμικός μόλυβδος ($PbCrO_4$).

Εικόνα 1. Μετάλλευμα χρωμικού μολύβδου (κροκοΐτης) (πηγή:Chris Ralph)[2].

[2] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Crocoite09.jpg, Μάρτιος 2011.

Μερικά χρόνια αργότερα, το 1797 ο Luis-Nicholas Vauqeulin πιστεύοντας ότι η αξία του χρωμικού μολύβδου ήταν ίση με του χρυσού, θέλησε να βρει την ακριβή χημική σύστασή του. Σε πειράματα που έκανε παρατήρησε ότι κατά τη θέρμανση ενός μέρους κονιοποιημένου χρωμικού μολύβδου με δύο μέρη K_2SO_4 σχηματιζόταν ένα κίτρινο διάλυμα. Το διάλυμα σχημάτιζε κόκκινο ίζημα με την προσθήκη άλατος υδραργύρου και κίτρινο ίζημα με την προσθήκη μολύβδου. Με την προσθήκη HCl το χρώμα του διαλύματος μετατρεπόταν σε πράσινο. Συνεχίζοντας τα πειράματά του και αφού κατάφερε να κατακρημνίσει το μόλυβδο με προσθήκη HCl διαπίστωσε ότι το $PbCrO_4$ περιείχε ακόμα ένα μέταλλο (εκτός από τον μόλυβδο) άγνωστο μέχρι τότε.

Παρατηρώντας τα χρώματα των προϊόντων που σχημάτιζαν οι ενώσεις αυτού του αγνώστου μετάλλου οι Fourcroy και Abbe Rene- Just Hauy εισηγήθηκαν το όνομα χρώμιο από την ελληνική λέξη χρώμα. Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα, από το ιώδες, άλατα του τρισθενούς χρωμίου, έως το βαθύ κόκκινο, ορισμένες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου. Τα χρωμικά άλατα είναι κρυσταλλικά στερεά με κίτρινο (π.χ. K_2CrO_4) έως βαθύ ερυθρό χρώμα (π.χ. Ag_2CrO_4). Τα διχρωμικά άλατα έχουν κατά κανόνα πορτοκαλί χρώμα. Διαφορετικό χρώμα μπορεί να έχουν χρωμικά και διχρωμικά άλατα έγχρωμων κατιόντων. Το 1798 ανακαλύφθηκε ο χρωμίτης ($FeCr_2O_4$) από τους Γερμανούς χημικούς Louwitz και Klaproth (Jacobs & Testa, 2004).

2.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του χρωμίου

Το μεταλλικό χρώμιο είναι λαμπερό και αργυρόχρωμο, σκληρό και εύθραυστο. Το χρώμιο κατατάσσεται στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης και βρίσκεται στην 6η ομάδα και την 4η περίοδο του Περιοδικού Πίνακα, με ηλεκτρονική διαμόρφωση θεμελιώδους κατάστασης [Ar] $3d^5$ $4s^1$. Έχει ατομικό αριθμό Z=24 , ατομική μάζα Ar=51.9961 και πυκνότητα d= 7.2 g/cm^3. Τα φυσικά ισότοπά του είναι ^{50}Cr (4.3%), ^{52}Cr (83.8%), ^{53}Cr (9.6%) και ^{54}Cr (2.4%). Η αφθονία του χρωμίου στη γη ποικίλει σημαντικά. Υπολογίζεται ότι υπάρχει σε ποσοστό 15 ppm (κατά μάζα) στο σύμπαν, 20 ppm στον ήλιο και 3.1 ppt στους μετεωρίτες. Τα κρυσταλλικά πετρώματα περιέχουν περίπου 140 ppm χρωμίου, το θαλασσινό νερό 0.6 ppb και το ανθρώπινο σώμα 30ppb κατά μάζα (Jacobs&Testa, 2004).

Το χρώμιο είναι αξιοσημείωτο για τις μαγνητικές του ιδιότητες, καθώς είναι το μόνο στερεό στοιχείο που μπορεί, όταν βρίσκεται στη φύση σαν στοιχείο και όχι σε ενώσεις, να μην έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου ή χαμηλότερη. Πάνω από τους 38°C έρχεται σε παραμαγνητική κατάσταση. Οι ενώσεις του χρωμίου, λόγω των μαγνητικών τους ιδιοτήτων αλλά και λόγω της αντοχής τους στη διάβρωση έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στη βιομηχανία.

Το χρώμιο στις ενώσεις του συναντάται στις οξειδωτικές καταστάσεις από -2 έως +6, εκ των οποίων οι +3 και +6 είναι οι σταθερότερες. Στην εξασθενή οξειδωτική κατάσταση το στοιχείο αντιδρά με το οξυγόνο, οδηγώντας στο σχηματισμό χρωμικών (CrO_4^{2-}) και διχρωμικών ($Cr_2O_7^{2-}$) οξυανιόντων, που αποτελούν και τις τοξικές μορφές. Αντίθετα, το τρισθενές χρώμιο Cr(III) παρουσιάζει μικρότερη τοξικότητα, μικρότερη κινητικότητα και βρίσκεται κυρίως δεσμευμένο σε οργανική ύλη, τόσο στο έδαφος όσο και στο υδατικό περιβάλλον (Becqer et al, 2003).

Ιδιαίτερα στα υπόγεια ύδατα, η οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από το Eh (οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες) και το pH (όξινο ή αλκαλικό). Σε γενικές γραμμές το Cr(IV) κυριαρχεί κάτω από οξειδωτικές συνθήκες και το Cr(III) αναγωγικές. Οι δύο αυτές μορφές του χρωμίου έχουν αρκετά διαφορετικές ιδιότητες, έχουν διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, διαφορετική κινητικότητα στο περιβάλλον, χημική και βιοχημική συμπεριφορά, βιοδιαθεσιμότητα και τοξικότητα. Πιο συγκεκριμένα, το τρισθενές χρώμιο θεωρείται ότι είναι ένα ιχνοστοιχείο απαραίτητο για την εύρυθμη λειτουργία των ζωντανών οργανισμών, ενώ το εξασθενές ασκεί τοξική δράση σε αυτούς. Επιπλέον, το εξασθενές, είναι γενικά πιο διαλυτό, με μεγαλύτερη κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα στο περιβάλλον συγκριτικά

με το τρισθενές (Stanin&Pirnie, 2004). Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται κάποιες από τις βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες του στοιχειακού χρωμίου.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες χρωμίου (πηγή : Οικονομόπουλος,1999).

Φυσικοχημικές ιδιότητες	**Χρώμιο (Cr)**
Ατομικός αριθμός	24
Ατομική μάζα (g/mol)	51.996
Μοριακός όγκος (cm^3/mol)	7.78
Πυκνότητα (στους 20°C) (g/ cm^3)	7.19
Φυσική κατάσταση (σε θερμοκρασία δωματίου & 1 atm)	στερεό
Οσμή	Άοσμο
Διαλυτότητα στο νερό	Αδιάλυτο
Σημείο τήξης (°C)	1857
Σημείο βρασμού	2672
Πτητικότητα	Μη-πτητικό στους 20°C
Πυκνότητα ατμού (g/cm^3)	7.14
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (10^6/cm)	0.0774
Θερμική αγωγιμότητα (W/cmK)	0.937
Ενθαλπία εξάτμισης (kJ/mole)	348.8
Ευφλεξιμότητα	Άφλεκτο στερεό (εκτός από μορφή σκόνης)
Ηλεκτροαρνητικότητα	1.66
Ατομική ακτίνα (pm)	140
Δυνατότητα ιονισμού (kJ/mole)	
Ενέργεια πρώτου ιονισμού ($Cr \rightarrow Cr^{+} + e^{-}$)	651.1
Ενέργεια δεύτερου ιονισμού ($Cr \rightarrow Cr^{2+} + 2e^{-}$)	1590.1
Ενέργεια πρώτου ιονισμού ($Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^{-}$)	2987
Δυνατότητα σθένους ηλεκτρονίων (-V)	0.71 (Cr^{3+} / Cr)

2.4 Γεωχημεία χρωμίου

Στα υπόγεια και στα επιφανειακά νερά, το χρώμιο βρίσκεται στην εξασθενή και στην τρισθενή του μορφή. Αυξάνοντας την τιμή του pH, το ιόν Cr^{3+} υδρολύεται στα εξής ιόντα : $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3$ και $Cr(OH)_4^-$. Σε αλκαλικά διαλύματα, το Cr(III) δίνει διαλυτά υδροξυσύμπλοκα, τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται σε χρωμικά άλατα με υπεροξείδιο του υδρογόνου (αντιδράσεις 1 και 2) (www.chem.uoa.gr) [3].

$$\underset{\text{ιώδες}}{Cr^{3+}} + 4OH^- \rightarrow \underset{\text{πρασινωπό}}{[Cr(OH)_4]^-} \qquad (1)$$

$$\underset{\text{πρασινωπό}}{2[Cr(OH)_4]^-} + 3H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow \underset{\text{κίτρινο}}{2CrO_4^{2-}} + 8H_2O \qquad (2)$$

Βιομηχανικά, τα χρωμικά άλατα παρασκευάζονται με σύντηξη χρωμίτη με Na_2O_2 (υπεροξείδιο του νατρίου). Το εξασθενές χρώμιο υπάρχει στα διαλύματα με τις εξής μορφές μονομερών ιόντων : H_2Cr_4, $HCrO_4^-$ (διχρωμικό ιόν) και CrO_4^{2-} (χρωμικό ιόν) ή ως διμερές ιόν $Cr_2O_7^{2-}$ (διχρωμικό ιόν). Όταν η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου είναι μεγαλύτερη από 1 mg/l στο νερό, τότε τα μονομερή ιόντα δίνουν κίτρινο χρώμα σε αυτό. Νερό το οποίο περιέχει ψηλά επίπεδα του διχρωμικού ιόντος Cr2O72- έχει πορτοκαλί χρώμα. Τα μονομερή ιόντα συνδέονται μέσα από μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης (Palmer & Puls, 1994) :

$$H_2CrO_4^0 \leftrightarrow HCrO_4^- + H^+ \quad : K_1 \qquad (3)$$

$$HCrO_4^- \leftrightarrow CrO_4^{2-} + H^+ \quad : K_2 \qquad (4)$$

Όπου η τιμή του pK είναι -0,86 και 6,51, αντίστοιχα. Το διχρωμικό ιόν $Cr_2O_7^{2-}$ είναι το αποτέλεσμα του πολυμερισμού των ιόντων $HCrO_4^-$:

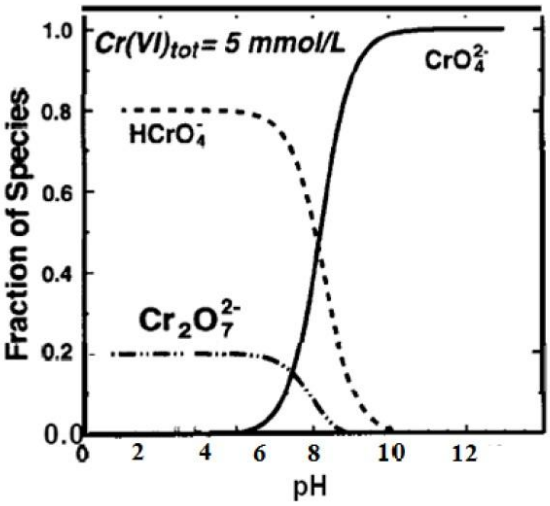
$$HCrO_4^- + HCrO_4^- \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O \quad : K_d \qquad (5)$$

Όπου, η τιμή του pK είναι -1,54. Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις, τα κίτρινα χρωμικά ιόντα μετατρέπονται αντιστρεπτά, με οξύνιση σε πορτοκαλόχρωμα διχρωμικά ιόντα (αντίδραση 6).

$$\underset{\text{κίτρινο}}{2CrO_4^{2-}} + 2H^+ \leftrightarrow 2HCrO_4^- \leftrightarrow \underset{\text{πορτοκαλί}}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O \qquad (6)$$

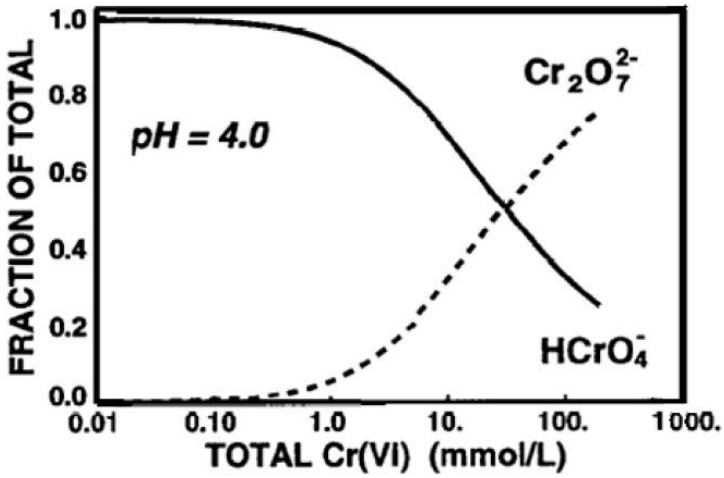
[3] http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm, Μάρτιος 2011.

Η ισορροπία χρωμικών – διχρωμικών είναι μια από τις πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις του Cr(VI). Η σχετική συγκέντρωση καθενός από αυτά τα ιόντα εξαρτάται αφενός από το pH του ρυπασμένου νερού (διάγραμμα 1) και αφετέρου από τη συνολική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου σε αυτό (διάγραμμα 2).



Διάγραμμα 1. Κλάσμα ιόντων χρωμίου συναρτήσει του pH (πηγή: Palmer & Puls, 1994).

Από το διάγραμμα 1 προκύπτει ότι για τις τιμές pH μεγαλύτερες από 6,5, κυριαρχεί το ιόν CrO_4^{2-} , ενώ για τιμές pH μικρότερες από 6,5 και επιπλέον όταν οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι χαμηλές (<30mMμε βάση το διάγραμμα 2) υπερισχύει το ιόν $HCrO_4^-$. Η παρουσία του ιόντος $Cr_2O_7^2$ θεωρείται σημαντική όταν οι συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερες από 1 mM ή ακόμα μπορεί και να υπερισχύει όταν οι συνολικές συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι μεγαλύτερες από 30 mM (διάγραμμα 2).



Διάγραμμα 2. Κλάσμα ολικού χρωμίου συναρτήσει της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου (πηγή: Palmer & Puls, 1994).

Το Cr(VI), ως διχρωμικό ιόν είναι σχετικώς ισχυρό οξειδωτικό σε όξινα διαλύματα και παρέχει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με ανόργανες αναγωγικές ουσίες, όπως Fe(II), SO_2, όπως και με οργανικές ενώσεις (π.χ. οξείδωση της αιθανόλης προς ακεταλδεΰδη) κατά τις οποίες το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III). Εντυπωσιακή είναι η αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής του διχρωμικού αμμωνίου, γνωστή και ως χημικό ηφαίστειο (αντίδραση 7).

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\text{θέρμανση}} Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2 \qquad (7)$$

πορτοκαλί στερεό πρασινωπό στερεό

Χαρακτηριστική σε όξινα διαλύματα είναι η αντίδραση των διχρωμικών ιόντων με υπεροξείδιο του υδρογόνου, κατά την οποία παράγεται μια έντονα κυανή υπεροξειδική ένωση του χρωμίου με πιθανό τύπο $CrO(O_2)_2$ (αντίδραση 8). Το $CrO(O_2)_2$ διασπάται με μεγάλη ταχύτητα σε υδατικά διαλύματα (αντίδραση 9), αλλά μπορεί να εκχυλισθεί με οξυγονούχους οργανικούς διαλύτες όπου είναι σταθερότερη. Η αντίδραση σχηματισμού $CrO(O_2)_2$ χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανίχνευση τόσο των διχρωμικών ιόντων, όσο και του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε πολύ αραιά υδατικά διαλύματα. Μια άλλη ένωση του Cr(VI) είναι το τριοξείδιο του χρωμίου (ανυδρίτης του χρωμικού οξέος CrO_3) το οποίο δίνει χρωμικό οξύ όταν διαλύεται στο νερό. Το τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3) είναι μια εξαιρετικά ισχυρή οξειδωτική ένωση και για αυτό απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση της, αφού αν έλθει σε επαφή με οργανικά υλικά προκαλεί ανάφλεξή τους (www.chem.uoa.gr)[4] .

$$Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ + 4H_2O_2 \rightarrow 2CrO(O_2)_2 + 5H_2O \qquad (8)$$

πορτοκαλί βαθύ κυανό

$$4CrO(O_2)_2 + 12H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 6H_2O + 7O_2 \qquad (9)$$

Ενδιαφέρουσα ένωση του Cr(VI) είναι το χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2) λόγω της πτητικότητάς του. Είναι ένα έντονα κόκκινο υγρό με σημείο βρασμού 117°C, πυκνότητα 1,91 g/mL και σε εμφάνιση θυμίζει το υγρό βρώμιο. Αντιδρά έντονα με το νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ και αέριο HCl και παρασκευάζεται με απευθείας επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε στερεό μίγμα NaCl και $K_2Cr_2O_7$ (αντίδραση 10). Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται για την ανίχνευση χλωριούχων αλάτων σε στερεή κατάσταση (από τους παραγόμενους κόκκινους ατμούς), ωστόσο απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή λόγω της πιθανότητας εισπνοής των ατμών του χλωριούχου χρωμυλίου. Σε μια τέτοια περίπτωση γίνεται απευθείας μεταφορά του τοξικότατου Cr(VI) στους

[4] http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm, Φεβρουάριος 2011.

πνεύμονες, το οποίο είναι γνωστό ότι αποτελεί τον πιο επικίνδυνο για την υγεία τρόπο εισόδου Cr(VI) στον οργανισμό.

$Cr_2O_7^{2-} + 6H^+ \; 4HCl^- \rightarrow 2CrO_2Cl_2 + 3H_2O$ (10)

2.5 Οξειδωτικές καταστάσεις χρωμίου

Το χρώμιο είναι ένα φυσικά σχηματιζόμενο μέταλλο που εμφανίζει όλους τους αριθμούς οξείδωσης από (-II) έως (+VI). Όμως οι τρεις κυριότερες οξειδωτικές καταστάσεις του είναι το στοιχειακό χρώμιο Cr(0), ένα αργυρότεφρο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξεως, άοσμο, μη πτητικό που δεν συναντάται στη φύση, το τρισθενές χρώμιο, η πλέον σταθερή μορφή του χρωμίου, που συναντάται στη φύση ως ορυκτό και είναι ένα βασικό διαιτητικό συστατικό για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης και το εξασθενές χρώμιο, η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου, που συναντάται σπάνια στη φύση και είναι κυρίως αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

2.5.1 Τρισθενές χρώμιο

Η παρουσία, η συγκέντρωση και οι μορφές του στοιχείου σε ένα συγκεκριμένο περιβαλλοντικό διαμέρισμα, εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες. Όταν δεν υπάρχουν άλλοι παράγοντες συμπλοκοποίησης, εκτός από το νερό ή τα υδροξείδια, το χρώμιο επικρατεί ως $Cr(H_2O)_6^{+3}$ και ως τα προϊόντα υδόλυσής του. Το $Cr(H_2O)_6^{+3}$ είναι ένα συγκρατημένο ισχυρό οξύ και οι αποπρωτονιωμένες μορφές που σχηματίζει $CrOH^{+2}$.aq (αντίδραση 11), $Cr(OH)_2^+$.aq (αντίδραση 12), $Cr(OH)_3$.aq (αντίδραση 13), επικρατούν επιτυχώς σε συνθήκες pH 4-10.

$Cr(H_2O)_6^{+3} + H_2O \leftrightarrow Cr(OH)(H_2O)_5^{+2} + H_3O^+$ (11)

$Cr(OH)(H_2O)_5^{+2} + H_2O \leftrightarrow Cr(OH)_2(H_2O)_4^+ + H_3O^+$ (12)

$Cr(OH)_2(H_2O)_4^+ + H_2O \leftrightarrow Cr(OH)_3.aq + H_3O^+$ (13)

Όμως, το $Cr(OH)_3.aq$ έχει περιορισμένη διαλυτότητα σε εύρος pH 5,5–12 που επικαλύπτει σημαντικά το εύρος του pH των φυσικών υδάτων (pH 4-9). Συνεπώς στα φυσικά νερά, αναμένεται να κυριαρχούν τα υδροξυσύμπλοκα $Cr(OH)_2^+.aq$ και $CrOH^{+2}.aq$. Το $Cr(OH)_3.aq$ εμφανίζει επαμφοτερίζων χαρακτήρα και σε pH>12 μετατρέπεται εύκολα στη διαλυτή τετρα-υδροξυσυμπλοκοποιημένη μορφή $Cr(OH)_4^-$ (αντίδραση 14). Το $Cr(H_2O)_6^{+3}$ υπάρχει σε σημαντικές ποσότητες μόνο όταν το pH των υδάτων είναι pH<4 (Βουτσαδάκη, 2009).

$$Cr(OH)_3.(s) + 2H_2O \leftrightarrow Cr(OH)_4^- + H_3O^+ \qquad (14)$$

Όταν η συγκέντρωση του χρωμίου σε ένα διάλυμα αυξηθεί (c> 10^{-6} M), τότε μπορούν να σχηματιστούν και τα πολυμερή υδρολυτικά προϊόντα $Cr_2(OH)_2^{+4}$, $Cr_3(OH)_4^{+5}$ και , $Cr_2(OH)_6^{+6}$. Επομένως συμπεραίνεται ότι τα είδη του τρισθενές χρωμίου παρουσιάζουν μια μικρή διαλυτότητα σε pH μεταξύ 7 και 10 (Kotas & Stasicka, 2000).

2.5.2 Εξασθενές χρώμιο

Το εξασθενές χρώμιο, όπως και το τρισθενές, εμφανίζεται σε διάφορα είδη. Τα κυρίαρχα είδη που επικρατούν, σε κάθε περιβαλλοντικό διαμέρισμα, εξαρτώνται από τη συνολική συγκέντρωση του εξασθενές χρωμίου, καθώς επίσης από τις συνθήκες pH. Το χρωμικό οξύ, H_2CrO_4, ανήκει στην κατηγορία των ισχυρών οξέων και σε όξινα pH>1 επικρατούν οι αποπρωτονιωμένες του μορφές. Σε διαλύματα με τιμές pH>6, επικρατεί μόνο το CrO_4^{2-} (αντίδραση 15) σε όλο το εύρος συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου. Όταν όμως 1<pH<6, το $HCrO_4^-$ (αντίδραση 16) είναι η κυρίαρχη μορφή μέχρι η συγκέντρωση του εξασθενούς να φτάσει 10^{-2} M. Όταν η συγκέντρωση αυτή αυξηθεί παράγεται το πορτοκαλί-κόκκινο διχρωμικό ιόν $Cr_2O_7^{2-}$ (αντίδραση 17) (Βουτσαδάκη, 2009).

$$H_2CrO_4 \leftrightarrow H^+ + HCrO_4^- \qquad (15)$$

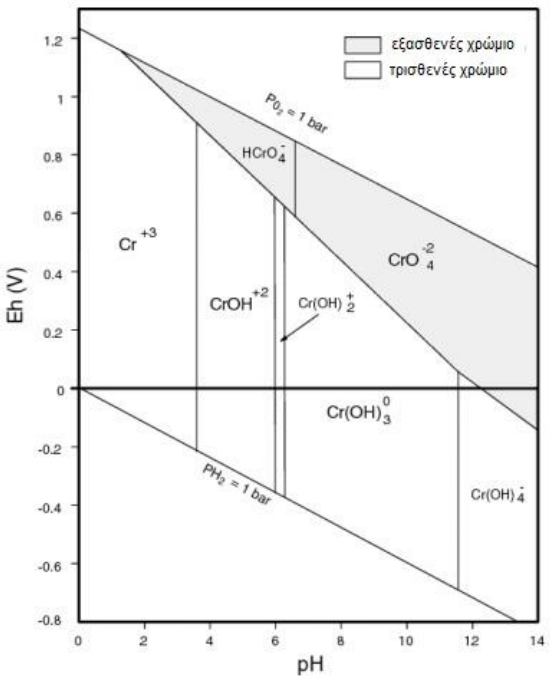
$$HCrO_4^- \leftrightarrow H^+ + CrO_4^{2-} \qquad (16)$$

$$2HCrO_4^- \leftrightarrow H_2O + Cr_2O_7^{2--} \qquad (17)$$

Στο pH των φυσικών υδάτων (4< pH<9) οι μορφές του εξασθενούς χρωμίου που αναμένεται να υπάρχουν είναι οι $HCrO_4^-$ και CrO_4^{2-} . Αυτές οι μορφές συναντούν

ενώσεις αρκετά διαλυτές και για αυτό το λόγο έχουν μεγάλη κινητικότητα στο περιβάλλον. Επιπλέον, χρωμικά άλατα αμμωνίου ή των ελαφρότερων αλκαλίων (νατρίου και καλίου) είναι πολύ διαλυτά σε νερό (Kotas & Stasicka, 2000). Ενώ, τα χρωμικά άλατα των αλκαλικών γαιών (π.χ. ασβεστίου) είναι λιγότερα διαλυτά στο νερό ενώ τα αντίστοιχα του ψευδαργύρου (ΙΙ) και του μολύβδου είναι αδιάλυτα σε ψυχρό νερό. Παρόλα αυτά τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου ανάγονται ταχύτατα σε τρισθενή από ουσίες δότες ηλεκτρονίων, όπως είναι η οργανική ουσία ή κάποιοι ανόργανοι αναγωγικοί παράγοντες που βρίσκονται φυσικά στο έδαφος στο νερό και την ατμόσφαιρα. Στα φυσικά όμως ύδατα που η περιεκτικότητα των αναγωγικών παραγόντων είναι χαμηλή, οι ενώσεις του εξασθενούς είναι σταθερές (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

Το χρώμιο μπορεί να μεταβεί από τη μια κατάσταση στην άλλη, δηλαδή από τρισθενές σε εξασθενές αλλά και αντίστροφα, ανάλογα τις τιμές pH του περιβάλλοντος. Το Cr(III) κατά την οξείδωσή του χάνει τρία ηλεκτρόνια και μεταβαίνει σε Cr(VI), ενώ το Cr(VI) δέχεται ηλεκτρόνια και ανάγεται σε Cr(III). Από το διάγραμμα που ακολουθεί, φαίνεται ότι σε χαμηλές τιμές pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής παίρνει μεγαλύτερες τιμές από αυτές που παίρνει σε υψηλότερα pH για να μεταβεί (οξειδωθεί) από Cr(III) σε Cr(VI) (US. EPA, 2000).



Διάγραμμα 3. Διάγραμμα Eh-pH για το χρώμιο σε υδατικά συστήματα (πηγή: Rai et al., 1989).

3. Το χρώμιο στο περιβάλλον

3.1 Τρόπος εισαγωγής και μεταφορά του χρωμίου στο περιβάλλον

Το χρώμιο συναντάται στο περιβάλλον και πιο συγκεκριμένα στον αέρα, στο νερό, στο έδαφος, στα πετρώματα και στην ηφαιστειακή σκόνη, ενώ για πρώτη φορά αναφέρθηκε ως συστατικό των φυτικών και ζωικών ιστών το 1948 (Shanker et al., 2005). Το χρώμιο που βρίσκεται στον αέρα, εγκαθίσταται τελικά στο έδαφος ή στο νερό. Σε συγκεκριμένο μέρος του εδάφους, μπορεί να υπάρξει και τρισθενές και εξασθενές χρώμιο, είτε φυσικής είτε ανθρωπογενής προέλευσης. Το εξασθενές (και όχι το τρισθενές) μπορεί να διυλιστεί από το έδαφος και να εισαχθεί σε υπόγεια ύδατα, τα οποία είναι μέρος υδροφόρου ορίζοντα και έπειτα να μεταναστεύσει σε επιφανειακά ύδατα. Όπου στα επιφανειακά ύδατα, το εξασθενές μπορεί να μεταναστεύσει σε διαλυμένη μορφή, ενώ και το τρισθενές και το εξασθενές μπορούν να μεταναστεύσουν ενώ πραγματοποιηθεί παράλληλη δέσμευση διαλυμένου οργανικού άνθρακα. Όμως το χρώμιο μπορεί να μεταναστεύσει από την υδατική φάση και σε ιζήματα διαλυμένων στερεών ή διαλυμένο οργανικό άνθρακα ή σωματίδια. Στο ίζημα, το διαλυμένο εξασθενές χρώμιο μπορεί να ακινητοποιηθεί υπό αερόβιες συνθήκες, ενώ αν βρεθεί σε αναερόβια φάση θα ξαναδιαλυτοποιηθεί (Stanin & Pirnie, 2004).

3.1.1 Ατμόσφαιρα

Το χρώμιο που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα προέρχεται από ανθρωπογενείς αλλά και φυσικές πηγές. Η ποσότητα που εκπέμπεται στον αέρα από ανθρωπογενείς πηγές εκτιμάται ότι αποτελεί το 60-70% του συνολικού χρωμίου, ενώ το αντίστοιχο της φυσικής προέλευσης αντιστοιχεί στο 30-40%. Στις ανθρώπινες δραστηριότητες που μπορούν να παράγουν χρώμιο στην ατμόσφαιρα περιλαμβάνονται οι μεταλλουργικές βιομηχανίες, η παραγωγή πυρίμαχων υλικών, ηλεκτρολύτες, καύση καυσίμων, παραγωγή χημικών προϊόντων χρωμίου (χρωμικά, διχρωμικά, χρωστικές ουσίες, τριοξείδιο χρωμίου, άλατα χρωμίου), εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου, παραγωγή φωσφορικού οξέος σε θερμικές κατεργασίες, επένδυση φρένων, επεξεργασία δέρματος, καύση απορριμμάτων και ιλύς (Stanin & Pirnie, 2004). Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση των επιπέδων του τρισθενούς χρωμίου στον αέρα, είναι κυρίως αποτέλεσμα της καύσης γαιανθράκων ή και ορυκτελαίων, καθώς και της διαδικασίας παραγωγής χάλυβα, ενώ οι ηλεκτροσυγκολλήσεις και η χρήση χημικών

ενώσεων του εξασθενούς αυξάνουν τα ποσοστά του στην ατμόσφαιρα (WHO,1996). Παράλληλα, η παρουσία χρωμίου στον αέρα μπορεί να προέρχεται και από φυσικές πηγές, όπως είναι η διάβρωση αργιλικών σχιστολίθων, αργίλων και άλλων πετρωμάτων από τον αέρα, καθώς επίσης και από ηφαιστειακές εκρήξεις αλλά και από καπνό πυρκαγιών δασών. Σε χώρες όπου το χρώμιο εξορύσσεται, οι παραγωγικές διεργασίες μπορεί να αποτελούν μια επιπλέον πολύ σημαντική πηγή. Οι συγκεντρώσεις του μετάλλου στην ατμόσφαιρα κατά μέσο όρο κυμαίνονται από 1 ng/m^3 σε αγροτικές περιοχές έως 10 ng/m^3 σε ρυπασμένες αστικές (Stanin & Pirnie, 2004).

Η ατμόσφαιρα αποτελεί την κύρια οδό μεταφοράς του μετάλλου σε διάφορα οικοσυστήματα σε μεγάλες αποστάσεις. Σωματίδια που περιέχουν χρώμιο, μεταφέρονται σε ποικίλες αποστάσεις από τον άνεμο, πριν πέσουν στο έδαφος ή σε επιφανειακά νερά και η απόσταση της μεταφοράς εξαρτάται από μετεωρολογικούς παράγοντες, την τοπογραφία και τη βλάστηση.

Το χρώμιο βρίσκεται στην ατμόσφαιρα κυρίως με τη μορφή μορίων, η φυσικά εμφανιζόμενη αέρια μορφή είναι σπάνια. Επομένως η μεταφορά του χρωμίου μέσω της ατμόσφαιρας λαμβάνει χώρο σε μεγάλο βαθμό στην υγρή και στη στερεά φάση (δηλαδή σταγονίδια και σωματίδια) και όχι αέρια. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό, όχι μόνο για τη μεταφορά του χρωμίου στην ατμόσφαιρα, αλλά και για τις επιπτώσεις στην υγεία. Διότι τα σωματίδια με διάμετρο 0,2 έως 10 μm είναι εισπνεόμενα και η παραμονή τους στους πνεύμονες αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου. Τα μόρια που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα εναποτίθενται στο έδαφος και στο νερό μέσω ξηρής και υγρής εναπόθεσης. Στην ξηρή εναπόθεση, τα σωματίδια είτε καθιζάνουν λόγω βαρύτητας σε επιφανειακά νερά και στο έδαφος, είτε προσκρούουν είτε παρακρατούνται. Η υγρή εναπόθεση είναι η διαδικασία όπου τα σωματίδια παρασύρονται από την ατμοσφαιρική υγρασία, όπως χιόνι, βροχή ή ομίχλη.

Όπως και στα άλλα οικοσυστήματα, έτσι και στην ατμόσφαιρα, οι δυο σταθερές μορφές του χρωμίου είναι Cr(III) και Cr(VI) Η χημεία του χρωμίου στην ατμόσφαιρα είναι παρόμοια με αυτήν των υδατικών συστημάτων, με τις αντιδράσεις συμπλοκοποίησης και οξειδοαναγωγής να επηρεάζουν την αφθονία και την αναλογία των δύο παραπάνω οξειδωτικών μορφών (Kotas & Stasicka, 2000). Σε χαμηλές τιμές pH τα είδη του τρισθενούς χρωμίου που κυριαρχούν είναι τα $Cr(H_2O)_6^{3+}$ και $CrOH^{2+}$, ενώ αντίστοιχα οι πιο άφθονες μορφές εξασθενούς χρωμίου είναι οι $HCrO_4^-$ και $Cr_2O_7^{2}$. Σε μεγαλύτερες τιμές pH λαμβάνει χώρα καταβύθιση της ένωσης $Cr(OH)_3$

(aq), ενώ παρουσία ενώσεων σιδήρου, σχηματίζονται μικτά υδροξείδια Cr-Fe. Παρουσία χλωριδίων και φθοριδίων σχηματίζονται σύμπλοκα χρωμίου με χλώριο και φθόριο αντίστοιχα, τα οποία είναι ευδιάλυτα (Seigneur & Constantinou, 1995) .

Οι Seigneur και Constantinou (1995) έπειτα από μελέτη που πραγματοποίησαν, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι τυπικές ατμοσφαιρικές συνθήκες, ευνοούν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην παρουσία και στις συγκεντρώσεις αναγωγικών παραγόντων, όπως Fe^{2+}, H_2S, HSO_3^-, NO_2^- και την οργανική ύλη, αλλά και στην οξύτητα της ατμόσφαιρας. Το εξασθενές χρώμιο μπορεί να αναχθεί ταχύτατα στην ατμόσφαιρα όπως έχει αποδειχθεί από μελέτες θεωρητικά (Seigneur & Constantinou, 1995) αλλά και πειραματικά (Grohse et al. 1988), όπου τα πειράματα έδειξαν ότι ο χρόνος ημίσειας ζωής για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές κυμαίνεται από 16 ώρες έως 4,8 ημέρες. Τα λίγα υλικά που μπορούν να οξειδώσουν το τρισθενές σε εξασθενές, όπως το όζον, βρίσκονται στην ατμόσφαιρα σε χαμηλές συγκεντρώσεις επομένως δεν μπορούν να προκαλέσουν την όποια μεταβολή.

3.1.2 Έδαφος

Το χρώμιο στο φλοιό της γης βρίσκεται σε φυσική αφθονία και συνδέεται κυρίως με βασικά και υπερβασικά πετρώματα. Τα όξινα πυριγενή και ιζηματογενή πετρώματα εμφανίζουν μικρότερες ποσότητες χρωμίου που κυμαίνονται από 5 έως 120 ppm, με τις μεγαλύτερες τιμές να εμφανίζονται στα αργιλούχα ιζήματα (Ιωάννου, 2001). Το χρώμιο στα υπερβασικά πετρώματα φιλοξενείται στο χρωμίτη [$(Mg, Fe^{2+})(Cr,Al,Fe^{3+})_2O_4$], ένα ορυκτό που διαλύεται πάρα πολύ δύσκολα. Ενώ, σε μικρότερη αναλογία το χρώμιο φιλοξενείται στα πυριτικά ορυκτά (ολιβίνης, πυρόξενος, σερπεντίνης (Οικονόμου, 2010).

Η διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων αποτελεί την κύρια πηγή χρωμίου στα φυσικά εδάφη. Όταν οι συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερες από τις συνήθεις, τότε αυτή η αύξηση της συγκέντρωσης προέρχεται από την ξηρή εναπόθεση και την έκπλυση των σωματιδίων του χρωμίου από την ατμόσφαιρα, καθώς επίσης και από τη ρύπανση που προκαλούν τα απόβλητα των βιομηχανιών. Λόγω της δυσδιαλυτότητας των ενώσεων του χρωμίου, πολύ μικρές ποσότητες απελευθερώνονται από το έδαφος με έκπλυση από τα νερά της βροχής. Το χρώμιο που βρίσκεται στα εδάφη

προσκολλάται έντονα στους εδαφικούς κόκκους με αποτέλεσμα να μη μετακινείται εύκολα προς τα υπόγεια ύδατα. Ωστόσο, ένα μέρος του χρωμίου προσλαμβάνεται από τα φυτά.

Η μορφή του χρωμίου στο έδαφος εξαρτάται από τον ξενιστή και τις συνθήκες οξείδωσης (Eh) και οξύτητας (pH). Οι κυρίαρχες μορφές χρωμίου στο έδαφος είναι οι τρισθενείς, ενώ το εξασθενές βρίσκεται επίσης σε υψηλά επίπεδα, κυρίως με τη μορφή των ανιόντων $HCrO_4^-$ και CrO_4^{2-}. Το τρισθενές χρώμιο χαρακτηρίζεται από χαμηλή διαλυτότητα και δραστικότητα, ενώ το εξασθενές παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα και κινητικότητα και θεωρείται τοξικό για τους ζωντανούς οργανισμούς (Οικονόμου,2010).

Η κινητικότητα του διαλυτού χρωμίου στο έδαφος εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά ρόφησης του εδάφους. Η σχετική κατακράτηση των διαφόρων μετάλλων από το έδαφος ακολουθεί την εξής σειρά : μόλυβδος > αντιμόνιο > χαλκός > χρώμιο > ψευδάργυρος > νικέλιο > κοβάλτιο > κάδμιο (King, 1988). Η προσρόφηση του χρωμίου στο έδαφος εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητά του σε άργιλο και λιγότερο από την περιεκτικότητά του σε οξείδια σιδήρου και σε οργανικά. Καταλυτικό ρόλο διαδραματίζουν και οι συνθήκες pH, όπου σε όξινα εδάφη με pH<4 επικρατεί η μορφή του $Cr(H_2O)_6^{3+}$ ενώ σε εδάφη με pH<5,5 επικρατούν οι υδρολυμένες μορφές και κυρίως το $CrOH^{+2}$ .aq. Σε ουδέτερα προς αλκαλικά εδάφη επικρατεί κυρίως το διαλυτό εξασθενές χρώμιο π.χ. Na_2CrO_4, αλλά και τα λιγότερο διαλυτά άλατα του χρωμίου, π.χ. $CaCrO_4$, $BaCrO_4$, $PbCrO_4$. Αντίθετα, το $HCrO_4^-$ επικρατεί σε όξινα pH<6. Το χρωμικό ιόν (CrO_4^{2-}) και το χρωμικό ιόν υδρογόνου ($HCrO_4^-$) είναι οι μορφές του χρωμίου με τη μεγαλύτερη κινητικότητα στο έδαφος, επομένως μπορούν να προσληφθούν από τα φυτά και να εισχωρήσουν σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους προκαλώντας ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Αντίθετα το χρώμιο που έχει προσροφηθεί αμετάκλητα στο έδαφος, δεν είναι βιοδιαθέσιμο για τα φυτά και τα ζώα κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες καθώς επίσης αδυνατεί να φτάσει στα υπόγεια ύδατα. Γενικότερα, το τρισθενές χρώμιο φαίνεται να είναι πιο ισχυρά προσροφημένο στο έδαφος, από ότι το εξασθενές. Επιπλέον το ιόν CrO_4^{2-} μπορεί να απορροφάται από γκαιτίτη FeO(OH), οξείδια αλουμινίου και άλλα κολλοειδή του εδάφους με θετικά φορτισμένη επιφάνεια. Η παρουσία χλωριόντων και νιτρικών στα ύδατα έχει μικρή επίδραση στη προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, ενώ τα θειικά και φωσφορικά τείνουν να εμποδίζουν την προσρόφηση (Stanin & Pirnie, 2004).

Μέρος του εξασθενούς χρωμίου που υπάρχει στο έδαφος υφίσταται αναγωγή, είτε κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, είτε κατά τη μικροβιακή αποσύνθεση συστατικών του εδάφους, η τέλος από συστατικά του εδάφους όπως Fe^{2+} και S^{2-} και μετατρέπεται σε τρισθενές. Το στάδιο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στο κύκλο του χρωμίου, καθώς οδηγεί στη μετατροπή των τοξικών μορφών του στοιχειακού Cr(VI) σε μη τοξικές Cr(III) (Megharaj et al., 2003). Η αναγωγή ευνοείται από την ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών αλλά και από το χαμηλό pH, διότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από χουμικές ενώσεις προκαλεί κατανάλωση υδρογόνου, συνεπώς ευνοείται από όξινες συνθήκες. Κάτω από τις κατάλληλες θερμοδυναμικές συνθήκες, το Cr(VI) μπορεί να υπάρξει ακόμα και σε αναερόβιες ζώνες ορισμένων εδαφών. Η οργανική ύλη έχει προσδιοριστεί ως ο σημαντικότερος δότης ηλεκτρονίων, δηλαδή ως ο κυριότερος παράγοντας αναγωγής (Stanin & Pirnie, 2004).

Η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές στο έδαφος, αν και πραγματοποιείται σε πολύ μικρό ποσοστό, διευκολύνεται από την παρουσία οξειδωτικών παραγόντων, όπως το οξυγόνο, το διοξείδιο του μαγγανίου, η υγρασία, καθώς και από τις υψηλές θερμοκρασίες του εδάφους σε περιπτώσεις πυρκαγιών (Calder,1998). Ευκολότερη είναι η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου που είναι δεσμευμένο σε χημικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, καθώς είναι και η μοναδική μορφή τρισθενούς χρωμίου που μπορεί να κινητοποιηθεί και να αντιδράσει με τα οξείδια του μαγγανίου. Το διαλυτό τρισθενές χρώμιο οξειδώνεται εν μέρει σε εξασθενές από οξείδια του μαγγανίου, που χρησιμεύουν ως δέκτης ηλεκτρονίων και η διαδικασία αυτή ενισχύεται σε pH μεγαλύτερα του 6. Πιο συγκεκριμένα, η οξείδωση από τα οξείδια του μαγγανίου ελέγχεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας των οξειδίων και έτσι την πολυφορτίζει. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία απωστικών δυνάμεων και τελικά μείωση της οξείδωσης του τρισθενές χρωμίου. Η οξείδωση του Cr(III) από διαλυμένο οξυγόνο είναι ασήμαντη σε σχέση με το MnO_2 το οποίο είναι το πιο πιθανό οξειδωτικό του Cr(III) στο έδαφος (Stanin & Pirnie, 2004). Επιπλέον, ο έντονος τεκτονισμός σε υπερβασικά πετρώματα διευκολύνει την αλληλεπίδραση με το νερό και επικρατούν ευνοϊκές φυσικοχημικές συνθήκες για την οξείδωση του Cr(III) (Οικονόμου, 2010).

Τέλος, η μεταφορά του χρωμίου από το έδαφος στην ατμόσφαιρα, γίνεται μέσω αερολυμάτων, ενώ η επιφανειακή απορροή από το έδαφος είναι δυνατόν να μεταφέρει διαλυτό χρώμιο καθώς και ίζημα χρωμίου στα επιφανειακά ύδατα. Επιπρόσθετα, στα υπόγεια ύδατα μπορεί να μεταφερθεί ποσότητα διαλυτού και μη απορροφημένου εξασθενούς χρωμίου και συμπλόκων τρισθενούς χρωμίου. Επίσης,

το χαμηλό pH της όξινης βροχής προκαλεί έκπλυση των όξινων διαλυτών ενώσεων τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου (Santonen et al.. 2009).

3.1.3 Νερό

Το χρώμιο που βρίσκεται στα φυσικά νερά προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως είναι η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η υγρή και ξηρή εναπόθεση από την ατμόσφαιρα και η απορροή από τα επίγεια συστήματα. Ωστόσο αυξημένη συγκέντρωση χρωμίου μπορεί να εμφανιστεί στα φυσικά νερά προερχόμενη από ανθρωπογενείς πηγές, κυρίως με απαλλαγή βιομηχανικών αποβλήτων σε ποτάμια και επιφανειακά νερά.

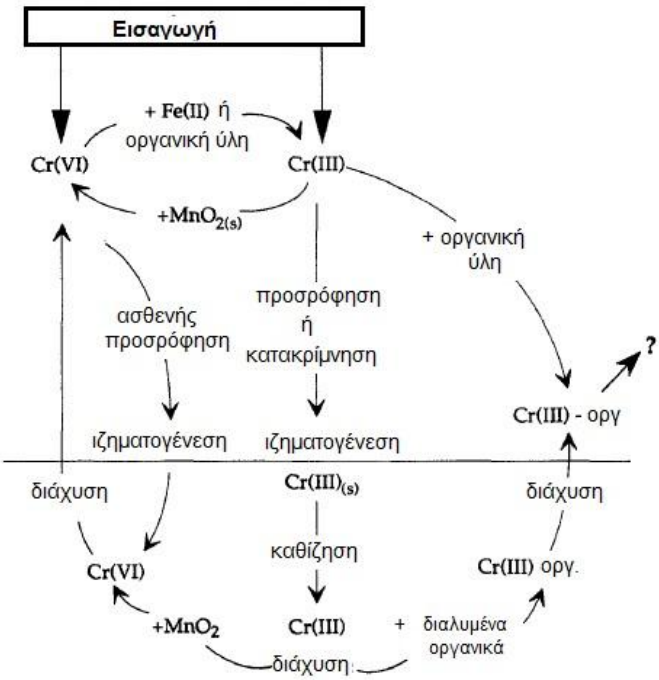
Σε φυσικά ύδατα, το χρώμιο συναντάται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις, σε +3 και +6. Η παρουσία και η αναλογία των δύο αυτών καταστάσεων εξαρτάται από διάφορες χημικές, φωτοχημικές, οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, καθώς και από αντιδράσεις καθίζησης, διάλυσης και προσρόφησης. Αναλυτικότερα, το τρισθενές χρώμιο είναι η μόνη μορφή που συναντάται σε αναερόβιες συνθήκες, ενώ το εξασθενές συναντάται σε αερόβιο υδατικό περιβάλλον. Επιπλέον, η παρουσία Cr(III) ή Cr(VI) εξαρτάται και από το pH του νερού. Υπό φυσικές και βασικές συνθήκες, το Cr(III) τείνει να σχηματίζει ίζημα, ενώ υπό συνθήκες οξύτητας τείνει να διαλυτοποιείται. Τα ιόντα του Cr(VI) είναι εξαιρετικά διαλυτά στο νερό σε όλα τα pH. Σε νερά με ενδιάμεσες τιμές pH, ο λόγος Cr(III) / Cr(VI) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση οξυγόνου (Stanin & Pirnie, 2004).

Η μεταφορά του χρωμίου σε επιφανειακά νερά μπορεί να γίνει μέσω ποταμών, λιμνών και ωκεανών. Οι οδοί μεταφοράς ελέγχονται από συγκεκριμένες συνθήκες που επικρατούν σε κάθε οικοσύστημα συμπεριλαμβανόμενης της θερμοκρασίας, το βάθος, το βαθμό ανάμειξης, τις συνθήκες οξείδωσης και το ποσό οργανικής ύλης.

Το διαλυμένο χρώμιο που υπάρχει σε ένα ποτάμι, μειώνεται κατά τη μετάβασή του σε θολό παράκτιο περιβάλλον. Οι λίμνες γενικά έχουν υψηλά επίπεδα βιολογικής δράσης και υψηλή αναλογία επιφάνειας ιζήματος-νερού, οι οποίες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη μεταφορά των μετάλλων. Το υψηλό επίπεδο οργανικής ύλης, δημιουργεί το μέσο αναγωγής και το σχηματισμό συμπλόκων, ευνοώντας την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, το οποίο στη συνέχεια καθιζάνει ή προσροφάται σε ιζήματα. Στη συνέχεια, το χρώμιο που βρίσκεται στα ιζήματα, μπορεί να μεταναστεύσει μέσω οξείδωσης ή διαλυτοποίησης των ιζημάτων. Η πιο

πολύπλοκη διαδρομή μεταφοράς του χρωμίου είναι σε εποχικά αναερόβιες λίμνες, όπου τους καλοκαιρινούς μήνες, οι συνθήκες είναι αναερόβιες και υπάρχει έντονη βιολογική δραστηριότητα. Το βάθος και η εποχή επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη συγκέντρωση και την ειδογένεση του χρωμίου. Το φως του ήλιου επηρεάζει εκτός από την αναγωγή και την οξείδωση του χρωμίου. Επιπλέον δρα και έμμεσα βοηθώντας τη μείωση του σιδήρου που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του H_2O_2 που επηρεάζει την οξείδωση του χρωμίου καθώς και βοηθά στην οξείδωση του μαγγανίου που επίσης επηρεάζει την οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου.

Το χρώμιο εισέρχεται γενικά σε ωκεανούς μέσω ποταμών και ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων. Η εισροή από την ατμόσφαιρα, έχει ως αποτέλεσμα την πιο ομογενοποιημένη κατανομή του χρωμίου στο νερό των ωκεανών σε σχέση με τις εισροές από το ποτάμι. Πηγές χρωμίου σε ωκεανούς είναι ως επί το πλείστον σωματίδια (αερολύματα και ποταμού). Στους ωκεανούς το διαλυμένο χρώμιο και αυτό που καθιζάνει βρίσκονται σε ισορροπία. Γενικά, διαλυμένο χρώμιο αφαιρείται από την υδατική φάση και ενσωματώνεται σε πυριτικά και ανθρακικά ορυκτά, καθώς και προσροφάται σε ιζήματα. Εκτός από τις εκβολές των ποταμών, συγκεντρώσεις χρωμίου στη θάλασσα κυριαρχούν από χρωμικά άλατα, πιθανώς λόγω των εν γένει οξειδωτικών συνθηκών στους ωκεανούς και της χαμηλής συγκέντρωσης των σωματιδίων. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται ο κύκλος του χρωμίου σε υδατικό περιβάλλον.



Εικόνα 2. Κύκλος χρωμίου σε υδατικό περιβάλλον (πηγή: Richard & Bourg, 1991).

Η κινητικότητα του χρωμίου σε υπόγεια ύδατα εξαρτάται από τη διαλυτότητά του και την τάση να απορροφάται από το έδαφος ή από τα πετρώματα που περνά ο υδροφόρος ορίζοντας. Αυτοί οι παράγοντες με τη σειρά τους εξαρτώνται από τη χημεία των υπόγειων υδάτων και τα χαρακτηριστικά του εδάφους ή τη σύσταση των πετρωμάτων που περνά ο υδροφόρος ορίζοντας και που έρχονται σε επαφή με το χρώμιο που περιέχουν τα υπόγεια ύδατα. Οι πηγές ρύπανσης των υπόγειων μπορεί να είναι οι ίδιες με των επιφανειακών. Ρύπανση από χρώμιο μπορεί να είναι εκτεταμένη σε διαπερατούς σχηματισμούς (π.χ. χαλίκι, άμμος) γιατί η ταχύτητα των υδάτων περνώντας από αυτά τα υλικά είναι μεγάλη (δηλαδή ≈ 0,1 με 5 m/η μέρα αντίστοιχα). Ενώ οι ταχύτητες των υπόγειων υδροφόρων που περνάνε από χαμηλής διαπερατότητας υλικά (π.χ. αργιλώδη) τείνουν να είναι χαμηλές, ίσως της τάξης των μερικών εκατοστών ή λιγότερο ετησίως, επομένως το χρώμιο δε θα μπορεί να επεκταθεί μακριά από την πηγή προέλευσής του.

Το τρισθενές χρώμιο τείνει να είναι σχετικά ακίνητο στα περισσότερα υπόγεια ύδατα λόγω καθίζησης των ενώσεων του Cr(III) χαμηλής διαλυτότητας (π.χ. $Cr(OH)_3(s)$, $FeCr_2O_4(s)$, $(Fe_{1-x}\ Cr_x)(OH)_3(ss)$) σε ουδέτερα ή αλκαλικά pH. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις διαλυμένου τρισθενούς χρωμίου να είναι χαμηλές. Επίσης, σε ουδέτερες ή ελαφρώς όξινες συνθήκες (δηλαδή κάτω από 4 pH) το τρισθενές χρώμιο μετακινείται και προσροφάται, όπου η προσρόφησή του αυξάνεται με την αύξηση του pH. Η προσρόφηση όμως, μπορεί να εμποδιστεί εύκολα από σύμπλοκα διαλυμένων υποκατάστατων όπως φυσική οργανική ύλη που προκαλεί σοβαρή ρύπανση. Το τρισθενές χρώμιο εμφανίζει την τάση σχηματισμού συμπλόκων με οργανικές ενώσεις, όπως είναι τα φουλβικά, τα χουμικά και τα αμινο-οξέα, τα οποία έχουν την τάση να προσροφώνται σε φυσικά στερεά, μειώνοντας την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του Cr(III) στα φυσικά νερά. (Stanin & Pirnie, 2004).

Αναλυτικότερα τα διαλυτά είδη του τρισθενούς χρωμίου είναι Cr^{3+}, $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_3^0$ και $Cr(OH)_4^-$. Από αυτά τα είδη, το Cr^{3+} υπάρχει σε σημαντικές ποσότητες μόνο σε pH κάτω από 3,6 - 3,8. Ομοίως, $Cr(OH)_4^-$ επικρατεί μόνο σε υψηλό pH (pH πάνω από 10-11,5). Ανάμεσα σε αυτές τις τιμές pH το $CrOH^{2+}$ είναι κυρίαρχο σε 6,3 - 6,5 και $Cr(OH)_3^0$ σε 6,3-7 και 10-11,5. Άλλα είδη, όπως $Cr_2(OH)_2^{4+}$, $Cr_3(OH)_4^{5+}$ και $Cr_4(OH)_6^{6+}$, αν και υπάρχουν, δεν είναι σημαντικά για το περιβάλλον. Συμπερασματικά, τα είδη τρισθενούς χρωμίου, δείχνουν ελάχιστη διαλυτότητα μεταξύ

pH 7 και 10. Σε pH 5-6 μέχρι 12, η διαλυτότητα του Cr(III) σε υδατικά συστήματα περιορίζεται από το σχηματισμό υδροξειδίων του (Santonen et al., 2009).

Το εξασθενές χρώμιο τείνει να έχει μέτρια με μεγάλη κινητικότητα σε πιο ρηχά υπόγεια νερά. Εξασθενές χρώμιο μπορεί να υπάρχει φυσικά σε υπόγεια νερά που είναι απρόσβλητα από την τοπική βιομηχανική δραστηριότητα, με τη μορφή συνήθως χρωμικού και διχρωμικού ιόντος. Η ύπαρξη του Cr(VI) επηρεάζεται κυρίως από την ενεργό οξύτητα (pH) και την ηλεκτρική αγωγιμότητα (Eh). Όμως το εξασθενές χρώμιο που υπάρχει στα νερά είναι κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης. Έχουν εκπονηθεί πολλές μελέτες σχετικά με τη μείωση του Cr(VI) μέσω διαλυμένου δισθενές σιδήρου, (Fe^{+2}) του υπεροξειδίου του υδρογόνου των σουλφιδίων, της διαλυμένης οργανικής ουσίας και του των μικροοργανισμών. Ο Fe^{+2} είναι ο βασικότερος αναγωγικός παράγοντας του εξασθενούς χρωμίου και βρίσκεται σε αφθονία στα περισσότερα περιβαλλοντικά διαμερίσματα, όπως είναι το έδαφος, το ίζημα και το νερό, ενώ μπορεί να προέρχεται από πρωτογενή πυριτικά άλατα και μίγματα οξειδίων και υδροξειδίων καθώς επίσης και από δευτερογενή στρώματα πυριτικών αλάτων (Βουτσαδάκη, 2009).

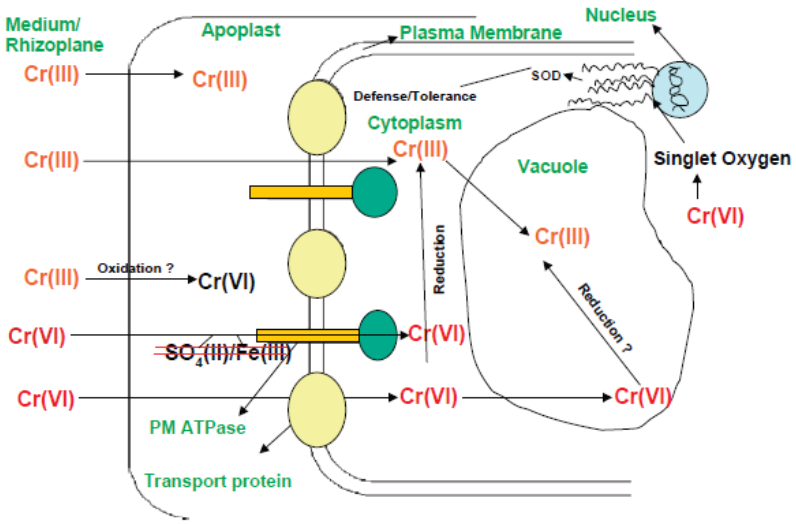
3.1.4 Φυτά

Οι κυριότερες πηγές προέλευσης των ιχνοστοιχείων στα φυτά, είναι τα μέσα στα οποία αυτά αναπτύσσονται, όπως είναι για παράδειγμα τα εδάφη. Έχει αποδειχθεί ότι σε δείγματα φυτών που έχουν συλλεχθεί από εδάφη με αυξημένη συγκέντρωση χρωμίου, περιέχουν αντίστοιχα και αυτά υψηλές συγκεντρώσεις, σε σχέση με άλλα δείγματα από εδάφη χαμηλής περιεκτικότητας χρωμίου.

Οι ενώσεις του χρωμίου είναι ιδιαίτερα τοξικές για τα φυτά και επιζήμιες για την ανάπτυξή τους. Το στοιχείο αυτό είναι τοξικό και μη απαραίτητο για τα φυτά, τα οποία δε διαθέτουν ειδικούς μηχανισμούς για την πρόσληψή αυτού του βαρέου μετάλλου. Οι τοξικές επιδράσεις του Cr εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από την ειδοταυτοποίηση του μετάλλου, η οποία καθορίζει την πρόσληψή του, τη μεταφορά και τη βιοσυσσώρευση. Εφόσον το χρώμιο δεν αποτελεί θεμελιώδες στοιχείο για τους φυτικούς οργανισμούς, η πρόσληψη του μετάλλου γίνεται μέσω ενώσεων, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την πρόσληψη και άλλων στοιχείων, απαραίτητων για το μεταβολισμό των φυτών, όπως ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το σελήνιο, το μαγγάνιο

και άλλα. Στη μεταφορά του εξασθενούς χρωμίου, συγκεκριμένα, εμπλέκονται ουσίες που χρησιμοποιούνται επίσης για τη μεταφορά ανιόντων, απαραίτητων για τη θρέψη του φυτού, όπως είναι και κάποια θειικά άλατα. Ενώ, είναι γνωστό ότι ο σίδηρος, το θείο και ο φώσφορος ανταγωνίζονται το χρώμιο, όσον αφορά τη δέσμευση στις παραπάνω ουσίες.

Η τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου, συνδέεται με την οξειδωτική δράση του μετάλλου και το σχηματισμό ελεύθερων ριζών, κατά τη διαδικασία αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III), μέσα στα κύτταρα. Ενώ το Cr(III), λόγω της ικανότητάς του να σχηματίζει σύμπλοκα με οργανικές ενώσεις, οι οποίες παρεμποδίζουν τη φυσιολογική δράση των ενζύμων, είναι απόδειξη ότι διαπερνά τις μεμβράνες των κυττάρων του φυτού και παραμένει μέσα σε αυτό, με τη μορφή των οξιανιόντων CrO_4^{2-}. Παράλληλα, το Cr(III) ανάγεται ενδογενώς σε Cr(II), μέσω της δράσης βιολογικών παραγόντων, όπως είναι η κυστεΐνη, ενώ το Cr(II), με τη σειρά του αντιδρά με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και παράγει ρίζες υδροξυλίου, που καταστρέφουν τους ιστούς (Shanker et al., 2005). Στην εικόνα που ακολουθεί απεικονίζεται ένα υποθετικό μοντέλο μεταφοράς χρωμίου και τοξικότητάς του στις ρίζες ενός φυτού.



Εικόνα 3. Υποθετικό μοντέλο μεταφοράς χρωμίου και τοξικότητας στις ρίζες ενός φυτού (πηγή: Shanker et al., 2005).

Συνήθως το υψηλότερο ποσοστό του χρωμίου συγκεντρώνεται στις ρίζες, παρά στα φύλλα και τους βλαστούς. Ορισμένα φυτά από περιοχές με σερπεντινίτη και κοιτάσματα χρωμίτη μπορούν να συγκεντρώσουν μέχρι 3000ppm χρωμίου. Τα

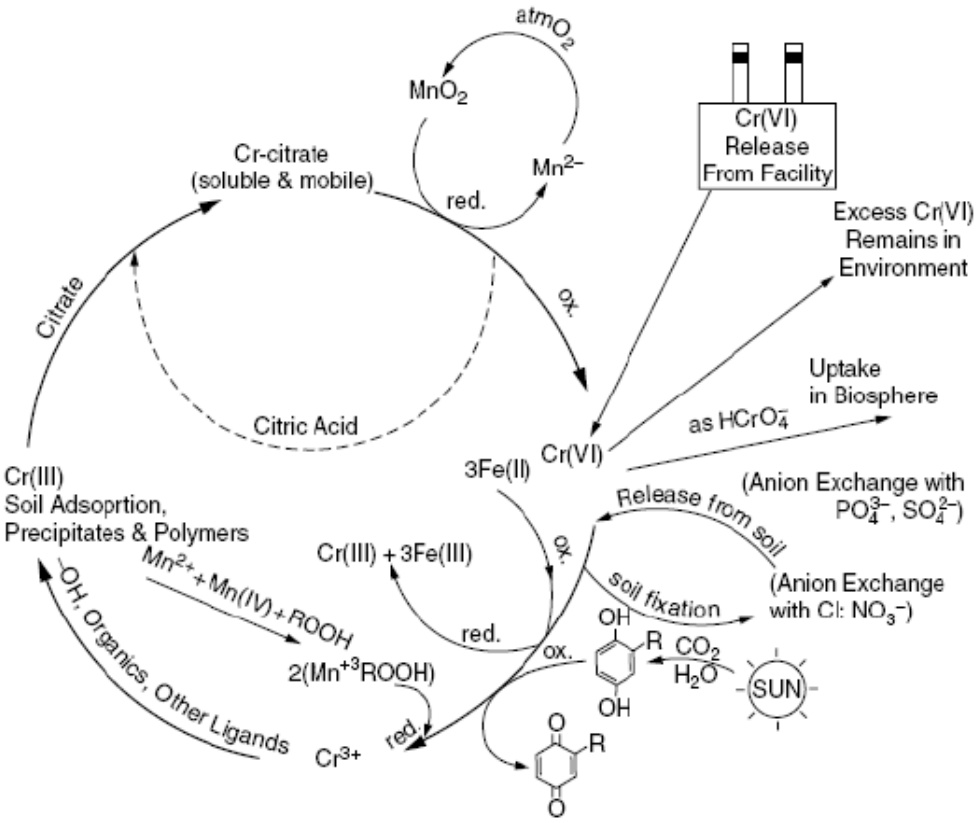
συνηθισμένα επίπεδα του χρωμίου στα φυτά κυμαίνονται από 0,02 ως 0,2ppm, ενώ οι φυτοτοξικές του συγκεντρώσεις εντοπίζονται κυρίως σε φυτά πάνω σε εδάφη που προέρχονται από υπερβασικά πετρώματα. Πιο συγκεκριμένα, η τοξικότητα του χρωμίου ποικίλλει ανάλογα το φυτικό είδος και τα στάδια ανάπτυξης του και εξαρτάται από τη βαθμίδα οξείδωσής του και τις εύκολα διαθέσιμες μορφές των χρωμικών ιόντων. Οι τοξικές τιμές της συγκέντρωσής του κυμαίνονται από 5 ως 30ppm, ενώ σε μερικά φυτικά είδη μπορεί να φτάσουν τα 100ppm (ρύζι). Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου της τάξεως των 5ppm στα εδάφη θεωρούνται τοξικές για τα φυτά και επηρεάζουν την ανάπτυξή τους (Μεγρέμη, 2001).

3.2 Κύκλος του χρωμίου

Ο κύκλος του χρωμίου περιλαμβάνει μια σειρά από χημικές διεργασίες τις οποίες μπορεί να υποστεί το χρώμιο στο περιβάλλον, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα. Όπως έχει προαναφερθεί, οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου, που συναντώνται κυρίως στο περιβάλλον είναι +3 και +6. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1, οι φυσικές πηγές του τρισθενούς χρωμίου προέρχονται συνήθως από αποσάθρωση ορυκτών, κυρίως του χρωμίτη. Επιπλέον, το τρισθενές χρώμιο μπορεί να είναι προσροφημένο σε οξείδια σιδήρου, οξείδια μαγγανίου και σε αργιλικά ορυκτά. Εξασθενές χρώμιο απελευθερώνεται στο περιβάλλον από βιομηχανικές πηγές, όπου ένα μέρος του απομακρύνεται σαν $HCrO_4^-$ και το υπόλοιπο παραμένει στο περιβάλλον.

Ωστόσο, εξασθενές χρώμιο μπορεί να εκχυλιστεί από τα εδάφη στα νερά, μέσω της ιοντοανταλλαγής με νιτρικά (NO_3^-), χλώριο (Cl^-), φωσφορικά (PO_4^{2-}) και θειικά (SO_4^{2-}). Ενώ, όταν έρθει το Cr(VI) σε επαφή με δισθενές σίδηρο, θα πραγματοποιηθεί οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενές και ταυτόχρονα αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Αυτό προκαλείται και από την οργανική ύλη καθώς και την ηλιακή ακτινοβολία. Αν το τρισθενές χρώμιο βρεθεί κοντά σε ρίζες υδροξυλίου (OH^-) δημιουργεί υδροξείδια του χρωμίου όπως $Cr(OH)_4^-$, $CrOH^{+2}$. Επιπλέον, μπορεί να ενωθεί με οργανικές ενώσεις, για παράδειγμα κιτρικό οξύ και να δημιουργήσει σύμπλοκα.

Από τον κύκλο του χρωμίου, φαίνεται ότι Cr(III) μπορεί να οξειδωθεί σε Cr(VI), αν βρεθεί σε εδάφη που περιέχουν μαγγάνιο. Αυτό οφείλεται σε οξειδωτικά συστατικά που μπορεί να υπάρχουν στα εδάφη (π.χ. διοξείδιο μαγγανίου) (Δημήτρουλα, 2009).



Σχήμα 1. Ο κύκλος του χρωμίου στο περιβάλλον (πηγή : US. EPA, 2000).

4. Παρασκευή και χρήση χρωμίου

4.1 Παρασκευή χρωμίου

Το καθαρό χρώμιο σπάζει πολύ εύκολα και για αυτό το λόγο η βιομηχανική του παρασκευή είναι πολύ δαπανηρή. Το χρώμιο παρασκευάζεται από το χρωμίτη ($FeOCr_2O_3$), στον οποίο το χρώμιο βρίσκεται σε οκταεδρικό περιβάλλον και ο σίδηρος σε τεραεδρικό. Ο χρωμίτης θερμαίνεται με ανθρακικό κάλιο ή νάτριο και στο τήγμα που σχηματίζεται, ταυτόχρονα διαβιβάζεται αέρας. Με τον τρόπο αυτό παράγεται το διαλυτό χρωμικό κάλιο και το αδιάλυτο Fe_2O_3 (Καραγιαννίδης, 1999).

$$4FeCr_2O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \rightarrow 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2 \qquad (18)$$

Το Na_2CrO_4 παραλαμβάνεται με νερό και το διάλυμα οξινίζεται με θειικό οξύ και λαμβάνονται κρύσταλλοι Na_2CrO_7 οι οποίοι με θέρμανση με C ανάγονται προς Cr_2O_3 και το οξείδιο μετά την απομάκρυνση του ανθρακικού νατρίου που σχηματίζεται, ανάγεται με αργίλιο (Καραγιαννίδης, 1999).

$$Na_2CrO_7 + 2C \rightarrow Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO \qquad (19)$$

$$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr \qquad (20)$$

Το χρώμιο λαμβάνεται επίσης με ηλεκτρόλυση διαλύματος θειικού χρωμίου. Επιπλέον, οξείδιο του χρωμίου μπορεί να αναχθεί με χρήση πυριτίου, όπως φαίνεται στην εξίσωση 21 (Jacobs & Testa, 2004) :

$$2Cr_2O_3 + 3Si \rightarrow 4Cr + 3SiO_2 \qquad (21)$$

4.1.1 Χρωμίτης

Χρωμίτης είναι οξείδιο του χρωμίου και του σιδήρου και έχει χημική σύσταση $FeOCr_2O_3$ ή $FeCr_2O_4$. Ο χρωμίτης περιέχει 68% Cr_2O_3 και 32% FeO με αναλογία Cr:Fe περίπου 1,8:1. Επιπλέον ο χρωμίτης είναι ο πιο εμπορικά εκμεταλλεύσιμος από τα μεταλλεύματα του χρωμίου. Εμφανίζεται ως κύριο ορυκτό σε υπερβασικά πυριγενή πετρώματα και συνήθως συνδέεται με περιδοτίτη, πυρόξενο, δουνίτη και σερπεντινίτη (ibm.nic.in)[5]. Εξορύσσεται τόσο από υπόγειες, όσο και από επιφανειακές μεθόδους.

[5] http://ibm.nic.in/chromite.pdf , 10/07/2011

Η παραγωγή χρωμίτη σε ορυχεία παγκοσμίως εκτιμήθηκε για το 2010 ότι ήταν 8,6 τόνοι και η κατανάλωση 8,4 τόνοι (www.cliffsnaturalresources.com/)[6]. Εξόρυξη χρωμίτη πραγματοποιείται σε περισσότερες από 20 χώρες, αλλά το 81% συγκεντρώνεται σε 4 χώρες. Στη νότια Αφρική εξορύσσεται το 49% του παγκόσμιου συνόλου, ενώ το 32% αντίστοιχα στο Καζακστάν και στην Ινδία και το μικρότερο ποσοστό στην Τουρκία. Η μεγαλύτερη πηγή χρωμίου στις Η.Π.Α. είναι στη Μοντάνα και στο συγκρότημα Stillwatern και υπολογίζεται να φτάνει τους 7 εκατομμύρια τόνους. Περίπου το 95% των παγκόσμιων πόρων είναι συγκεντρωμένα στη Νότια Αφρική. Σύμφωνα με το Γεωλογικό Ινστιτούτο Αμερικής (USGS) τα παγκόσμια αποθέματα χρωμίτη υπερβαίνουν τα 12 δισεκατομμύρια τόνους και είναι αρκετά ώστε να καλύψουν τις ανάγκες για αιώνες (Jacobs & Testa, 2004).

Μεταλλεύματα χρωμίτη υπάρχουν στο Ευρωασιατικό ορογενετικό τόξο, στην Αλβανία, Μικρά Ασία, Κύπρο, Νοτιοανατολικά του Ιράν, Πακιστάν, Ελλάδα καθώς και σε άλλες χώρες. Στον Πίνακα φαίνεται αναλυτικά η παγκόσμια παραγωγή χρωμίτη για το έτος 2010. Όσων αφορά τα ελληνικά κοιτάσματα χρωμίτη, εντοπίζονται στις ζώνες Ολωνού-Πίνδου στην Υποπελαγονική, Πελαγονική και στη ζώνη Αξιού και υπάρχουν περισσότερες από 400 μεταλλοφόρες θέσεις. Οι περισσότερες από τις γνωστές εμφανίσεις χρωμίτη στην Ελλάδα, αν και στο παρελθόν έτυχαν εκμετάλλευσης δεν μπορούν σήμερα λόγω μεγέθους αποθεμάτων να τύχουν οικονομικής αξιοποίησης. Μόνο τρία κοιτάσματα μπορούν να αποτελέσουν μονάδες αυτοτελούς μεταλλευτικής δραστηριότητας με τις σημερινές οικονομικοτεχνικές συνθήκες (http://www.geo.auth.gr)[7].

Εικόνα 4. Χάρτης όπου φαίνεται η παγκόσμια παραγωγή χρωμίτη το 2010.

[6] http://www.cliffsnaturalresources.com/aboutus/globaloperations/chromite/Documents/Chromite_0811.pdf, 15/8/11.

[7] http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/chrom.pdf, Ιούνιος 2011

Πίνακας 2. Η παγκόσμια παραγωγή χρωμίτη το έτος 2010 ποσοστιαία και σε μετρικούς τόνους (πηγή : metal boulletin research)[8].

Παγκόσμια παραγωγή χρωμίτη το 2010 (μετρικοί τόνοι)		
Νότια Αφρική	7,511	34,7 %
Καζακστάν	4,821	22,3 %
Ινδία	3,200	14,8 %
Τουρκία	2,182	10,1 %
Ζιμπάμπουε	556	2,6 %
Ρωσία	530	2,4 %
Φιλανδία	480	2,2 %
Βραζιλία	429	2 %
Άλλες χώρες	1,934	8,9 %
Παγκόσμιο σύνολο	21,643	100 %

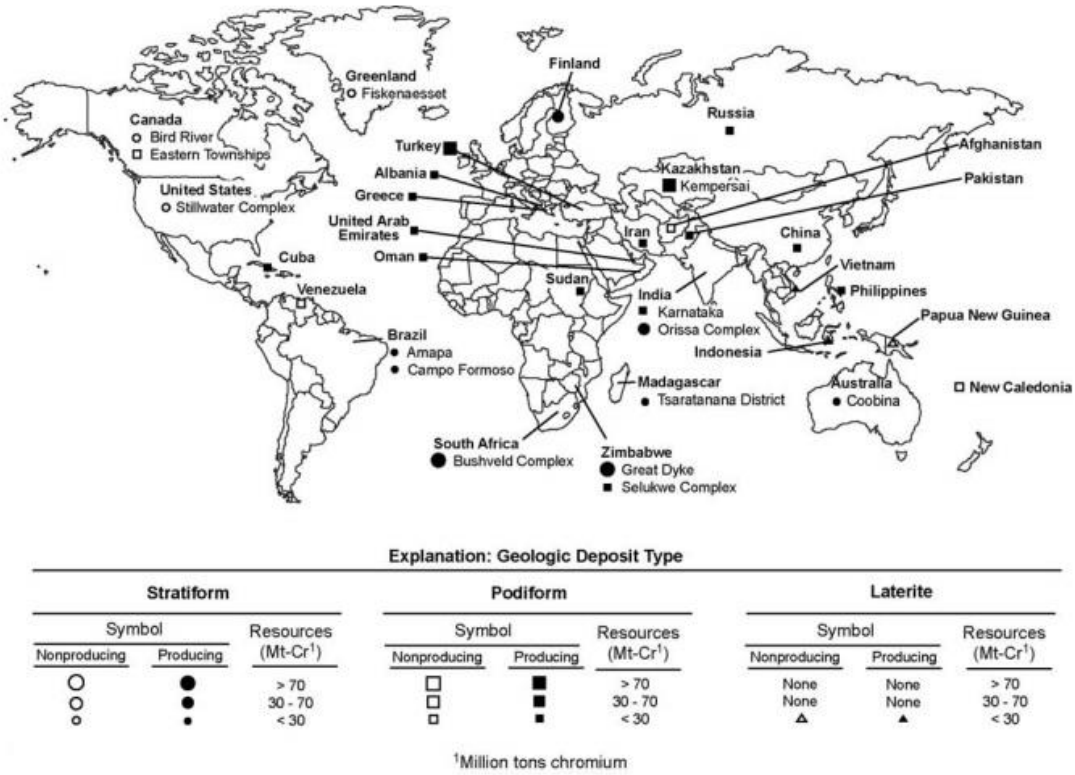
Πολύ σημαντικό ρόλο στη ζήτηση χρωμίου έπαιξε η Κίνα, διότι άρχισε να παράγει μεγάλες ποσότητες ανοξείδωτου χάλυβα και με την έντονη οικονομική ανάπτυξή της έγινε καταναλωτής χρωμίου εξέχουσας σημασίας, αυξάνοντας κατά πολύ τη ζήτηση χρωμίου. Ενδεικτικά, το 2004, η παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα στην Κινά ξεπέρασε την παραγωγή των ΗΠΑ, ενώ το 2008 ήταν 4 φορές μεγαλύτερη από αυτή των ΗΠΑ (ibm.nic.in)[9].

Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται η μέση ετήσια παραγωγή μεταλλεύματος χρωμίτη ανά χώρα σε παγκόσμιο χάρτη. Είναι εμφανές ότι η νότια Αφρική είναι η μεγαλύτερη χώρα παραγωγής μεταλλεύματος χρωμίτη στον κόσμο και ακολουθεί το Καζακστάν και η Ινδία (συνολικά αντιπροσωπεύουν το 80%). Ενώ στο δυτικό

[8] http://www.metalbulletinresearch.com/global.chrome ,Μάρτιος 2011

[9] http://ibm.nic.in/chromite.pdf, Μάρτιος 2011

ημισφαίριο η Βραζιλία είναι η μεγαλύτερη σε παραγωγή χώρα σιδηρομεταλλεύματος χρωμίτη.



Εικόνα 5. Η μέση ετήσια παραγωγή μεταλλεύματος χρωμίτη όλων των χωρών από το 2001 έως 2005 (πηγή: Papp, 2007).

4.2 Χρήσεις

Το χρώμιο και οι ενώσεις του βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη μεταλλουργία με ποσοστό 67-75% (παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμιοχάλυβα, κραμάτων Fe-Ni/Cu-Cr), στη χημική βιομηχανία 11-15% (χρωμιούχα άλατα, επιχρωμιώσεις, χρωματουργία, υφαντουργία κ.α.), σε πυρίμαχα υλικά 11-18% (π.χ. πυρίμαχα τούβλα με Mg) και άμμοι χυτηρίων 3% (0,2 - 0,4 mm στα χυτήρια αντί ζιρκονίου) (http://www.geo.auth.gr)[10]. Ειδικότερα, ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία για χρήσεις που φαίνονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Χρήσεις ενώσεων Cr(VI) στη χημική βιομηχανία (πηγή : Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

Χρήσεις στη χημική βιομηχανία
Παρασκευή χρωμάτων και χρωστικών
Επιμεταλλώσεις
Βυρσοδεψία
Παρασκευή βερνικιών για την προστασία του ξύλου
Κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης
Παρασκευή αντισκωρικών των μεταλλικών επιφανειών
Κλωστοϋφαντουργία
Μελάνι για φωτοτυπικά μηχανήματα
Μαγνητοταινίες
Ως καταλύτης
Τσιμεντοβιομηχανία

Οι αρχικές χρήσεις του χρωμίου ήταν σχετικά με την παραγωγή μη σιδηρούχων κραμάτων, με επιμετάλλωση διακοσμητικών καθώς και δημιουργία πράσινου χρωματιστού γυαλιού. Πριν από την ανάπτυξη του σκληρού άκαμπτου πλαστικού υλικού, οι προφυλακτήρες των αυτοκινήτων και τα τάσια ήταν συχνά επιχρωμιωμένα, από τη δεκαετία 1920 έως 1980. Στη βιομηχανία αεροσκαφών χρησιμοποιούσαν

[10] http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/chrom.pdf, Ιούνιος 2011.

χρώμιο για ανοδική οξείδωση αλουμινίου. Επίσης, το χρώμιο έχει χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης για συγκεκριμένες χημικές αντιδράσεις, ενώ μέσα οξειδωτικά όπως $K_2Cr_2O_7$ και άλλες ενώσεις $Cr_2O_7^{2-}$ χρησιμοποιούνταν για ποσοτικές αναλύσεις.

Μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1900, ο $Fe_2Cr_2O_4$ χρησίμευε για την κατασκευή χημικών. Τα επόμενα χρόνια χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη μεταλλουργία και στην κατασκευή ανοξείδωτου χάλυβα και πυρίμαχων τούβλων. Το χρώμιο βοήθησε στην κατασκευή και μορφοποίηση των πυρίμαχων τούβλων εξαιτίας του υψηλού σημείου τήξεως, της μικρής του θερμικής διαστολής και της σταθερότητας της κρυσταλλικής του δομής. Τα κράματα του χρωμίου δεν μπορούν να αντικατασταθούν διότι συνδυάζουν υψηλή θερμική ακαμψία, αντίσταση στο μαύρισμα και στη φθορά, όπως απαιτείται στην αεροναυπηγική και στην κατασκευή βιομηχανικών μηχανημάτων. Συγκεκριμένα, με προσθήκη χρωμίου 13% έως 30%, οι χρωμιοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3, απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή ώστε το κράμα να μη χάνει τη λάμψη του (Jacobs & Testa, 2004).

Οι μεταλλοβιομηχανίες χρησιμοποιούν πολλές ενώσεις του Cr(VI) ως επιστρώσεις προστασίας μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση. Στη συγκεκριμένη διεργασία, τμήμα της μεταλλικής επιφάνειας μετατρέπεται με χημικό ή ηλεκτροχημικό τρόπο σε αδρανή επίστρωση. Πολλά χρωμικά και διχρωμικά άλατα χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης, αλλά η υψηλή τους τοξικότητα έχει οδηγήσει τη βιομηχανία στην σταδιακή αντικατάσταση τους. Η διεργασία επίστρωσης με χρωμικά (CCC) εφαρμόζεται για την παθητικοποίηση μεταλλικών επιφανειών αλουμινίου, ψευδαργύρου, καδμίου, χαλκού, αργύρου, μαγνησίου, κασσιτέρου και κραμάτων τους. Τα κυριότερα χρωμικά άλατα που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διεργασία είναι το χρωμικό ασβέστιο, το χρωμικό στρόντιο και ο χρωμικός ψευδάργυρος, ενώ για την ίδια διεργασία χρησιμοποιείται και το τριοξείδιο του χρωμίου.

Τα χρωμικά συχνά χρησιμοποιούνται ως χρωστικές στη φωτογραφία. Ο χρωμικός μόλυβδος ($PbCrO_4$), γνωστός ως κίτρινο του χρωμίου είναι μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική, που χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, του ελαστικού και του χαρτιού, αλλά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του η χρήση του πλέον αποθαρρύνεται. Επιπλέον, όταν το $K_2Cr_2O_7$ αναμιγνύεται με νερό και έπειτα ξηραίνεται και εκτίθεται στο φως, γίνεται πάλι στερεό. Για αυτό χρησιμοποιείται σε αδιάβροχες κόλλες και σε φωτογραφίες και γκραβούρες. Επίσης οι ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται σε βαφές υφασμάτων και δέρματος, χρώματα και μελάνια.

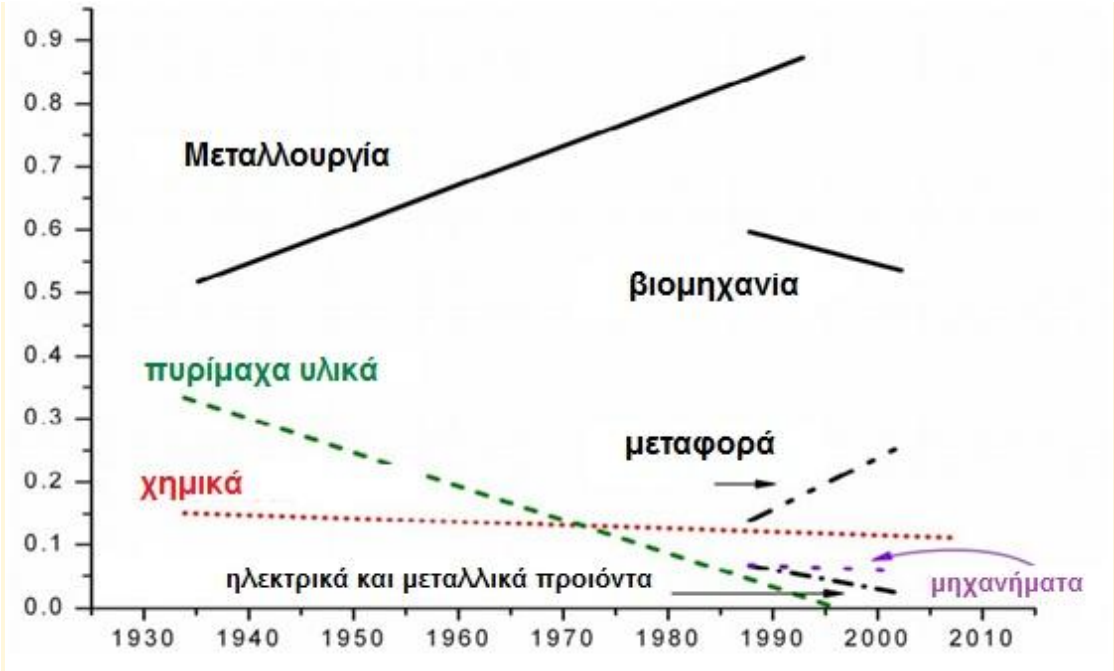
Εκτεταμένη χρήση των αλάτων του Cr(VI) (κυρίως του χρωμικού νατρίου και αμμωνίου) γίνεται στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων. Η δέψη με χρωμικά είναι ταχύτερη από τη δέψη με φυτικές ταννίνες και τα δέρματα που παράγονται με αυτόν τον τρόπο έχουν μεγαλύτερη αντοχή στην τάση και είναι ιδανικά για δερμάτινες τσάντες και ρούχα.

Επιπλέον, ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ξύλου. Το 1996, το 52% της παραγωγής των ενώσεων Cr στις ΗΠΑ χρησιμοποιούνταν στην παρασκευή ενός συντηρητικού ξύλου, του χρωμιωμένου αρσενικικού χαλκού (chromated copper arsenate, CCA). Το CCA είναι μίγμα χρωμικών αλάτων, οξειδίου του χαλκού και οξειδίου του αρσενικού. Τα χρωμικά βασικά δρουν ως χημικά στερεωτικά μέσα του χαλκού και αρσενικού, τα οποία δρουν ως μυκητοκτόνα/βακτηριοκτόνα και ως εντομοκτόνα, αντίστοιχα.

Όλες οι παραπάνω ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι τοξικότατες. Η Ευρωπαϊκή 'Ενωση αναγνωρίζοντας την επιβλαβή δράση του Cr(VI), ενέκρινε το Φεβρουάριο του 2003 την Οδηγία 2002/95/EC, που θέτει περιορισμούς στη βιομηχανική χρήση των εξής 6 εξαιρετικά επικίνδυνων χημικών: Pb, Cd, Hg, Cr(VI), πολυβρωμιωμένα διφαινύλια (PBBs), πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (PBDEs). Η οδηγία αυτή αναφέρεται ως Οδηγία Περιορισμού Επικινδύνων Ουσιών (RoHS). Η μόνη εξαίρεση που αναφέρεται στο Παράρτημα της οδηγίας αφορά στη χρήση του Cr(VI) ως αντιδιαβρωτικού του ανθρακούχου χάλυβα των συστημάτων ψύξης που λειτουργούν με απορρόφηση θερμότητας (βιομηχανικά ψυγεία με συμπιεστές που λειτουργούν με θερμική και όχι ηλεκτρική ενέργεια).

Η οδηγία RoHS εφαρμόζεται στα κράτη-μέλη από τον Ιούλιο του 2006. 'Ετσι η βιομηχανία έχει στραφεί σε εναλλακτικές επιστρώσεις όπως αυτές με Cr(III), Zn, Ni, κ.α., οι οποίες αν και όχι τόσο αποτελεσματικές, είναι λιγότερο επιβλαβείς για το περιβάλλον (http://www.chem.uoa.gr).

Ενδεικτικά στο ακόλουθο διάγραμμα φαίνεται η κατανομή χρήσης του χρωμίου στην αγορά των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής. Όπως φαίνεται, η μεταλλουργική χρήση κυριαρχεί στην εγχώρια αγορά όπως και στο αντίστοιχα διεθνές επίπεδο. Η χρήση για πυρίμαχα υλικά ήταν σημαντική από το 1930 όμως πλέον είναι περιορισμένη και με τα χρόνια μειώνεται, όπως αντίστοιχα η χημική χρήση μειώνεται με αργό ρυθμό. Από τα τέλη της δεκαετίας του 1980 άρχισε η χρήση σε ηλεκτρικά και μεταλλικά προϊόντα καθώς και στη μεταφορά που με τα χρόνια όμως άρχισε να περιορίζεται η πρώτη χρήση αντίστοιχα και να αυξάνεται η δεύτερη (μεταφορά) (Papp J.F., 2007).



Διάγραμμα 4. Η χρήση χρωμίου στην αγορά των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής ποσοστιαία από το 1935 (Papp J.F., 2007).

4.3 Ανθρωπογενείς πηγές χρωμίου

Το χρώμιο που συναντάται σε αέρα, νερό και έδαφος, μπορεί να είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας και βιομηχανικής ρύπανσης. Η αύξηση των επιπέδων τρισθενούς χρωμίου στον αέρα είναι αποτέλεσμα κυρίως της καύσης γαιανθράκων και ορυκτελαίων καθώς και της διαδικασίας παραγωγής χάλυβα. Ενώ οι ηλεκτροσυγκολλήσεις και η χρήση χημικών ενώσεων του Cr(VI) αυξάνουν τα επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου στον αέρα (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

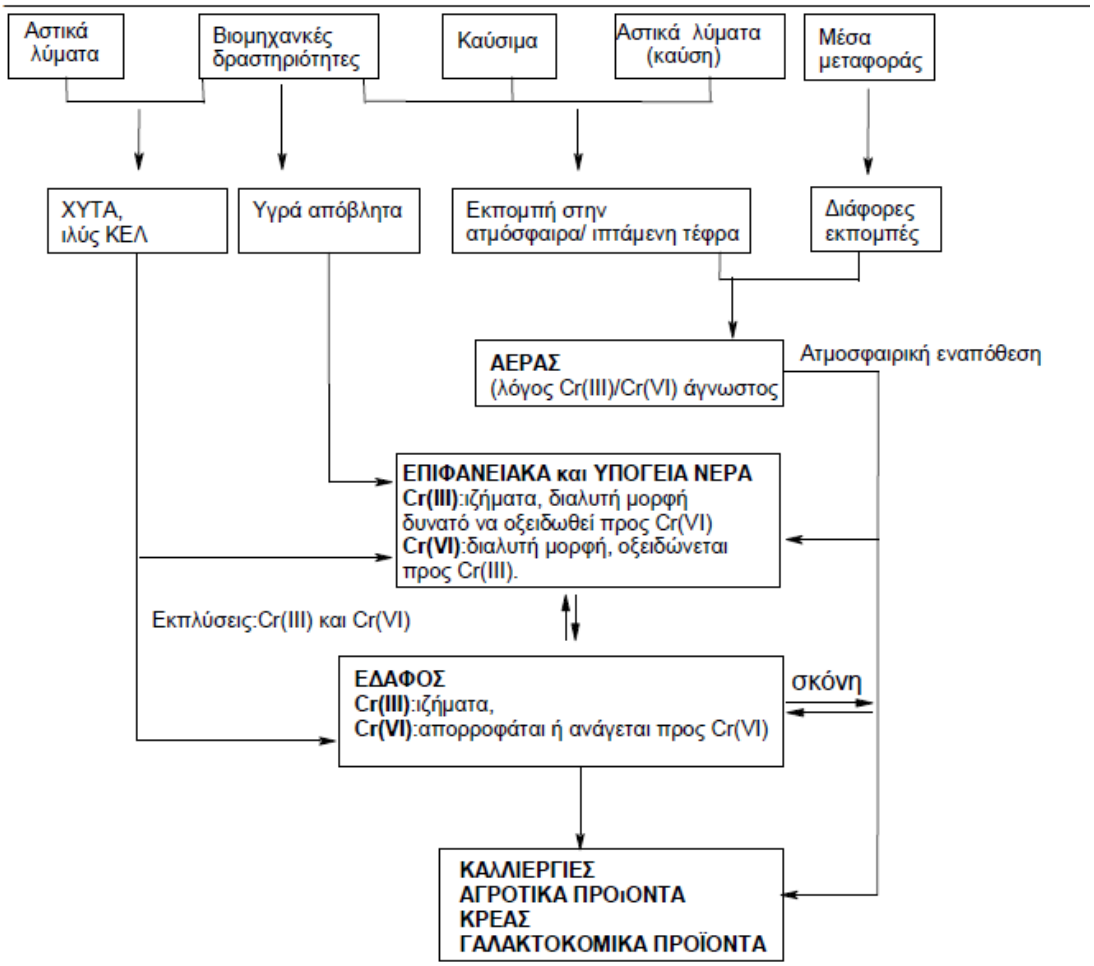
Διαφυγόντα υγρά απόβλητα βιομηχανιών αυξάνουν τα επίπεδα χρωμίου στα ύδατα (υπόγεια ή/και επίγεια), εμπεριέχοντας όποιο συνδυασμό τρισθενούς ή εξασθενούς χρωμίου σε διάφορες διαλυτότητες. Η φύση και η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών χρωμίου που βρίσκεται σε λύματα μπορεί να είναι αρκετά μεταβλητή. Η παρουσία, η μορφή και η συγκέντρωση του χρωμίου στα λύματα που απορρίπτονται,

εξαρτώνται κυρίως από τις ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου που χρησιμοποιούνται κατά τη βιομηχανική διαδικασία αλλά και από το pH (Stanin & Pirnie, 2004)

Το έδαφος και υπό ορισμένες συνθήκες τα υπόγεια ύδατα μπορούν να ρυπανθούν από χρώμιο με άμεση διείσδυση στραγγισμάτων από χώρους υγειονομικής ταφής που διαθέτονται στερεά απόβλητα και λύματα ή ιλύς, από στραγγίσματα αποβλήτων εξόρυξης, από διαρροή σε βιομηχανικές δεξαμενές και από εκχύσεις και διαρροές από βιομηχανική επεξεργασία μετάλλων ή εγκαταστάσεις συντήρησης ξύλου και άλλες βιομηχανικές εργασίες. Επιπλέον υψηλή συγκέντρωση χρωμίου μπορεί να οφείλεται σε γεωργικές δραστηριότητες, αφού υπάρχουν λιπάσματα με φωσφορικά άλατα που περιέχουν χρώμιο. Επιπλέον, χρωμικό οξύ χρησιμοποιείται και ως μυκητοκτόνο και εντομοκτόνο και χρησιμοποιείται συχνά για τη θεραπεία ξύλων και πασσάλων. Ενώ, διχρωμικό νάτριο $Na_2Cr_2O_7$ είναι εγγεγραμμένο ως εντομοκτόνο για την πρόληψη ζημιάς τερμιτών σε προϊόντα ξύλου. Τα επίπεδα Cr(III) και Cr(VI) στο έδαφος αυξάνουν πολύ από την εναπόθεση της τέφρας από την καύση των γαιανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η απόθεση ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος και οι εκπομπές χρωμίου στα απόβλητα από χυτήρια χρωμικών αλάτων είναι οι σημαντικότερες πηγές εισροής Cr στο έδαφος (Jacobs & Testa, 2004).

Λόγω της μεγάλης τοξικότητας του Cr(VI), απόβλητα που περιέχουν εξασθενές χρώμιο πρέπει απαραιτήτως πριν τη διάθεσή τους στο περιβάλλον να υφίστανται κατεργασία μετατροπής του Cr(VI) σε αδιάλυτες μορφές του Cr(III). Η κατεργασία αυτή συνήθως εμπλέκει αρχικά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και κατόπιν την καθίζηση ως ένυδρο οξείδιο του Cr(III) χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του ασβεστίου ή του νατρίου. Οι ενώσεις του Cr(III) πρέπει επίσης να μετατραπούν σε ένυδρο οξείδιο του Cr(III) πριν τη διάθεσή τους στο περιβάλλον (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι πηγές χρωμίου και η διαθεσιμότητα των διαφόρων μορφών του στο περιβάλλον.



Σχήμα 2. Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής του χρωμίου στο περιβάλλον (πηγή : Rowbotham et al., 2000).

5. Ρύπανση υπόγειων υδροφορέων με χρώμιο φυσικής προέλευσης

5.1 Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις χρωμίου

5.1.1 Οξείδωση Cr(III) σε Cr(VI)

Η οξείδωση του τρισθενές χρωμίου σε εξασθενές μπορεί να πραγματοποιηθεί από διάφορους δέκτες ηλεκτρονίων, συμπεριλαμβανομένων των οξειδίων του μαγγανίου (πυρολουσίτης, β-MnO_2, μπιρνεσίτης, δ-MnO_2, κρυπτομέλανας, α-MnO_2), H_2O_2, των αερίων O_2 και ίσως οξυυδροξειδίων του Fe(III) (Fantoni et al., 2002). Αντίστοιχα η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές μπορεί να πραγματοποιηθεί από πλήθος ενώσεων. Όμως είναι μικρό το ποσοστό χρωμίου που μπορεί να οξειδωθεί από οξυγόνο και μόνο σε τιμές pH μεγαλύτερες από 9. Οι συνθήκες αυτές είναι ασυνήθιστες σε υδατικό περιβάλλον και εδάφη, επομένως η οξείδωση λόγω παρουσίας οξυγόνου είναι αμελητέα και ως κυριότερο οξειδωτικό εκλαμβάνεται το δ-MnO_2.(Fendorf & Zasoski, 1992).

Οι Amacher και Baker (1982) πρότειναν ως γενική αντίδραση που περιέχει MnO_2 και Cr(III) και σχηματίζει $HCrO_4^-$ την εξής :

$$Cr^{3+} + 1.5\delta\text{-}MnO_2 + H_2O \leftrightarrow HCrO_4^- + 1.5Mn^{2+} + H^+ \qquad (22)$$

αν και η αντίδραση αυτή δεν ευνοείται θερμοδυναμικά υπό κανονικές συνθήκες. Ενώ οι Eary και Rai πρότειναν την εξής αντίδραση:

$$Cr(OH)^{2+} + 3\delta\text{-}MnO_2\,(s) + 3H_2O \leftrightarrow HCrO_4^- + 3MnOOH\,(s) + 3H^+ \qquad (23)$$

Όπου το στερεό MnOOH θα διασπαστεί έπειτα σε υδατικό Mn^{2+}. Η διαδικασία της οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου ολοκληρώνεται σε τρία στάδια. Αρχικά απαιτείται η προσρόφηση του Cr(III) στην επιφάνεια του MnO_2 πετρώματος, στη συνέχεια οξειδώνεται σε εξασθενές και τέλος τα προϊόντα της οξειδοαναγωγής εκροφόνται από το πέτρωμα στην υδατική φάση.

Η οξείδωση του τρισθενούς σε εξασθενές χρωμίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του Cr(III), το pH, την αρχική διαθέσιμη επιφάνεια και την ιοντική ισχύ. Η στοιχειομετρική αντίδραση του Mn(II) σε Cr(VI) φαίνεται να είναι 1,5 : 1. Η αντίδραση περιορίζεται όσο το pH και η συγκέντρωση του Cr(III) αυξάνει και τα αντιδρώντα παραμένουν στο σύστημα σε κατάσταση ισορροπίας. Ωστόσο θερμοδυναμικοί υπολογισμοί έχουν δείξει ότι η αντίδραση πρέπει να συνεχιστεί έως ότου περιοριστούν τα αντιδρώντα, ενώ τα προϊόντα της αξειδοαναγωγικής αντίδρασης μεταξύ Cr και MnO_2 δεν περιορίζουν τη διαδικασία οξείδωσης (Fendorf & Zasoski, 1992).

Αναλυτικότερα, η απόδοση της αντίδρασης 22 εξαρτάται από το pH. Σε όξινα pH ευνοείται η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) με μέγιστη απόδοση σε pH 3,5. Σε pH >5 το Mn2+ οξειδώνεται, επαναστερεοποιείται και καθιζάνει ως MnO_2 οπότε σταματά η παραγωγή του Cr(VI), αφού δεν πραγματοποιείται πλέον οξείδωση του Cr(III). Οι Apte, Tare και Bose, πραγματοποίησαν πειράματα για να προσδιορίσουν το ποσοστό και την έκταση του σχηματισμού εξασθενούς χρωμίου υπό συνθήκες φυσικού περιβάλλοντος. Κατά την εργαστηριακή έρευνα, παρατήρησαν ότι ενώ η αρχική τιμή του pH ήταν 3 (σε αερόβιες συνθήκες) μετά από 10 ημέρες είχε την τιμή 7 όπου παρέμενε σταθερό για 60 ημέρες με ταυτόχρονη παραγωγή εξασθενούς χρωμίου. Η αύξηση του pH των αντιδρώντων από 3 σε 7, μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τη μερική διάλυση του $Cr(OH)_3$ όταν προστίθεται στο νερό.

$$Cr(OH)_3 \leftrightarrow Cr^{3+} + 3OH^- \quad (24)$$

$$Cr(OH)_3 \leftrightarrow Cr(OH)^{2+} + 2OH^- \quad (25)$$

$$Cr(OH)_3 \leftrightarrow Cr(OH)^+_2 + OH^- \quad (26)$$

$$Cr(OH)_3 \leftrightarrow Cr(OH)_{3(aq)} \quad (27)$$

Οι αντιδράσεις 24-26 πραγματοποιούνται σε pH 3 και 5 και δεδομένου ότι απελευθερώνουν ιόντα $[OH^-]$, το pH του διαλύματος αυξάνει. Ενώ η αντίδραση 27 πραγματοποιείται σε ουδέτερο pH. Όταν το pH έχει τιμή 7, το σύστημα ισορροπεί λόγω παρουσίας H^+ από την αντίδραση 22 και OH^- από τις αντιδράσεις 24-26 και λειτουργεί πλέον ως ρυθμιστικό διάλυμα σταθεροποιώντας έτσι την τιμή pH στην ουδέτερη περιοχή (Apte et al., 2005).

Αντιστρόφως ανάλογη είναι η σχέση προσροφούμενου Cr(VI) και pH, όπου μέγιστη προσρόφηση Cr(VI) παρατηρείται σε pH 2, ενώ όσο αυξάνεται, φθίνει η συγκέντρωση Cr(VI) λόγω ελάττωσης του θετικού ηλεκτροστατικού φορτίου των MnO_2 πετρωμάτων, οπότε και προσροφόνται λιγότερα ανιόντα Cr(VI) ενώ παραμένουν περισσότερα στη διαλυτή φάση (Eary & Rai, 1987).

Το ποσοστό οξείδωσης του χρωμίου σε αρχικό pH 5 και 7 είναι μικρότερο υπό ανοξικές συνθήκες σε σύγκριση με αερόβιες. Ίσως η ενισχυμένη διάλυση του μαγγανίου όταν MnO_2 προστίθεται στο νερό υπό ανοξικές συνθήκες μπορεί να ευθύνεται για το φαινόμενο αυτό. Οι Ross και Bartlett παρατήρησαν ότι η προσρόφηση του προστιθέμενου Mn^{2+} σε εδάφη οξειδίων του μαγγανίου μπορεί να μπλοκάρει την οξείδωση του χρωμίου έως ότου το προσροφημένο Mn^{2+} να μετατραπεί εκ νέου σε MnO_2. Έτσι είναι πιθανόν η επιφάνεια MnO_2 κάτω από

ανοξικές συνθήκες να καλυφθεί εν μέρει με προσροφημένα ιόντα Mn^{2+}, μειώνοντας έτσι τον αριθμό διαθέσιμων θέσεων για προσρόφηση τρισθενούς χρωμίου και ακολούθως σχηματισμό εξασθενούς. Το διαλυμένο μαγγάνιο ανταγωνίζεται το διαλυμένο Cr(III) για την προσρόφηση στην επιφάνεια του MnO_2 και δρα πιο ανταγωνιστικά σε χαμηλότερες τιμές pH. Επιπλέον η ειδική επιφάνεια του MnO_2 πετρώματος, επηρεάζει σχεδόν αναλογικά την οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου. Δηλαδή, μικρή ειδική επιφάνεια συνεπάγεται μειωμένη προσροφητική ικανότητα για το Cr(VI).

Ο Apte και οι συνεργάτες του, εξετάζοντας την οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές, συμπέραναν ότι ξηρό τρισθενές οξείδιο του χρωμίου μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε εξασθενές χρώμιο όταν θερμανθεί παρουσία οξυγόνου σε θερμοκρασίες 200-300 °C , όπως φαίνεται στην αντίδραση 27. Σε πειράματα που πραγματοποίησαν, η μετατροπή ήταν ως και 50% σε 300 °C σε 12 ώρες.

$$2Cr_2O_3 + 3O_2 \rightarrow 4CrO_3 \qquad (28)$$

Επιπλέον παρατήρησαν ότι το $Cr(OH)_3$ αντιδρώντας με β-MnO_2 και νερό, μετατρέπεται σε διαλυμένο εξασθενές χρώμιο. Αυτό συνέβαινε τόσο σε αερόβιες, όσο και σε ανοξικές συνθήκες, με μετατροπή σε ποσοστό 1% σε 60 ημέρες. Η μετατροπή ήταν υψηλότερη κάτω από αερόβιες συνθήκες. Ανεξάρτητα από την αρχική τιμή pH, η τελική σε όλα τα πειράματα σταθεροποιήθηκε γρήγορα στο 7. Ωστόσο η αρχική μετατροπή σε εξασθενές χρώμιο ήταν ταχύτερη σε συστήματα όπου η αρχική τιμή pH ήταν υψηλότερη. Όταν το μείγμα $Cr(OH)_3$ και MnO_2 διατηρήθηκε σε υγρό περιβάλλον και αερόβιες συνθήκες, το $Cr(OH)_3$ μετατράπηκε σιγά-σιγά σε εξασθενές χρώμιο με μετατροπή της τάξεως 0,05% σε 90 ημέρες. Ενώ η τιμή της μετατροπής αυξήθηκε με αύξηση της επιφάνειας β-MnO_2.

Τέλος, οι Pettine et al. (2002) μελέτησαν την οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου με H_2O_2 σε αλκαλικά διαλύματα και βρήκαν ότι το H_2O_2 ελέγχει το ρυθμό οξείδωσης σε επιφανειακά ύδατα.

5.1.2 Αναγωγή Cr(VI) σε Cr(III)

Το εξασθενές χρώμιο είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό και ως εκ τούτου μπορεί να αναχθεί παρουσία δοτών ηλεκτρονίων. Οι πιο κοινές μορφές διαλυμένου χρωμίου σε φυσικά ύδατα, εντός φυσιολογικών τιμών pH για το περιβάλλον, είναι CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$ και ιόντων $Cr_2O_7^{2-}$, οι οποίες αποτελούν πολλές από τις ενώσεις εξασθενούς χρωμίου που μπορούν να αναχθούν εύκολα σε τρισθενή μορφή παρουσία δοτών ηλεκτρονίων, όπως οργανική ύλη και ανόργανες ενώσεις σε αναγωγική μορφή, πολλών από των οποίων είναι σύνηθες να βρίσκονται στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα. Οι σημαντικότεροι παράγοντες για την αναγωγή σε τρισθενές χρώμιο είναι διαλυμένος Fe(II), μεταλλεύματα με Fe(II), σουλφίδια (θείο που έχει αναχθεί) και οργανική ύλη.

Μελέτη από τον Fendorf et al (2001) έδειξε ότι ο Fe(II) και τα διαλυμένα σουλφίδια είναι τα σημαντικότερα για την αναγωγή. Το εξασθενές χρώμιο μπορεί να αναχθεί είτε με βιολογικές, είτε με χημικές (αβιοτικές) διεργασίες. Συγκρίνοντας τα ποσοστά αναγωγής με Fe(II) και σουλφίδια, με αυτά τα ποσοστά βιολογικής αναγωγής, συμπεραίνεται ότι η αναγωγή με Fe(II) είναι περισσότερο από 100 φορές ταχύτερη από τη βιολογική. Η χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου γίνεται κυρίως όταν είναι παρόντες στο περιβάλλον σιδηρούχος σίδηρος και σουλφίδια, υπό αναερόβιες συνθήκες. Ενώ η αναγωγή από μικρόβια πραγματοποιείται τόσο από αερόβιες, όσο και από αναερόβιες συνθήκες.

Ο Fe(II) είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την αναγωγή του Cr(VI σε Cr(III) όπως έχει αποδειχθεί και από πειραματικές μελέτες. Ιόντα διαλυμένου Fe(II) σε υδατικό περιβάλλον μπορεί να παραχθούν από απορρίψεις ορισμένων βιομηχανικών αποβλήτων αλλά μπορεί να προκύψουν και από την αποσάθρωση ορυκτών που εμπεριέχουν Fe(II). Υπάρχουν πολυάριθμα ορυκτά σε γεωλογικούς σχηματισμούς που περιέχουν δισθενή σίδηρο που θα οδηγήσει στην αναγωγή. Αυτά τα ορυκτά περιλαμβάνουν πυριτικά άλατα, οξείδια ή σουλφίδια. Αναλυτικότερα, στην κατηγορία των πυριτικών είναι ολιβίνης, πυρόξενοι (αυγίτης και εδενβεργίτης), αμφίβολοι, μαρμαρυγίες (βιοτίτης, φλογοπίτης, γλαυκονίτης), χλωρίτες και άργιλος. Όσον αφορά τα οξείδια είναι μαγνητίτης, ιλμενίτης και αιματίτης, ενώ στα σουλφίδια είναι ο σιδηροπυρίτης όπου τόσο ο σίδηρος (II) όσο και τα σουλφίδια δραστηριοποιούνται για την αναγωγή εξασθενούς χρωμίου (Palmer & Puls, 1994).

Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου μέσω δισθενούς σιδήρου σε πυριτικά ορυκτά αναφέρθηκε από τους Rai και Earty το 1989 και περιγράφθηκε το 1994 από τους

Palmer και Puls ως μια αρκετά πολύπλοκη διαδικασία. Η παρουσία τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) αυξάνει το ρυθμό αναγωγής και ο Fe^{3+} ανάγεται στην επιφάνεια του ορυκτού. Ο σίδηρος στην κρυσταλλική δομή οξειδώνεται, K^+ απελευθερώνεται στο διάλυμα και στη συνέχεια το εξασθενές χρώμιο ανάγεται από το Fe^{2+}. Ο Fe^{3+} που προκύπτει από την αντίδραση αναγωγής προσροφάται έπειτα από την επιφάνεια του βιοτίτη, όπου ανάγεται πάλι σε Fe^{2+}.

Οι Palmer και Puls (1994) αναφέρουν ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου παρουσία οξειδίων του σιδήρου έχει παρατηρηθεί σε αρκετά πειράματα. Στην περίπτωση του αιματίτη, η αναγωγή γίνεται στο διάλυμα αφού διαλυθεί το FeO. Την αναγωγή Cr(VI) μέσω Fe(II) σε σιδηροπυρίτη ανέφερε πρώτος ο Lancy το 1966, ενώ το 1992 οι Blowes και Ptacek βρήκαν έπειτα από πειραματική διαδικασία ότι η αναγωγή εξασθενούς χρωμίου ήταν ταχύτερη απουσία ασβεστίου (Stanin & Pirnie, 2004).

Υπό ουδέτερες προς αλκαλικές συνθήκες, ο δισθενής σίδηρος ελέγχει την αναγωγή Cr(VI) σε φυσικά αναερόβια συστήματα, ενώ σε όξινο περιβάλλον, άλλα αναγωγικά είναι πιο αποτελεσματικά. Η συμμετοχή του Fe(II) στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, όπου Fe(II) (ως FeO) προέρχεται από αιματίτη ή βιοτίτη, μπορεί να εκφραστεί ως εξής (Richard & Bourg, 1991):

$$[3FeO] + 6H^+ + Cr(VI)\,(aq) \leftrightarrow Cr(III)\,(aq) + 3Fe(III)\,(aq) + 3H_2O \qquad (29)$$

Σε όξινα ύδατα, τα τελικά προϊόντα αυτής της αντίδρασης είναι Fe(III) και Cr(III), ενώ σε ουδέτερο προς αλκαλικό περιβάλλον $Cr(OH)_3$ είναι το τελικό προϊόν, λόγω της πολύ χαμηλής διαλυτότητας του $Fe(OH)_3$. Στα υπόγεια ύδατα το pH είναι πάνω από 4 και το Cr(III) καταβυθίζεται σε σταθερό διάλυμα με τη γενική σύνθεση $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$.

Η αναγωγή του Cr(VI) μέσω Fe(II) εξαρτάται και από τη μικροβιακή δραστηριότητα. Μια ποικίλη και ευρέως διαδεδομένη ομάδα βακτηρίων είναι σε θέση να συνδυάσουν την οξείδωση των οργανικών ενώσεων ή H_2 με την αναγωγή (υδρο) οξειδίων του σιδήρου. Όπως φαίνεται και στις ακόλουθες αντιδράσεις :

$$3C_3H_5O_3^- + 12Fe(OH)_3 \rightarrow 3C_2H_3O_2^- + 12Fe^{2+} + 3HCO_3^- + 8H_2O\ 21OH^- \qquad (30)$$

$$3Fe^{2+} + HCrO_4^- + 8H_2O \rightarrow 3Fe(OH)_3 + Cr(OH)_3 + 5H^+ \qquad (31)$$

Οι επιπτώσεις των αντιδράσεων είναι σημαντικές διότι ο τελικός κύριο αποδέκτης ηλεκτρονίων συνεχώς ανανεώνεται και ο Fe(II) που παράγεται στην πρώτη αντίδραση, κάνει κύκλο και εναλλάσσεται ως Fe(III) στη δεύτερη αντίδραση (31)

λειτουργώντας ως μέσο μεταφοράς ηλεκτρονίων (καταλυτικό ρόλο) μεταξύ βακτηρίων και χρωμίου.

Τα σουλφίδια μπορεί να αποτελέσουν σημαντικό παράγοντα για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Αν και τα περισσότερα σουλφίδια δεν είναι διαλυτά, μπορεί κάποια να βρίσκονται διαλυμένα στο περιβάλλον, είτε λόγω απόρριψης βιομηχανικών αποβλήτων, είτε λόγω αποσύνθεσης οργανικής ύλης, καθώς και αναγωγής θειικών. Από εργαστηριακές μελέτες έχει προκύψει ότι η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) είναι στην αρχή γρήγορη, μετά από κάποια λεπτά επιβραδύνει και ολοκληρώνεται έπειτα από μια μέρα (Stanin & Pirnie, 2004).

Τα HS^{--} μπορούν να ανάγουν το Cr(VI) σε Cr(III) (αντίδραση 32) σε ανοξικές συνθήκες και να ενισχύουν επιπλέον καταλυτικά την αναγωγική ικανότητα του Fe(II) (Lan et al, 2007).

$$2CrO_4^{2-} + 3HS^- + 7H^+ \leftrightarrow 2Cr(OH)_3(s) + 3S(s) + 2H_2O \qquad (32)$$

Η παρουσία του θείου είτε ως σουλφυδρύλιο (αντίδραση 32), είτε ως υδρόθειο (αντίδραση 33), ανάγει το Cr(VI) σε Cr(III). Βέλτιστη απόδοση στην κινητική της οξειδοαναγωγής αλλά και ποσοτική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, επιτυγχάνεται σε pH=6,6 (Deng et al, 2001).

$$2CrO_4^{2-} + 3H_2S^- + 4H^+ \leftrightarrow 2Cr(OH)_3(s) + 3S(s) + 2H_2O \qquad (33)$$

Η οργανική ύλη είναι ένα πολύ σημαντικό αναγωγικό στο έδαφος. Ένα μεγάλο μέρος της οργανικής ύλης (π.χ. ο οργανικός άνθρακας) παρουσιάζεται στο έδαφος ως χουμικά και φουλβικά οξέα, καθώς και εμφανίζεται ως απλά αμινοξέα. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από φουλβικά κασι χουμικά οξέα, έχει αποδειχθεί από πολλούς ερευνητές. Η αναγωγή ευνοείται από όξινες συνθήκες, ενώ το ποσοστό της αναγωγής μειώνεται με την αύξηση του pH, αυξάνει όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Από εργαστηριακές μελέτες έχει προκύψει ότι σε πολύ χαμηλό pH, ο χρόνος ημίσειας ζωής για την αναγωγή του Cr(VI) με χουμικά οξέα είναι περίπου 3 μέρες, ενώ αρκετές ημέρες απαιτούνται όταν οι τιμές pH κυμαίνονται μεταξύ 4 έως 7 (Stanin & Pirnie, 2004).

Ο χαλκός Cu(I) μπορεί επίσης να παίξει ρόλο στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), ιδίως μέσω της ατμόσφαιρας και σε επιφανειακά νερά με χαμηλό pH και χαμηλή ιοντική ισχύ. Η αναγωγή Cr(VI) με Cu(I) έχει παραχθεί σε εργαστήριο με πειράματα ραδιόλυσης σε αραιά διαλύματα παρουσία Cr(II).

Το H_2O_2 είναι άλλο ένα μέσο αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, αν και έχει περιγραφτεί και ως οξειδωτικό του τρισθενούς σε pH μεγαλύτερα από 7,5, σε pH χαμηλά δρα ως αναγωγικό όσο χαμηλότερο είναι το pH τόσο πιο δυνατό αναγωγικό είναι. Σε όξινα απόβλητα που διοχετεύονται σε γλυκά νερά, αλλά και μέσω υγρής ατμόσφαιρας, με pH που έχει εύρος τιμών από 1 έως 5, η αναγωγή του Cr(VI) μέσω H_2O_2, είναι θερμοδυναμικά εφικτή και χρησιμοποιηθεί και στις διαδικασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που χρειάζεται η αφαίρεση του εξασθενούς χρωμίου. Τέλος, η αναγωγή του Cr(VI) μέσω H_2O_2, περιλαμβάνει πρώτα μια προκαταρκτική μετατροπή του Cr(VI) σε Cr(III) και επακόλουθη καταβύθισή του (Stanin & Pirnie, 2004). Η αναγωγή του εξασθενούς από H_2O_2 φαίνεται στην ακόλουθη εξίσωση (Chakrabarti et al., 2009) :

$$Cr(VI) + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Cr(III) + H_2O + O_2 \qquad (34)$$

5.2 Αυτογενής παρουσία εξασθενούς χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον

Οι συγκεντρώσεις του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου, εξαρτώνται από ποικίλους παράγοντες όπως είναι η φύση των γεωλογικών σχηματισμών, η κοκκομετρική σύσταση, η χημική σύσταση των πετρωμάτων καθώς και οι λιθολογικές παραμορφώσεις. Το οξείδιο του Cr(III) αποτελεί μια από τις 10 πιο διαδεδομένες ουσίες στο φλοιό της γης. Στο γεωλογικό περιβάλλον αφθονεί σε πυριγενή πετρώματα (γάβροι, περιδοτίτες, δουνίτες και πυρόξενοι) και σε ηφαιστειακά (βασάλτες). Εντοπίζεται συνήθως σε υπερβασικά πυριγενή πετρώματα (π.χ. οφιόλιθοι) καθώς και στα μεταμορφωμένα ισοδύναμά τους (σερπεντίνης), όπως επίσης και σε διάφορους τύπους σχιστολίθων (Γιαννόπουλος, 2009). Οι συγκεντρώσεις που έχουν ανιχνευθεί σε υπερβασικά πετρώματα σχετίζονται με την έντονη παρουσία φωσφόρου. Όπου τα φωσφορικά οξοανιόντα ανταγωνίζονται τα χρωμικά στην προσρόφηση και σε περιόδους ξηρασίας τα χρωμικά εκροφώνται από τα πετρώματα και στο σύνολό τους είναι διαλυτοποιημένα στην υδατική φάση. Ενώ

σε περιόδους βροχοπτώσεων μειώνεται το δυναμικό οξειδοαναγωγής του εδάφους και παρουσία δισθενούς σιδήρου και οργανικής ύλης, το εξασθενές ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο. Το Cr(III) μέσα από υπερβασικά πετρώματα και σεπεντίνη μπορεί εύκολα να οξειδωθεί και να διαλυθεί από φυσικές διεργασίες με αποτέλεσμα την εμφάνιση εξασθενούς χρωμίου σε επικίνδυνα επίπεδα σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (Becqer et al., 2003).

Ο μπιρνεσσίτης είναι ένα ορυκτό πλούσιο σε τρισθενές και τετρασθενές μαγγάνιο, που συνήθως συνυπάρχει σε υπερβασικά πετρώματα και οδηγεί στη φυσική αύξηση του εξασθενούς χρωμίου. Αρχικά πραγματοποιείται διαλυτοποίηση του χρωμίτη, ακολουθεί μεταφορά και προσρόφηση ιόντων τρισθενούς χρωμίου κοντά στην επιφάνεια του μπιρνεσσίτη όπου λόγω ύπαρξης Mn (III)/(IV) οξειδώνεται σε εξασθενές χρώμιο. Τέτοια πετρώματα υπάρχουν στις περιοχές γύρω από τον Ειρηνικό αλλά και η λεκάνη της Μεσογείου (Oze et al., 2007). Το αλουμίνιο όμως μειώνει την οξείδωση του τρισθενούς από μπιρνεσσίτη, δηλαδή όταν αντιδρά Cr(III) με Al[(OH)] - MnO_2 η οξείδωση αναστέλλεται.

Ο μαγνητοπυρίτης, ως ορυκτό που αποτελείται από FeS ανάγει σχεδόν όλο το Cr(VI) σε Cr(III) το οποίο ιζηματοποιείται και καθιζάνει. Σε αλκαλικά pH, ο μαγνητίτης Fe(II) – ίζημα, προκαλεί αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, όμως ο παραγόμενος Fe(III) καθιζάνει ως γκαιτίτης ή και μαγκεμίτης, οι οποίοι στρωματοποιούνται στην επιφάνεια του μαγνητίτη και αναστέλλουν την αναγωγή του Cr(VI). Στα πετρώματα σμεκτίτη και καολινίτη, που είναι πλούσια σε ασβέστιο, η διαπνοή των μικροοργανισμών διαμορφώνει τοπικά δυναμικά οξειδοαναγωγής που επιτρέπουν ή όχι την παρουσία Cr(VI), ενώ σημαντική είναι η συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων για τη διάχυση του χρωμίου.

Στα εδάφη, οι φυσικές διεργασίες αναγωγής και οξείδωσης του χρωμίου είναι μεταξύ τους ανταγωνίσιμες και οφείλονται είτε στην παρουσία οργανικής ύλης (αναγωγή), είτε στην παρουσία MnO_2 (οξείδωση). Μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα φαίνεται να έχουν τα τυρφώδη εδάφη, ενώ μεγαλύτερη οξειδωτική τα αργιλικά και αμμώδη. Συνήθως επικρατεί αναγωγή συγκριτικά με την οξείδωση, διότι χουμικές ενώσεις υπάρχουν σε όλα τα εδάφη και επιπλέον τα περισσότερα είναι υδρογενή και επομένως διαθέτουν μικρή ικανότητα οξείδωσης και υψηλό αναγωγικό δυναμικό (Αναστόπουλος, 2009).

5.3 Εξασθενές χρώμιο σε υπόγειους υδροφορείς

Όπως έχει προαναφερθεί, στα φυσικά ύδατα κυριαρχεί το τρισθενές χρώμιο. Όμως, σε πολλές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει ανιχνευθεί εξασθενές χρώμιο σε υψηλά ποσοστά και σε ύδατα περιοχών που είναι μακριά από ανθρωπογενείς πηγές.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα χρωμίου σε υπόγεια ύδατα, προερχόμενο από φυσικές πηγές, είναι στην κοιλάδα Leon Guanajuato στο κεντρικό Μεξικό, όπου οι ερευνητές Camacho και Armienta το 2000, καταμέτρησαν στα υπόγεια ύδατα της περιοχής συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, της τάξεως 0,012 mg/l. Στη μελέτη που εκπόνησαν, προσπάθησαν να αξιολογήσουν το είδος των πετρωμάτων και τις γεωχημικές διαδικασίες που ευθύνονται για την παρουσία χρωμίου στο νερό. Η υπερβασική ενότητα της Sierra de Guanajuato και τα προϊόντα εξαλλοίωσής τους έχουν χαρακτηριστεί ως έχοντες τη μεγαλύτερη δυνατότητα ρύπανσης των υπογείων υδάτων σε χρώμιο, ανατολικά της κοιλάδας Leon. Τα πρόσφατα και παλαιοτέρα τεκτονικά φαινόμενα και υδροθερμικά προκάλεσαν την αλλοίωση χρωμιτών ενισχύοντας τη δυνατότητα απελευθέρωσης του χρωμίου. Εξετάζοντας τα ύδατα από κάθε πέτρωμα που διαπερνούσαν, οι υψηλότερες μετρήσεις χρωμίου ήταν στους σερπεντινίτες. Με την αποσάθρωση μπορούσαν να κυκλοφορήσουν στο νερό σημαντικά ποσά χρωμίου, μαγνησίου και σιδήρου από σερπεντινιωμένη υπερβασική ενότητα.

Υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου φυσικής προέλευσης έχουν ανιχνευθεί και νοτιοανατολικά της Βραζιλίας, στην Urânia του São Paulo. Από το 1977 ήταν γνωστό ότι υπήρχαν αυξημένες συγκεντρώσεις, ενώ το 2009 ο Bertolo και οι συνεργάτες τους μελέτησαν την περιοχή, όπου καταμέτρησαν στον υδροφόρο ορίζοντα μεγάλες ποσότητες χρωμίου. Σημαντικές συγκεντρώσεις Cr ανιχνεύθηκαν σε ψαμμίτες της περιοχής μελέτης (221 ppm) και στους πυρόξενους (6000ppm), ενώ δε βρέθηκαν άλλες πηγές ρύπανσης. Στη βάση του υδροφόρου ορίζοντα η υψηλότερη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που μετρήθηκε ήταν 0,12 mg/L όπου ήταν αυξημένες οι τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής (472,5 mV) και το pH 8,6. Άρα συμπέραναν ότι μάλλον έγινε αποσάθρωση του πυρόξενου (αυγίτη) και ακολούθησε οξείδωση του Cr(III) από οξείδια μαγγανίου σε αλκαλικό περιβάλλον. Επιπλέον, δεν υπήρχε καμία ένδειξη ότι η ρύπανση ήταν ανθρωπογενούς προέλευσης, κάτι που ενίσχυε το γεγονός ότι στα δείγματα που συλλέχτηκαν από ρηχά πηγάδια δεν ανιχνεύθηκε χρώμιο ενισχύοντας την άποψη ότι είναι φυσικής προέλευσης (Bertolo et al., 2009).

Άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα υψηλής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου φυσικής προέλευσης σε υπόγειο υδροφορέα ήταν στην Ινδία. Όπου οι Godgul και Sahu παρατήρησαν πως στη χρωμιώδη ζώνη της Orissa στη Sukinda της Ινδίας το pH των υδάτων έγινε αλκαλικό. Αυτό το γεγονός οφείλεται στην απελευθέρωση ιόντων μαγγανίου κατά τη διάρκεια δευτερογενούς αλλοίωσης υπερβασικών πετρωμάτων (περιδοτίτες) σε σερπεντινίτες με αποτέλεσμα την παραγωγή εξασθενούς χρωμίου. Συγκεκριμένα, ανιχνεύθηκε σε ρυάκια συγκέντρωση Cr(VI) 58 με 64 μg/l, σε πηγάδια από μη ανιχνεύσιμο έως 17 μg/l και σε λατομείο από μη ανιχνεύσιμο έως 1791 μg/l. Επιπλέον, στα δείγματα ανιχνεύθηκε υψηλή συγκέντρωση ολικού μαγγανίου 7230 ως 1540720 ppb και χαμηλές συγκεντρώσεις ολικού σιδήρου, από μη ανιχνεύσιμο έως 12950 μg/l (Motzer & Todd Engineers,2004).

Στην κοιλάδα Paradise, βόρεια του Φοίνιξ της Αριζόνα συλλέχτηκαν δείγματα στα υπόγεια ύδατα, όπου μετρήθηκαν συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου από 100 έως 200 μg/l, με pH περίπου 9. Ο Robertson (1976), ισχυριζόταν ότι η υδρόλυση των αστρίων και κοινών υπερβασικών ορυκτών, όπως αυγίτης και βιοτίτης, που υπήρχαν σε αλλουβιακές προσχώσεις προκάλεσε αλκαλικές συνθήκες, σε συνδυασμό με μεταλλεύματα καλσίτη. Επιπλέον, η απουσία δισθενούς σιδήρου, οργανικής ύλης και αναγωγικώς μέσων συντέλεσε στη διατήρηση του αλκαλικού χαρακτήρα και τη μετατροπή του τρισθενούς σε εξασθενές.

Από μελέτες που πραγματοποίησε η Γεωλογική Υπηρεσία των Ηνωμένων Πολιτειών (USGS) βρέθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) σε υπόγεια ύδατα δυτικά της ερήμου Mojave της Καλιφόρνιας. Σε ύδατα από πηγάδια που κατέληγαν σε αλλούβια αποθέματα μετρήθηκε ολικό χρώμιο από 0,8 μg/l (όριο ανίχνευσης) έως 60 μg/l, όπου σχεδόν όλο το χρώμιο ήταν εξασθενές και ήταν αποτέλεσμα της αποσάθρωσης βασικών, γρανιτικών, ηφαιστειακών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων, επομένως φυσικής προέλευσης (Motzer & Todd Engineers,2004).

Το 2001 στην περιοχή Aromas Red Sands στην Καλιφόρνια ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου σε υπόγεια ύδατα, από 6 ppb έως 38 ppb. Το 2002 πραγματοποιήθηκαν μελέτες ώστε να προσδιοριστεί αν η προέλευση ήταν ανθρωπογενής ή φυσική. Αποδείχθηκε ότι ο σχηματισμός των Aromas Red Sands περιείχε ορυκτά που έχουν χρώμιο και ότι οι περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούσαν ευνοούσαν τη μετατροπή του τρισθενές χρωμίου σε εξασθενές, λόγω του υψηλού pH, της υψηλής συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου και της παρουσίας ιζημάτων πλούσιων σε χαλαζία και φτωχών σε οξείδια δισθενή σιδήρου και

αλουμινίου. Επιπλέον δεν εντοπίστηκε στις περιοχές που περιβάλλουν τα δίκτυα υδροδότησης καμιά ανθρωπογενής πηγή Cr(VI) (Motzer & Todd Engineers,2004).

Τέλος, υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου έχουν ανιχνευθεί στα υπόγεια ύδατα της Ιταλικής επαρχίας La Spezia (μεταξύ 5 ως 73 μg/l) όπου κυριαρχούν οφιολιθικά πετρώματα και στη Νέα Καληδονία που επικρατούν υπερβασικά πετρώματα και ορυκτά που στην επιφάνειά τους έχουν φωσφορικό άλας.

5.4 Χρώμιο στον Ελλαδικό Χώρο

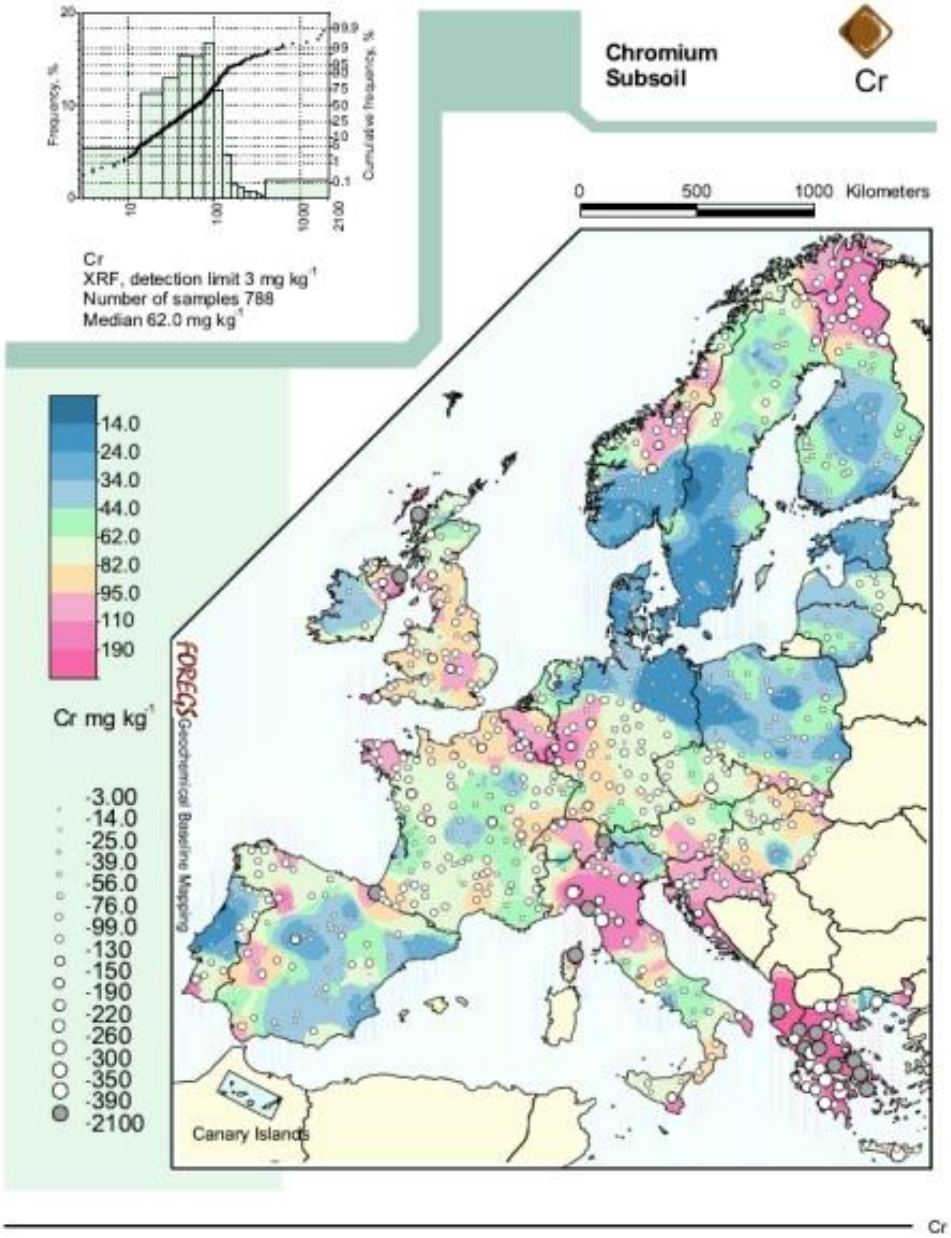
Το φαινόμενο ρύπανσης υπόγειων υδροφορέων από εξασθενές χρώμιο έχει απασχολήσει διεθνώς την επιστημονική κοινότητα και έχει υπάρξει αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών σε όλο τον κόσμο. Στην Ελλάδα αντίστοιχα, τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον των επιστημόνων έχει στραφεί σε ορισμένες περιοχές της χώρας και κυρίως στη Θήβα, όπου έχουν ανιχνευθεί υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου

Στην ευρύτερη λεκάνη του Ασωπού ποταμού δραστηριοποιούνται πολλές βιομηχανίες και βιοτεχνικές μονάδες, καθώς φιλοξενείται η βιομηχανική ζώνη της Αθήνας. Έτσι τα τελευταία χρόνια παρατηρείται συνεχής ρύπανση του ποταμού και των υπόγειων υδάτων της περιοχής με ιόντα χρωμίου, μολύβδου και αυξημένη συγκέντρωση νιτρικών. Αξίζει να αναφερθεί ότι ο ρόλος του Ασωπού ποταμού είναι καθοριστικός στην αναπλήρωση των υπόγειων υδροφόρων σχηματισμών της περιοχής, που αποτελούν πηγή αρδευτικού και πόσιμου νερού, επομένως είναι πολύ σημαντική η ποιότητα των νερών του.

Η Βοιωτία αποτελεί περιοχή με ιδιαίτερη γεωλογία, καθώς δε θεωρείται ανεξάρτητη ζώνη, αλλά ενότητα σχηματισμών. Αναλυτικότερα, το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής αποτελείται από οφιολιθικά πετρώματα (σερπεντινίτες), ηλικίας Αν. Ιουρασικό-Κ.Κρητιδικό, στα οποία υπέρκεινται Ανω-Κρητιδικοί ασβεστόλιθοι, ενώ Fe-Ni-ούχα μεταλλοφορία παρεμβάλλεται μεταξύ των οφιολιθικών πετρωμάτων και της εκπλυσιγενούς Ανω-Κρητιδικής ακολουθίας. Από τους υδροφόρους ορίζοντες της περιοχής, δύο είναι οι κυριότεροι, ο ανώτερος κοκκώδης εντός Νεογενών και Πλειστοκαινικών αποθέσεων και ο βαθύτερος καρστικός εντός ανθρακικών σχηματισμών των Τριαδικο-Ιουρασικών ασβεστόλιθων (Γιαννουλόπουλος, 2008).

Πηγές ρύπανσης μπορεί να είναι είτε ανθρωπογενείς, σημειακές από βιομηχανικά απόβλητα και διάχυτες από απορροή των όμβριων υδάτων στις καλλιεργούμενες εκτάσεις, είτε όμως και φυσικές (ΤΕΕ, 2007). Επομένως, εκτός από την ανθρωπογενή ρύπανση, που απελευθερώνει κυρίως εξασθενές χρώμιο, παρατηρείται και γηγενής ρύπανση σύμφωνα με την οποία, το χρώμιο μπορεί να απελευθερωθεί στο νερό και στο έδαφος είτε ως εξασθενές είτε ως τρισθενές. Στα εδάφη και τα πετρώματα της περιοχής οι φυσικές πηγές Cr εντοπίζονται σε διάφορα οφιολιθικά πετρώματα που παρεμβάλλονται συνήθως μεταξύ των Κρητιδικών ασβεστόλιθων και των υποκείμενων οφιολιθικών μαζών ή των Τριαδικο-Ιουρασικών ασβεστόλιθων. Η ρύπανση προέρχεται κυρίως από την αποσάθρωση των οφιολιθικών πετρωμάτων (Γιαννουλόπουλος, 2008).

Η Ελλάδα είναι μια χώρα με σημαντικές εμφανίσεις υπερβασικών πετρωμάτων και στο Γεωχημικό Άτλαντα της Ευρώπης που ακολουθεί, παρουσιάζονται υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου σε εδάφη όλης της χώρας.



Εικόνα 6. Γεωχημικός Άτλας Ευρώπης όπου απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις χρωμίου στην Ευρώπη και τα σημεία δειγματοληψίας (πηγή: http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/).

Υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου γηγενούς προελεύσεως έχουν αναφερθεί στο Μεξικό, Νέα Καληδονία του Καναδά, Πολιτεία Καλιφόρνια των ΗΠΑ, Ιταλία, Κύπρο και Ζιμπάμπουε.

6. Νομοθεσία

6.1 Νομοθεσία σχετικά με την προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση

Η Οδηγία 2006/118/ΕΚ εξετάζει με ολιστικό τρόπο το ζήτημα της προστασίας και διαχείρισης των υπόγειων υδάτων, λειτουργώντας συμπληρωματικά με την Οδηγία 2000/60/ΕΚ. Διευκρινίζεται ότι για την έκδοση της παρούσας Οδηγίας, λήφθηκαν προηγουμένως υπόψη από το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο μια πλειάδα παραγόντων, σημαντικότεροι εκ των οποίων είναι οι κάτωθι:

Τα υπόγεια ύδατα αποτελούν πολύτιμο φυσικό πόρο, και ως τέτοιος πόρος θα πρέπει να προστατεύεται από την υποβάθμιση και από τη χημική ρύπανση. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα οικοσυστήματα που εξαρτώνται από τα υπόγεια ύδατα καθώς και για τη χρήση των υπογείων υδάτων για παροχή νερού για ανθρώπινη κατανάλωση.

Τα υπόγεια ύδατα αποτελούν το μεγαλύτερο και το πιο ευαίσθητο σύστημα γλυκών υδάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση αλλά και κύρια πηγή εφοδιασμού του κοινού με πόσιμο ύδωρ σε πολλές περιοχές. Τα συστήματα υπογείων υδάτων που χρησιμοποιούνται για την άντληση πόσιμου νερού, ή προορίζονται για μια τέτοια χρήση μελλοντικά, πρέπει να προστατεύονται κατά τρόπον ώστε η υποβάθμιση της ποιότητας αυτών των υδάτινων συστημάτων να αποφεύγεται προκειμένου να μειώνεται το απαιτούμενο επίπεδο επεξεργασίας καθαρισμού για την παραγωγή πόσιμου νερού, σύμφωνα με το άρθρο 7, παράγραφοι 2 και 3, της οδηγίας 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 23ης Οκτωβρίου 2000, σχετικά με τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων. Για την προστασία του περιβάλλοντος ως συνόλου και της ανθρώπινης υγείας ειδικότερα, οι επιζήμιες συγκεντρώσεις επιβλαβών ρύπων στα υπόγεια ύδατα πρέπει να αποτρέπονται, να προλαμβάνονται ή να μειώνονται.

Η οδηγία 2000/60/ΕΚ περιέχει γενικές διατάξεις για την προστασία και τη διατήρηση των υπόγειων υδάτων. Σύμφωνα με το άρθρο 17 της εν λόγω οδηγίας, θα πρέπει να θεσπισθούν μέτρα πρόληψης και ελέγχου της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων, συμπεριλαμβανομένων κριτηρίων για την αξιολόγηση της καλής χημικής κατάστασης των υπόγειων υδάτων, τον προσδιορισμό σημαντικών και διατηρούμενων ανοδικών τάσεων, και τέλος τον καθορισμό σημείων εκκίνησης για την αναστροφή των τάσεων.

Λαμβανομένης υπόψη της ανάγκης να επιτευχθούν αξιόπιστα επίπεδα προστασίας των υπόγειων υδάτων, θα πρέπει να καθορισθούν ποιοτικά πρότυπα και ανώτερες αποδεκτές τιμές και να αναπτυχθούν μεθοδολογίες με βάση μια κοινή προσέγγιση,

Για τους σκοπούς της αξιολόγησης της χημικής κατάστασης ενός συστήματος υπόγειων υδάτων ή μιας ομάδας συστημάτων υπόγειων υδάτων σύμφωνα με το σημείο 2.3 του Παραρτήματος V της οδηγίας 2000/60/ΕΚ, τα κράτη μέλη χρησιμοποιούν τα ακόλουθα κριτήρια:

α) ποιοτικά πρότυπα υπόγειων υδάτων,

β) ανώτερες αποδεκτές τιμές που ορίζονται από τα κράτη μέλη για τους ρύπους, τις ομάδες ρύπων και τους δείκτες ρύπανσης οι οποίοι, εντός του εδάφους κράτους μέλους, έχει διαπιστωθεί ότι συμβάλλουν στο χαρακτηρισμό των συστημάτων ή ομάδων συστημάτων υπόγειων υδάτων ως απειλουμένων, λαμβάνοντας υπόψη τουλάχιστον τον κατάλογο του Μέρους Β, του Παραρτήματος Ι (Οδηγία 2006/118/ΕΚ).

Αρχικός χαρακτηρισμός

Με βάση την Οδηγία 2000/60/ΕΚ τα κράτη μέλη προβαίνουν σε αρχικό χαρακτηρισμό όλων των συστημάτων υπόγειων υδάτων προκειμένου να αξιολογηθούν οι χρήσεις τους και οι κίνδυνοι που διατρέχουν να μην πληρούν τους στόχους για κάθε σύστημα υπόγειων υδάτων σύμφωνα με το άρθρο 4. Για τον αρχικό αυτό χαρακτηρισμό, τα κράτη μέλη μπορούν να συνενώνουν διάφορα συστήματα υπόγειων υδάτων. Κατά την ανάλυση αυτή, είναι δυνατόν να χρησιμοποιούνται υφιστάμενα στοιχεία υδρολογίας, γεωλογίας, εδαφολογίας, χρήσεων γης, απορροών, υδροληψιών κ.λπ., προκειμένου να προσδιορίζονται:

— η θέση και τα όρια του ή των συστημάτων υπόγειων υδάτων,

— οι πιέσεις τις οποίες αναμένεται να υποστούν το ή τα συστήματα υπόγειων υδάτων, δηλαδή μεταξύ άλλων:

— διάχυτες πηγές ρύπανσης,

— σημειακές πηγές ρύπανσης,

— υδροληψία,

— τεχνητή ανατροφοδότηση,

— ο γενικός χαρακτήρας των υπερκείμενων στρωμάτων στην υδρολογική λεκάνη από την οποία τροφοδοτείται το σύστημα υπόγειων υδάτων,

— τα συστήματα υπόγειων υδάτων για τα οποία υπάρχουν άμεσα εξαρτημένα οικοσυστήματα επιφανειακών υδάτων ή χερσαία οικοσυστήματα.

Περαιτέρω χαρακτηρισμός

Έπειτα από τον αρχικό αυτό χαρακτηρισμό, τα κράτη μέλη προβαίνουν σε περαιτέρω χαρακτηρισμό των συστημάτων ή των ομάδων συστημάτων υπόγειων υδάτων τα οποία έχουν θεωρηθεί ότι απειλούνται προκειμένου να επιτευχθεί ακριβέστερη αξιολόγηση της σοβαρότητας του κινδύνου και να προσδιοριστούν τα τυχόν μέτρα που θα απαιτηθούν δυνάμει του άρθρου 11. Συνεπώς, ο χαρακτηρισμός αυτός περιλαμβάνει σχετικές πληροφορίες για τις επιπτώσεις των ανθρώπινων δραστηριοτήτων και, κατά περίπτωση, πληροφορίες για:

- τα γεωλογικά χαρακτηριστικά του συστήματος υπόγειων υδάτων, συμπεριλαμβανομένων της έκτασης και του τύπου των γεωλογικών ενοτήτων,
- τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά του συστήματος υπόγειων υδάτων, συμπεριλαμβανομένων της υδροαγωγιμότητας, του πορώδους και της στεγανότητας,
- τα χαρακτηριστικά των επιφανειακών εναποθέσεων και εδαφών στην υδρολογική λεκάνη από την οποία τροφοδοτείται το σύστημα υπόγειων υδάτων, συμπεριλαμβανομένων του πάχους, του πορώδους, της υδροαγωγιμότητας και των απορροφητικών ιδιοτήτων των εναποθεμάτων και εδαφών,
- τα χαρακτηριστικά διαστρωμάτωσης του ύδατος εντός του συστήματος υπόγειων υδάτων,
- απογραφή των συνδεόμενων επιφανειακών συστημάτων, συμπεριλαμβανομένων των χερσαίων οικοσυστημάτων και των συστημάτων επιφανειακών υδάτων, με τα οποία συνδέεται δυναμικά το σύστημα υπόγειων υδάτων,
- εκτιμήσεις των κατευθύνσεων και των ρυθμών ανταλλαγής υδάτων μεταξύ του συστήματος υπόγειων υδάτων και των συνδεόμενων επιφανειακών συστημάτων και
- επαρκή στοιχεία για τον υπολογισμό του μακροπρόθεσμου μέσου ετήσιου ρυθμού συνολικής ανατροφοδότησης,
- το χαρακτηρισμό της χημικής σύνθεσης των υπόγειων υδάτων, συμπεριλαμβανομένου του καθορισμού των συμβολών από ανθρώπινη δραστηριότητα. Όταν καθορίζουν φυσικά βασικά επίπεδα για τα συστήματα αυτά υπόγειων υδάτων, τα κράτη μέλη μπορούν να χρησιμοποιούν τυπολογίες χαρακτηρισμού υπόγειων υδάτων.

Επισκόπηση των επιπτώσεων της ρύπανσης στην ποιότητα των υπόγειων υδάτων

Τα κράτη μέλη προσδιορίζουν επίσης τα συστήματα υπόγειων υδάτων για τα οποία καθορίζονται λιγότερο αυστηροί στόχοι δυνάμει του άρθρου 4 παράγραφος 5 όταν, λόγω των επιπτώσεων της ανθρώπινης δραστηριότητας που ορίζεται στο άρθρο 5 παράγραφος 1, το σύστημα υπόγειων υδάτων είναι τόσο ρυπασμένο ώστε να είναι ανέφικτο ή δυσανάλογα δαπανηρό να επιτευχθεί καλή χημική κατάσταση υπόγειων υδάτων.

6.2 Η Οδηγία 98/83/ΕΚ "Σχετικά με την Ποιότητα του Νερού Ανθρώπινης Κατανάλωσης"

Η Οδηγία αυτή έχει ως βασικό της στόχο την προστασία της ανθρώπινης υγείας από τις δυσμενείς επιπτώσεις, που οφείλονται στη μόλυνση του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, μέσω της διασφάλισης ότι είναι υγιεινό και καθαρό. Θα πρέπει να ειπωθεί ότι η παρούσα Οδηγία εκδόθηκε, αφού προηγουμένως το Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης έλαβε υπόψη του τα εξής:

- Είναι απαραίτητη η θέσπιση κοινοτικών προδιαγραφών, όσον αφορά τις βασικές ποιοτικές παραμέτρους σε θέματα υγείας, για το νερό που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση, προκειμένου έτσι να καθοριστούν οι ελάχιστοι ποιοτικοί περιβαλλοντικοί στόχοι, ώστε να προωθηθεί η αειφορική χρήση του νερού.
- Δεδομένου ότι το νερό που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση παρουσιάζει αυξημένη σημασία για την ανθρώπινη υγεία, επιβάλλεται να θεσπισθούν σε κοινοτικό επίπεδο οι βασικές ποιοτικές προδιαγραφές, με τις οποίες θα πρέπει να συμμορφώνεται η συγκεκριμένη κατηγορία νερού.
- Προκειμένου να τηρηθούν οι ποιοτικές προδιαγραφές για το πόσιμο νερό από τις επιχειρήσεις ύδρευσης, θα πρέπει να διασφαλιστεί με κατάλληλα μέτρα προστασίας η καθαρότητα των επιφανειακών και των υπόγειων υδάτων.

Όπως και η Οδηγία 80/778/ΕΟΚ, έτσι και η συγκεκριμένη, αφορά το πόσιμο νερό, ανεξάρτητα από το αν έχει υποστεί ή όχι επεξεργασία, ενώ εξαιρούνται από το πεδίο εφαρμογής της Οδηγίας τα φυσικά μεταλλικά νερά και τα φαρμακευτικά ιδιοκατασκευάσματα. Το νερό που χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες τροφίμων εμπίπτει επίσης στην Οδηγία αυτή. Επιπλέον, στη νέα οδηγία περιλαμβάνεται το πόσιμο νερό, ανεξάρτητα από το αν προέρχεται από δίκτυο διανομής, από βυτίο,

φυάλες ή δοχεία, ενώ το νερό που έχει υποστεί κατεργασία αποσκλήρυνσης δεν αντιμετωπίζεται πλέον ως χωριστή κατηγορία.

Λαμβάνοντας υπόψη την αμφιλεγόμενη έννοια δύο παράλληλων ορίων (ενδεικτικών και επιτακτικών), η εν λόγω Οδηγία περιορίζεται σε μία μόνο τιμή, την παραμετρική. Πέραν αυτού, στο παράρτημα Ι της Οδηγίας οι παράμετροι κατατάσσονται σε τρεις επιμέρους κατηγορίες, ήτοι τις μικροβιολογικές, τις χημικές και τις ενδεικτικές. Σημειώνεται ότι οι παραμετρικές τιμές των μικροβιολογικών και χημικών παραμέτρων έχουν επιτακτικό χαρακτήρα, υπό την έννοια ότι οι τιμές αυτές αποτελούν και τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις και για το λόγο αυτό δε θα πρέπει να παραβιάζονται. Σε ό,τι αφορά τις ενδεικτικές παραμέτρους, οι τιμές καθορίζονται μόνο για λόγους παρακολούθησης, ενώ τα Κράτη-Μέλη εξετάζουν κατά πόσο η μη τήρηση αυτών των τιμών δημιουργεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

6.2.1 Πόσιμο νερό

Το νερό είναι από τους σπουδαιότερους παράγοντες για την ανάπτυξη και διατήρηση της ζωής στον πλανήτη μας. Είναι ανανεώσιμος φυσικός πόρος και η βιώσιμη διαχείριση του συμβάλλει στην αειφορία του Περιβάλλοντος και την Προαγωγή της Υγείας. Αποτελεί το 60% περίπου της μάζας του σώματος και είναι βασικός παράγοντας της κυκλοφορίας και της ηλεκτρολυτικής ισορροπίας του οργανισμού μας. Ποσοστό περίπου 0.5% από την ολική ποσότητα του νερού στη φύση (υπογείου και επιφανειακού) προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση. Το πόσιμο νερό αποτελεί το υπ' αριθμόν ένα είδος διατροφής και είναι υψίστης σημασίας για την ικανοποίηση των κοινωνικών αναγκών του ανθρώπου.

Το νερό το προοριζόμενο για ανθρώπινη κατανάλωση πρέπει να είναι από κάθε άποψη αβλαβές για την υγεία του ανθρώπου, οργανοληπτικά άμεμπτο και απολύτως καθαρό, απαλλαγμένο από οποιεσδήποτε ουσίες σε αριθμούς και συγκεντρώσεις που να αποτελούν ενδεχόμενο κίνδυνο για τη δημόσια υγεία. Η προστασία του πόσιμου νερού αποτελεί στόχο εθνικής και κοινοτικής πολιτικής που υπόκειται σε συμφωνίες υποχρεωτικού χαρακτήρα με σκοπό τη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του, ώστε να διασφαλίζεται η προστασία της δημόσιας υγείας. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης θα πρέπει να κυμαίνονται μεταξύ ορισμένων αποδεκτών ορίων, που αποτελούν και τα πρότυπα ποιότητας του νερού και τα οποία θεσπίζονται νομοθετικά.

Τα πρότυπα αυτά έχουν καθορισθεί από την Κοινοτική Οδηγία 98/83 Ε.Κ. και αναφέρονται στην Κοινή Υπουργική Απόφαση Υ2/2600/2001(ΦΕΚ 892/11.7.2001). Η Οδηγία αυτή υιοθετήθηκε για την αναπροσαρμογή της οδηγίας 80/778/ΕΟΚ (Υ.Δ. Α5/288/86, ΦΕΚ 53/Β/20-2-1986) που ίσχυε μέχρι τις 25/12/03 στην επιστημονική και τεχνολογική πρόοδο με βάση την εμπειρία που αποκτήθηκε με την εφαρμογή της και με στόχο να καταστεί εφικτή η τήρηση των απαραιτήτων βασικών ποιοτικών και υγειονομικών παραμέτρων. Σύμφωνα με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001 ως «πόσιμο» νερό νοείται το νερό που χρησιμοποιείται για ανθρώπινη κατανάλωση, είτε στη φυσική του κατάσταση, είτε μετά από επεξεργασία, ανεξάρτητα από την προέλευση του και από το εάν παρέχεται από δίκτυο διανομής, από βυτίο ή συσκευασμένο σε φιάλες ή δοχεία και περιλαμβάνει:

- Το νερό που διατίθεται για ανθρώπινη κατανάλωση (πόση, μαγείρεμα, προπαρασκευή τροφής ή άλλες οικιακές χρήσεις).
- Το νερό που χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες τροφίμων και ποτών για την παρασκευή, επεξεργασία, συντήρηση ή εμπορία προϊόντων ή ουσιών που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση.
- Το νερό που επηρεάζει τον τελικό βαθμό υγιεινής των τροφίμων και ποτών.
- «τα οικιακά συστήματα διανομής»: οι σωληνώσεις, τα εξαρτήματα και οι συσκευές που έχουν εγκατασταθεί μεταξύ των κρουνών που συνήθως χρησιμοποιούνται για παροχή νερού ανθρώπινης κατανάλωσης και του δικτύου διανομής, αλλά μόνον εφόσον αυτά δεν υπάγονται στην ευθύνη του φορέα ύδρευσης, από την ιδιότητά του αυτή (http://library.tee.gr/)[11].

6.3 Θεσμοθετημένα όρια –Χρώμιο

Τα φυσιολογικά επίπεδα του χρωμίου σε μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1-10 μg/l, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται μεταξύ 0,4-8 μg/l. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις <0,1 μg/m^3. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε Cr κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-60 mg/kg). Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν

[11] http://library.tee.gr/digital/m2077/m2077_georgiou.pdf, Σεπτέμβριος 2011.

έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το Cr είναι για αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο (Inchem, 1988).

Σε περίπτωση διάθεσης από βιομηχανίες ανεπεξέργαστων αποβλήτων που περιέχουν Cr(VI) σε υδάτινους αποδέκτες, τα επίπεδά του στα ύδατα του αποδέκτη και στα υπόγεια ύδατα μπορεί να φτάσουν μερικές δεκάδες μg/l. Όπως στην πόλη Hinkley των ΗΠΑ (υπόθεση Erin Brockovitch) όπου υπήρχε μέτρηση σε σημείο ελέγχου υπόγειων υδάτων που έδειξε μέχρι και 580 μg/l.

Σύμφωνα με την Ελληνική νομοθεσία (ΚΥΑ Υ2/2600/2001-ΦΕΚ-892Β'/11-7-01) σε συμμόρφωση προς την Οδηγία 98/83/ΕΚ) τα ανώτερα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι 50 ppb. Στις ΗΠΑ, η EPA έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο και υπόγειο νερό τα 100 ppb θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου (US.EPA).

Στην Ελλάδα, με την ΚΥΑ 4859/726 ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη: λίμνη, ποτάμι, παράκτια ύδατα) από 0,6 έως 3 mg/L. Ενώ, με την ΚΥΑ 20488 ΦΕΚ 749/31-05-2010 θεσμοθετήθηκε ανώτατο όριο για το εξασθενές χρώμιο στα επιφανειακά νερά του Ασωπού ποταμού 3 μg/l. Οι εκπομπές ρύπων των βιομηχανιών στην Ελλάδα (φυσικά και του εξασθενούς χρωμίου) μπορούν να καθορισθούν από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις, κατά περίπτωση να κυμαίνονται για το Cr(VI) από 0,3 έως 1 mg/L στα υγρά απόβλητα. Όριο για το έδαφος δεν έχει θεσπιστεί ακόμα.

Η έκθεση σε Cr(VI) από τον αέρα στον εργασιακό χώρο είναι πιο σημαντική και επικίνδυνη. Ο OSHA (Occupational Safety and Health Administration) και NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health") των ΗΠΑ έχουν θεσπίσει επιτρεπτά όρια έκθεσης (Permissible Exposure Limits, PELs) και προτεινόμενα όρια έκθεσης (Recommended Exposure Limits, RELs) για τους εργασιακούς χώρους. Το νέο PEL για το Cr(VI) στον αέρα εργασιακού χώρου όπου εκτελούνται συγκολλήσεις μετάλλων (welding) κατά τη διάρκεια 8ώρου (για εβδομάδα 40ωρου) είναι 5 μg/m^3, ενώ υπάρχουν δεκάδες ρυθμίσεις κατά περίπτωση (OSHA). Το PEL για διάφορες καρκινογόνες ενώσεις του Cr(VI) στον αέρα εργασιακού χώρου είναι ακόμα μικρότερο, μόλις 1 μg/m^3 (NIOSH, environmental health perspectives, 2000).

Παράλληλα, για τον περιορισμό της χρήσης του χρωμίου από τις βιομηχανίες, η Ευρωπαϊκή Ένωση, ενέκρινε τον Ιανουάριο του 2003 την Οδηγία 2002/95/EC, που θέτει περιορισμούς στη βιομηχανική χρήση κάποιων εξαιρετικά επικίνδυνων χημικών,

συμπεριλαμβανομένου και του εξασθενούς χρωμίου. Η Οδηγία αυτή αναφέρεται ως Οδηγία Περιορισμού Επικινδύνων Ουσιών (Restriction of Hazardous Substances Directive, RoHS) με την οποία ήταν αναγκασμένα όλα τα κράτη μέλη να εναρμονίσουν τους εσωτερικούς τους νόμους με αυτήν. Η Οδηγία έθετε περιορισμούς ως προς τη βιομηχανική χρήση έξι επικίνδυνων χημικών (μόλυβδος, κάδμιο, υδράργυρος, εξασθενές χρώμιο, πολυβρωμιωμένα διφαινύλια και πολυβρωμιωμένες διφαινυλαιθέρες). Η μοναδική εξαίρεση που αναφέρεται στο Παράρτημα της Οδηγίας, αφορά στη χρήση του Cr(VI) ως αντιδιαβρωτικό του ανθρακούχου χάλυβα των συστημάτων ψύξης που λειτουργούν με απορρόφηση θερμότητας (βιομηχανικά ψυγεία με συμπιεστές που λειτουργούν με θερμική και όχι ηλεκτρική ενέργεια) (Οδηγία 2002/95/ΕΚ, 2003). Μετά την εφαρμογή της Οδηγίας η βιομηχανία στράφηκε σε εναλλακτικές επιστρώσεις όπως αυτές με Zn, Ni, Cr(III), οι οποίες δεν είναι τόσο αποτελεσματικές αλλά είναι λιγότερο επιβλαβείς για το περιβάλλον .

Τέλος, σύμφωνα με την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (Π.Ο.Υ.), απαγορεύεται αυστηρά για αρδευτικούς σκοπούς, η χρήση νερού εφόσον σε αυτό έχει εντοπιστεί χρώμιο σε συγκέντρωση μεγαλύτερη των 1 mg/l. Επίσης, στο νερό που καταναλώνεται από τα οικόσιτα ζώα η συγκέντρωση του χρωμίου, δε θα πρέπει να υπερβαίνει την ίδια τιμή.

Η Καλιφόρνια, περιοχή που η Ελλάδα χρησιμοποιεί συχνά ως πρότυπο μεθοδολογίας, για να αντιμετωπίσει την πληγή της ρύπανσης του πόσιμου νερού, έχει ξεκινήσει νομική διαδικασία ώστε για πρώτη φορά να μπει όριο στο εξασθενές χρώμιο. Θεσπίζεται λοιπόν «Δημόσιος Στόχος Υγείας» που είναι ίσος με τα 0,02 μικρογραμμάρια ανά λίτρο, αποδεχόμενη μόνο μια καρκινογένεση ανά 1000000 κατοίκους. Ενώ ήδη ίσχυε για την Καλιφόρνια το όριο 0,2 ppb και η Ιταλία έχει καθιερώσει το επιτρεπτό όριο του Cr(VI) στο πόσιμο νερό στο εύρος < 2 και 5 ppb.

7. Επιπτώσεις χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία

7.1 Βιολογικός ρόλος του χρωμίου

Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Αναλυτικότερα, μια βιολογικά ενεργός μορφή χρωμίου συμμετέχει στο μεταβολισμό γλυκόζης με την ενίσχυση των αποτελεσμάτων της ινσουλίνης. Μέσω της αλληλεπίδρασής της με τους δέκτες ινσουλίνης, η ινσουλίνη παρέχει στα κύτταρα τη γλυκόζη για την ενέργεια και αποτρέπει τα επίπεδα γλυκόζης στο αίμα από το να ανυψωθούν. Εκτός από την επίδρασή της στο μεταβολισμό των υδατανθράκων (γλυκόζη), η ινσουλίνη επηρεάζει επίσης το μεταβολισμό των λιπών και πρωτεϊνών (INCHEM, 1988). Ενώ κάποιοι υποστηρίζουν ότι το χρώμιο βοηθά στην ανάπτυξη των μυών (Jacobs & Testa, 2004). Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα (INCHEM, 1988).

Ειδικότερα, η πρόσληψη τρισθενούς χρωμίου μέσω της διατροφής, ευνοείται από την ύπαρξη μεγάλου αριθμού τροφών, που περιέχουν χρώμιο, αν και οι περισσότερες περιέχουν ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις του στοιχείου. Οι τροφές που είναι πλούσιες σε χρώμιο είναι το κρέας, τα προϊόντα ολικής άλεσης, μπύρα καθώς επίσης κάποια φρούτα, λαχανικά και μπαχαρικά. Ενώ τρόφιμα που είναι πλούσια σε απλά σάκχαρα (φρουκτόζη, γλυκόζη), όπως είναι τα αναψυκτικά, αποτελούν φτωχές πηγές χρωμίου (Anderson, 1981).

Η λήψη χρωμίου μέσω συμπληρωμάτων διατροφής κρίνεται απαραίτητη για συγκεκριμένους πληθυσμούς. Όμως επειδή τα διάφορα συμπληρώματα που χρησιμοποιούνται περιέχουν διαφορετικές ενώσεις χρωμίου με διαφορετικό βαθμό απορρόφησης από τον οργανισμό, είναι αναγκαίο να γίνεται η χορήγηση συμπληρωμάτων με προσοχή και να προσαρμόζεται στην εκάστοτε περίπτωση. Σήμερα τα συμπληρώματα χρωμίου είναι διαθέσιμα με τη μορφή πικολινικού οξέος, νικοτινικού οξέος και χλωριούχων ενώσεων. Το συμπλήρωμα που είναι βασισμένο στο πικολινικό οξύ είναι πιο αποτελεσματικό, όπως έχει αποδειχθεί από μελέτες αλλά και με τη μεγαλύτερη απορρόφηση (DiSilvestro & Dy, 2007).

Η συνιστώμενη ημερήσια δόση τρισθενούς χρωμίου για τον άνθρωπο, όπως αυτή έχει καθορισθεί από το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας των Ηνωμένων Πολιτειών (NRC), είναι 50-200 μg για ένα ενήλικο άτομο. Η ποσότητα αυτή ορίστηκε λαμβάνοντας ως δεδομένο ότι η βιοδιαθεσιμότητα του Cr(III) είναι κατά μέσο όρο όση με 0,5% (NRC,

1989). Ενώ αντίστοιχα στο Ηνωμένο Βασίλειο, η συνιστώμενη ημερήσια δόση είναι για τους ενήλικες 25 μg και για τα παιδιά 0,1-1 μg (Committee on Medical aspects of food policy, 1991).

Στην Ελλάδα η ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, σύμφωνα με εκτιμήσεις, ανέρχεται στα 143 μg/ άτομο, με τα λαχανικά, δημητριακά και το κρέας να αποτελούν τα φαγητά με τη μεγαλύτερη συνεισφορά (Bratakos et al., 2002). Ενώ σε μελέτες στη Γαλλία, Μεξικό και Ισπανία, αναφέρονται ως μέσες ημερήσιες ποσότητες 98, 30,4 και 139,2 μg/άτομο αντίστοιχα. Επομένως, τα επίπεδα του χρωμίου που λαμβάνονται σε ημερήσια βάση από τον άνθρωπο, ποικίλουν και σχετίζονται άμεσα με τις λαμβανόμενες πρωτεΐνες και υδατάνθρακες, καθώς επίσης και με τις ημερήσιες λαμβανόμενες ποσότητες σιδήρου, ψευδαργύρου, μαγγανίου, καλίου, νατρίου, ασβεστίου και νικοτινικού οξέος.

Επιπλέον, το Διεθνές Κέντρο Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) έχει κατατάξει τις ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου στην ομάδα 3 (δηλαδή ότι δεν προκαλεί καρκινογένεση στους ανθρώπους). Ενώ το χρώμιο δεν υπόκειται σε ρυθμίσεις ως καρκινογόνο από τον OSHA (Occupational Safety and Health Administration). Τέλος, ο ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) χαρακτήρισε τις ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου ως A4, που δε θεωρούνται καρκινογόνες για τον άνθρωπο (www.waterlabs.gr)[12].

Παρόλο που το τρισθενές χρώμιο είναι ιχνοστοιχείο απαραίτητο για τον άνθρωπο, το εξασθενές είναι τοξικό και έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο (WHO 1997).

7.2 Εξασθενές χρώμιο και επιπτώσεις στην υγεία

Οι πιθανές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου από μακρόχρονη έκθεσή του σε χρώμιο εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως την ποσότητα του χρωμίου, τη χημική μορφή του, τη χρονική περίοδο έκθεσης του ατόμου, τον τρόπο απορρόφησης από τον οργανισμό (εισπνοή, τροφή, πόση, απορρόφηση από δέρμα), την ηλικία του ατόμου, το φύλο, το βάρος και τη γενική εικόνα υγείας του.

[12] http://www.waterlabs.gr/yliko/chromstef.pdf, Αύγουστος 2011.

Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου χαρακτηρίζονται ως καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες, βλαπτικές ως προς την αναπαραγωγή, επικίνδυνες για το περιβάλλον, οξειδωτικές καθώς και ισχυρά τοξικές (με βάση την Οδηγία 67/548/ΕΟΚ όπως τροποποιήθηκε με την Οδηγία 92/32/ΕΟΚ). Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ κατατάσσει το Cr(VI) στην πρώτη από τις τέσσερεις κατηγορίες των ουσιών που έχουν σχηματιστεί με βάση την καρκινογόνο τους ισχύ, ταξινομώντας το στην Α ομάδα επικινδυνότητας για πρόκληση καρκίνου.

Οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται μόνο στο τρισθενές χρώμιο (η απαραίτητη μορφή) από τα τρόφιμα και σε μικρότερο βαθμό από το νερό. Ο αέρας έχει μια σχετικά μικρή συμβολή, εκτός από τον αέρα που υπάρχει κοντά σε ορισμένα εργοστάσια. Επομένως, το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν.

Η επικινδυνότητα του εξασθενούς χρωμίου όταν αυτό εισπνέεται σε εργασιακούς χώρους είναι απόλυτα τεκμηριωμένη. Επιδημιολογικές μελέτες σε εργάτες παραγωγής χρωμικών, πιγμέντων και μεταλλικών επιστρώσεων χρωμίου έδειξαν ότι εισπνοή σκόνης που περιέχει Cr(VI) προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας. Τα αποτελέσματα των επιδημιολογικών μελετών έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα (σε ζώα). Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα ότι ενώσεις του Cr(VI) καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις. Επίσης, εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει διάτρηση και έλκος του ρινικού διαφράγματος, αιμορραγία, κνησμό και φτάρνισμα. Κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό, ακόμα και θάνατο (ΤΕΕ, 2009). Τα περιστατικά που έχουν καταγραφεί σε εργαζόμενους στις βιομηχανίες χημικών χρωμίου στις Ηνωμένες Πολιτείες, τη Μεγάλη Βρετανία, την πρώην Δυτική Γερμανία και την Ιαπωνία αποδεικνύει ότι υπάρχει σαφής σχέση μεταξύ της έκθεσης σε χρώμιο και του καρκίνου των πνευμόνων (http://press.ntua.gr)[13] .

Χαρακτηριστικό παράδειγμα στην Ινδία στην περιοχή Orissa, όπου υπάρχουν κοιτάσματα χρωμίτη, τα όρια εξασθενούς χρωμίου σε νερό και αέρα είναι σε πολύ υψηλά επίπεδα και οι εργαζόμενοι στα ορυχεία όντας εκτεθειμένοι σε σκόνη και νερό, είχαν εκδηλώσει γαστρεντερική αιμορραγία, φυματίωση, άσθμα, εμφάνιση υπογονιμότητας, καθώς και άρχισαν να υποφέρουν από δηλητηρίαση, έλκος,

[13] http://press.ntua.gr/documents/xromio.pdf , Αύγουστος 2011.

αλλεργική δερματίτιδα, καρκίνο στον πνεύμονα και εγκεφαλική βλάβη. Όμως, το 80% των περιστατικών θα είχε αποφευχθεί αν οι εργαζόμενοι συμμορφώνονταν με τους κανόνες ασφάλειας και υγιεινής (Mastorakis, 2010).

Ακόμη, δερματική έκθεση σε ενώσεις του Cr(VI), χρωμικές ενώσεις και κυρίως χρωμικό κάλιο, νάτριο και διχρωμικά άλατα, μπορεί να προκαλέσει δερματικά έλκη και δριμείες αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με Cr(VI) (TEE, 2009). Ενώ μια άλλη επίπτωση είναι και αλλεργική αντίδραση του δέρματος (αλλεργική δερματίτιδα λόγω επαφής) μετά από έκθεση στο χρώμιο σε διάφορα προϊόντα, όπως το δέρμα, το τσιμέντο, η μαγιά μπύρας, τα συντηρητικά ξύλου, το αστάρι, η κόλλα και οι χρωστικές ουσίες. Τέτοιες αντιδράσεις μπορούν συχνά να αντιμετωπιστούν επιτυχώς με κρέμες υδροκορτιζόνης ή με διαλύματα ασκορβικού οξέος (βιταμίνη C) (http://press.ntua.gr) .

Η ρύπανση του νερού από εξασθενές χρώμιο είναι ένα παγκόσμιο πρόβλημα και για αυτό το λόγο καθίσταται ως θέμα πολύ σημαντικό για τη δημόσια υγεία. Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι η πόση νερού επιβαρυμένου με Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Σύμφωνα με τη Διεθνή Υπηρεσία Ερευνών για τον Καρκίνο (IARC), το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr(III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr(III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη. Για αυτό το λόγο η καρκινογόνος δυνατότητα του εξασθενούς χρωμίου όταν προσλαμβάνεται από το στόμα είναι αμφιλεγόμενη.

Ενώ υποστηρίζεται η άποψη ότι το Cr(VI) μετατρέπεται σε Cr(III) στο στομάχι και επομένως δεν υπάρχει κίνδυνος καρκινογένεσης, μια επανεκτίμηση μελετών έδειξε ότι υπάρχει δυνατότητα πρόκλησης καρκίνου αν εισέρθει εξασθενές χρώμιο σε κύτταρα. Μελέτες σε ανθρώπους και ζώα έδειξαν ότι ένα μέρος του χορηγούμενου από πόση Cr(VI) απορροφάται και μπαίνει στα κύτταρα διαφόρων ιστών προκαλώντας βλάβη στο DNA και αύξηση συχνότητας εμφάνισης όγκων στο στομάχι. Επιπλέον από έρευνα που έγινε σε ποντίκια που είχαν από κοινού έκθεση σε Cr(VI) από πόσιμο νερό, σε φως και υπεριώδη ακτινοβολία, συμπεράθηκε ότι προκαλείτο όγκοι στο δέρμα. Επομένως φαίνεται ότι υπάρχει κίνδυνος καρκινογένεσης και από πόση νερού που περιέχει εξασθενές χρώμιο. Στην Καλιφόρνια, από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν βρέθηκε ότι το 28% των πηγών πόσιμου νερού της Πολιτείας αυτής υπήρχαν ανιχνεύσιμα επίπεδα εξασθενούς

χρωμίου. Αυτό δείχνει ότι μεγάλο μέρος του πληθυσμού εκτίθεται σε Cr(VI) και όχι μόνο εργαζόμενοι (Sedman et al., 2006).

Ο Davidson και οι συνεργάτες του (2004) υποστηρίζουν ότι υπάρχει μεγάλη πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου όταν σε συνδυασμό με πόση νερού που περιέχει εξασθενές χρώμιο, υπάρχει παράλληλα και έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV). Διότι σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε ζώα που εκτέθηκαν σε εξασθενές χρώμιο αλλά και σε υπεριώδη ακτινοβολία, εμφανίστηκαν περισσότερες μορφές καρκίνου από ότι στα ζώα που εκτέθηκαν μόνο σε υπεριώδη ακτινοβολία. Τα στοιχεία έδειξαν ότι η έκθεση σε UV αυξάνει την ποσότητα χρωμίου που φτάνει στα κύτταρα του δέρματος και έτσι αυξάνεται το δυναμικό για οξείδωση.

Συμπερασματικά, η τοξική δράση του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να προκαλέσει μετά από βραχυχρόνια και μακροχρόνια έκθεση και αναλόγως του ποσού της έκθεσης, δερματικά εξανθήματα, γαστρεντερικές αιμορραγίες, πνευμονικό οίδημα, ζημιά στα νεφρά, πάγκρεας και ήπαρ, μειωμένη γονιμότητα, αλλεργίες, αναπνευστικά προβλήματα, στομαχικές διαταραχές, αδύνατο ανοσοποιητικό σύστημα, καρκίνο του πνεύμονα, βλάβη του DNA και χρωμοσωμική ζημιά, βλάβη του εγκεφάλου και του νευρικού συστήματος, ακόμα και θάνατο.

7.3 Το χρώμιο και οι μηχανισμοί καρκινογένεσης

Το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται σαν "Δούρειος Ίππος" στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III) το οποίο φαίνεται ότι είναι και ο "πραγματικός κίνδυνος" (Enviromental Health Perspectives, 2000). Αντίθετα, οι οκταεδρικής σύνταξης ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου (Fan & Harding-Barlow, 1987). Για αυτό το λόγο το Cr(VI) είναι η επικίνδυνη μορφή του χρωμίου και όχι το Cr(III). Η πορεία αναγωγής Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA.

Έχει αποδειχθεί ότι με την είσοδο του Cr(VI) στο κύτταρο, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους. Τα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής του χρωμίου αντιδρώντας με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), φυσικού συστατικού του κυτταροπλάσματος (σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις), παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες (ιδιαίτερα τη ρίζα υδροξυλίου, OH·). Οι έρευνες έδειξαν ότι το Cr(V), Cr(IV) και Cr(III) με το H_2O_2 μπορούν να δημιουργήσουν τις ρίζες OH·με αντιδράσεις (τύπου αντίδρασης Fenton, δηλαδή της αντίδρασης Fe(II) με το H_2O_2) όπως:

$$Cr(III) + H_2O_2 \rightarrow Cr(VI) + OH^- \; OH^+ \qquad (35)$$

$$Cr(VI) + H_2O_2 \rightarrow Cr(V) + OH^- \; OH^+ \qquad (36)$$

Οι ρίζες OH προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και συγκεκριμένα παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυδεοξυ-γουανοσίνη (8-OHdG), που είναι ένωση δείκτης καρκινογένεσης. Πρόσφατα, ερευνητές από το Πανεπιστήμιο Brown διαπίστωσαν ότι η αναγωγή του Cr(VI) από το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C) στο εσωτερικό των πνευμονικών κυττάρων προκαλεί μαζικές βλάβες στο DNA. Μικρές δόσεις Cr(VI) σε συνδυασμό με τη βιταμίνη C προκαλούν 15 φορές περισσότερες θραύσεις στα χρωμοσώματα και 10 φορές περισσότερες μεταλλάξεις σε σχέση με τις αντίστοιχες βλάβες που προκαλεί το Cr(VI) απουσία βιταμίνης C. Επομένως, σύμφωνα με αυτή τη μελέτη, η κατά τα άλλα ευεργετική για την υγεία βιταμίνη C δρα ως ενισχυτής της τοξικής δράσης του Cr(VI) (Brown University, 2007). Από την εργασία αυτή, αλλά και από πολλές άλλες ανάλογες, διαφαίνεται ότι οι επικίνδυνα δραστικές μορφές του χρωμίου μπορεί να εμφανίζονται κατά την πορεία της αναγωγής του Cr(VI) προς Cr(III) (ΤΕΕ, 2009).

8. Απορρύπανση υπόγειων υδάτων από χρώμιο

8.1 Τεχνολογίες απορρύπανσης υπόγειων υδροφορέων από χρώμιο

Η απομάκρυνση του χρωμίου από υπόγειους υδροφορείς παραμένει ένα σημαντικό ζήτημα στον τομέα της περιβαλλοντικής αποκατάστασης λόγω του γεγονότος ότι οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι ισχυρά τοξικές και καρκινογόνες. Για αυτό είναι αναγκαία η λήψη μέτρων απορρύπανσης και προστασίας των υδροφορέων καθώς η ρύπανσή τους ενέχει σοβαρούς κινδύνους για τη δημόσια υγεία.

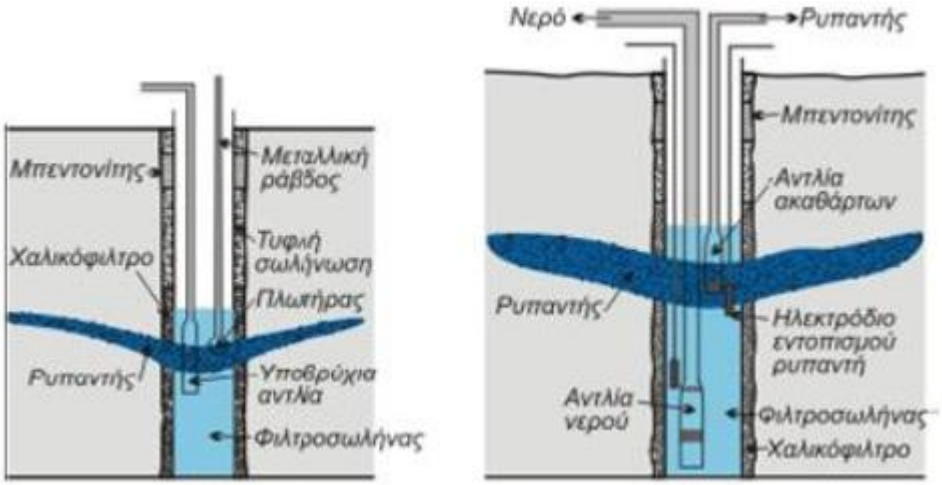
Οι τεχνολογίες απορρύπανσης των υπόγειων υδάτων αφορούν την ανάληψη ενεργειών για την περιβαλλοντική αποκατάσταση των υδροφορέων που έχουν ήδη ρυπανθεί, ενώ τα θέματα προστασίας αφορούν τη λήψη μέτρων για να αποφευχθεί η περαιτέρω επέκταση της ρύπανσης από περιοχές που έχουν ρυπανθεί προς άλλες περιοχές, μέσω της κίνησης του υπόγειου νερού (users.ntua.gr/kavvadas) [14].

Οι τεχνολογίες απορρύπανσης που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του χρωμίου από υπόγειους υδροφορείς, παρουσιάζονται παρακάτω.

8.1.1 Μέθοδος άντλησης και απορρύπανσης (pump and treat methods)

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, γίνεται άντληση των ρυπασμένων υπόγειων υδάτων με σύστημα γεωτρήσεων και στη συνέχεια οδηγούνται σε μονάδα επεξεργασίας ώστε να απορρυπανθούν. Μετέπειτα, εισάγονται εκ νέου στον υδροφορέα από άλλες γεωτρήσεις, διοχετεύονται σε κοντινό υδάτινο αποδέκτη ή απλά πραγματοποιείται διάθεσή τους στο έδαφος. Η πιο αποτελεσματική διάταξη είναι αυτή στην οποία υπάρχουν δυο γεωτρήσεις άντλησης και μια γεώτρηση έκχυσης στο μέσο των δύο πρώτων, όλες σε ευθεία γραμμή. Συνήθως η μέθοδος αυτή έχει υψηλό κόστος και είναι σε πολλές περιπτώσεις αναποτελεσματική στην προβλεπόμενη μείωση του ρυπαντή.

[14] http://users.ntua.gr/kavvadas/Books/Env%20Geotechnics/Ch-8.pdf , Σεπτέμβριος 2011.



(1) (2)

Εικόνα 7. Συστήματα άντλησης και επεξεργασίας : (1). Απλή γεώτρηση, μια αντλία. (2). Απλή γεώτρηση, ζεύγος αντλιών.

Ο συνολικός όγκος νερού, ο οποίος αντλείται προς επεξεργασία εξαρτάται από τα υδραυλικά χαρακτηριστικά του υδροφόρου και τις φυσικοχημικές αντιδράσεις των ρύπων. Η διαδικασία είναι σχετικά αργή και στις ΗΠΑ έχει παρατηρηθεί πως για ομοιογενείς υδροφόρους ορίζοντες απαιτείται συνήθως άντληση δεκαπλάσιας ποσότητας από τον αρχικό προς επεξεργασία όγκο. Σε άλλες περιπτώσεις, η διαδικασία αποκατάστασης λιγότερο ομοιογενών υδροφόρων οριζόντων, σε επίπεδα ποιότητας νερού κατάλληλου για ύδρευση, διήρκησε πάνω από δέκα χρόνια. Η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται αποτελεσματική όταν χρησιμοποιείται ως υδραυλική θωράκιση του υδροφόρου ορίζοντα. Για παράδειγμα εφόσον τοποθετηθούν σωστά τα σημεία άντλησης και τροφοδότησης είναι δυνατόν να προστατευτούν μη ρυπασμένες ποσότητες υδάτων.

Η τεχνολογία αυτή είναι δοκιμασμένη και κατάλληλη για κάθε είδος ρύπου (μεγάλο εύρος μεθόδων επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων) , όμως είναι προβληματική η απομάκρυνση του ρύπου μέσω άντλησης για ανομοιογενή εδάφη. Επιπλέον, πετυχαίνει μείωση της συνολικής μάζας του ρύπου αλλά είναι δύσκολη η επίτευξη επιτρεπτών ορίων. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ο συνολικός όγκος του νερού που μπορεί να απομακρυνθεί από τον υδροφορέα και τέλος, ο απαιτούμενος χρόνος είναι λίγες δεκαετίες (users.ntua.gr)[15].

[15] http://users.ntua.gr/mpanta/EG/ParadeigmataApokatastasis.pdf, Σεπτέμβριος 2011.

Συνήθως για την αντιμετώπιση ρύπανσης των υπόγειων υδάτων από χρώμιο χρησιμοποιείτο η τεχνική άντλησης και απορρύπανσης. Όμως, η κακή απόδοση της μεθόδου ήταν ο λόγος που στα μέσα του 1980 εντατικοποιήθηκαν οι έρευνες των υπόγειων διεργασιών ώστε να αναπτυχθούν πιο αποτελεσματικές στρατηγικές για την εξυγίανση και υπόγειων υδάτων και τεχνικών.

8.1.2 Γεωχημική σταθεροποίηση (geochemical fixation)

Στόχος της τεχνολογίας αυτής είναι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, το οποίο θα καθιζάνει. Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στην ιδέα της εξαγωγής των ρυπασμένων υδάτων, στην επεξεργασία τους επάνω στο έδαφος και την επανέγχυση των επεξεργασμένων υδάτων στον υδροφόρο ορίζοντα. Κατά την επανέγχυση χορηγούνται αναγωγικά ώστε να αναχθούν τυχόν υπολείμματα εξασθενούς χρωμίου στο νερό. Η επιτυχία της τεχνολογίας αυτής που εφαρμόζεται επιτόπου, εξαρτάται από την ικανότητα του αναγωγικού μέσου που χρησιμοποιείται να ανάγει το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές και από την ικανότητα του αναγόμενου να καθιζάνει. Επομένως με τη μέθοδο αυτή, το χρώμιο δε μειώνεται αλλά καθιζάνει και ακινητοποιείται ως τρισθενές, μη όντας διαθέσιμο για τα υπόγεια ύδατα. Ως αναγωγικά μέσα μπορεί να χρησιμοποιηθούν ενώσεις του θείου, ενώ στα σουλφίδια μπορεί να δράσει ως καταλύτης ο σίδηρος. Όμως οι αντιδράσεις είναι αρκετά αργές και η αναγωγή, επομένως δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν αποτελεσματικά μεγάλες ποσότητες ρυπασμένων υδάτων.

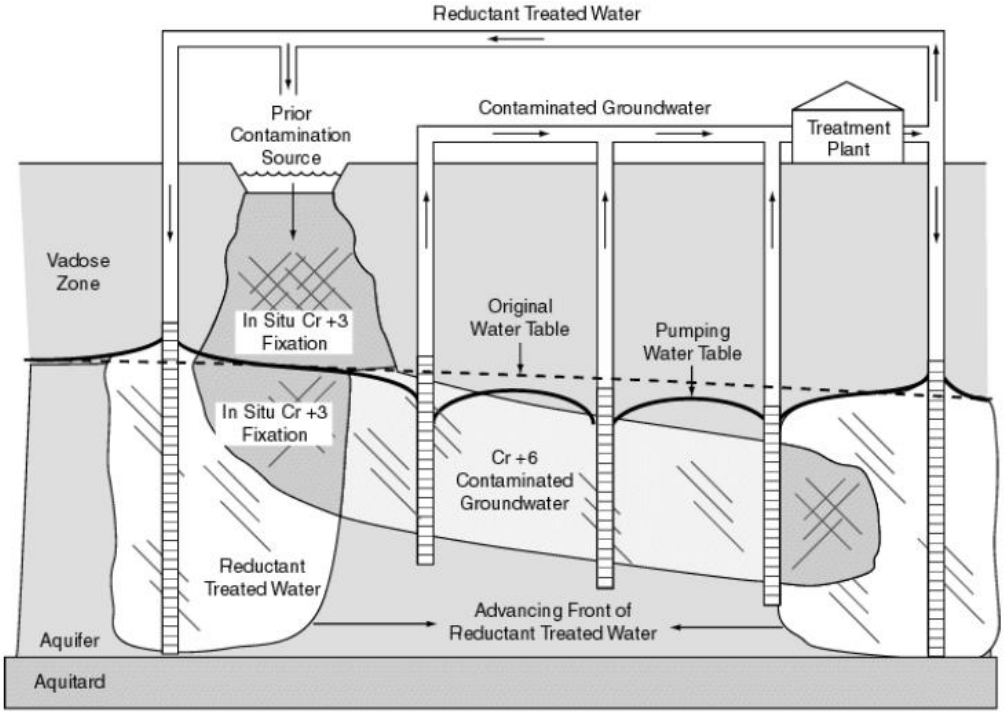
Σύμφωνα με τους Palmer & Wittbrodt (1991) εμφανίζονται οι ακόλουθες αντιδράσεις. Με την παρουσία πλεονάζοντος σουλφονικού οξέος, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου ακολουθεί την εξής αντίδραση :

$$6H^+ + 2HCrO_4^- + 3HSO_3^- \text{ (πλεονάζον)} \rightarrow 2Cr^{+3} + 2SO_4^{-2} + S_2O_6^{-2} + 6H_2O \quad (37)$$

Το $S_2O_6^{-2}$ που σχηματίζεται από την παραπάνω αντίδραση, μπορεί να συντελέσει στην αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενές, εφόσον παρουσιάζεται. Αυτή η κατάσταση επιτρέπει τη δυνατότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου από δισθενή σίδηρο. Παρουσία περίσσειας Cr(VI) η αναγωγή του σε Cr(III) με σουλφίδια είναι με την ακόλουθη αντίδραση :

$$5H^+ + 2HCrO_4^- \text{ (πλεονάζον)} + 3HSO_3^- \rightarrow 2Cr^{+3} + 3SO_4^{-2} + 5H_2O \quad (38)$$

Επομένως η χρήση θειούχων ενώσεων για την αναγωγή, προϋποθέτει την ύπαρξη ικανοποιητικής ποσότητας οξειδίων του μαγγανίου και σιδήρου. Χρησιμοποιώντας την τεχνολογία αυτή, τα ρυπασμένα υπόγεια ύδατα εξάγονται, επεξεργάζονται με χημικά αντιδραστήρια και επαναγχέονται κατά μήκος της περιμέτρου της ρυπασμένης κηλίδας, όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 8. Σχηματική απεικόνιση επιτόπιας εξυγίανσης υπόγειων υδάτων από εξασθενές χρώμιο (πηγή: Rouse, 1997).

Η τεχνολογία αυτή, χρησιμοποιείται επίσης και για την επιτόπια αποκατάσταση και σταθεροποίηση του εξασθενούς χρωμίου, διατηρώντας το ως διαλυμένο χρώμιο στην ακόρεστη ζώνη. Σε αυτές τις εφαρμογές, τα υπόγεια ύδατα ανακτώνται κοντά στη ρυπασμένη περιοχή, τροποποιούνται με το κατάλληλο αναγωγικό και διηθούνται στο έδαφος. Κατά τη διήθηση μεταφέρεται ένα μέρος της υγρασίας από την ακόρεστη ζώνη και ανάγεται και σταθεροποιείται σε τρισθενές χρώμιο. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται ανάλογα τη γεωλογία, κυρίως σε ιλύς και ασβεστόλιθους. Επιπλέον πρέπει να έχει μελετηθεί και κατανοηθεί πλήρως η υδρογεωλογία της περιοχής και να υπάρχει τεχνογνωσία για το σχεδιασμό και την εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής ώστε να είναι αποτελεσματική.

Οι γεωτρήσεις για την εξαγωγή και την επανατροφοδότηση απαιτούνται ώστε να μεταφερθούν τα ρυπασμένα υπόγεια ύδατα στην επιφάνεια για επεξεργασία και να προωθηθούν έπειτα τα επεξεργασμένα ύδατα. Συχνά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν

γεωτρήσεις για την εξαγωγή, από το ήδη υπάρχον σύστημα άντλησης και επεξεργασίας. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα για την επιτόπια μέθοδο γεωχημικής σταθεροποίησης είναι η δυνατότητα να μειωθεί σημαντικά (έως 75%) ο χρόνος που απαιτείται αναγωγή και αποκατάσταση των ρυπασμένων υδάτων από χρώμιο και ως εκ τούτου να μειωθεί το κόστος της μεθόδου.

Άλλα πλεονεκτήματα είναι ο καλύτερος υδραυλικός έλεγχος που πραγματοποιείται από την επανέγχυση του επεξεργασμένου νερού γύρω από τη ρυπασμένη περιοχή. Επιπλέον, μπορεί να επιτευχθεί επιτόπου αναγωγή του Cr(VI) σε υπολείμματα που βρίσκονται σε διάκενα. Επίσης, όσο περισσότερο εξασθενές χρώμιο ανάγεται και καθιζάνει, τόσο μειώνεται η ποσότητα ιλύος που χρειάζεται επεξεργασία.

Όμως υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής, όπως ότι τα υλικά σύστασης του υδροφόρου ορίζοντα πρέπει να έχουν τη δυνατότητα να σταθεροποιήσουν μόνιμα το τρισθενές χρώμιο. Επιπλέον, μπορεί το τρισθενές χρώμιο που έχει αναχθεί, να οξειδωθεί σε εξασθενές (π.χ. παρουσία διοξειδίου του μαγγανίου), αν και δεν έχει παρατηρηθεί κάτι τέτοιο ως τώρα. Άλλος ένας περιορισμός είναι ότι χρειάζεται ρυθμιστική έγκριση για την επανέγχυση των υπόγειων υδάτων που έχουν αντληθεί και επεξεργαστεί. Η ετερογένεια του υλικού των υδροφορέων (στρωματοποίηση κ.ά.) καθιστά το σχεδιασμό και την επεξεργασία πιο δύσκολη, δημιουργώντας άλλο ένα πρόβλημα. Επιπρόσθετα, τα ιζήματα του υδροφόρου ορίζοντα πρέπει να είναι πορώδη κατά τη ροή του νερού. Η χρήση σιδηρούχων θειικών βάσεων ως αναγωγικά μπορεί να οδηγήσει σε καθίζηση του σιδήρου και απόφραξη των κενών πόρων του υδροφορέα. Τέλος, μπορεί να χρειαστεί να αφαιρεθεί περίσσεια αναγωγικού ή υποπροϊόν αναγωγικού εάν είναι ανεπιθύμητο ή υπερβαίνει τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα για τα υπόγεια νερά (US.EPA, 2000).

Η τεχνολογία αυτή, είναι υπό δοκιμή και πραγματοποιείται σε ρυπασμένα υπόγεια ύδατα, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικά μέσα θειούχες ενώσεις με νάτριο και ασβέστιο ώστε να μετατραπεί το Cr(VI) σε Cr(III) (Rouse, 1997). Οι περιοχές στις οποίες έχει εφαρμοστεί η μέθοδος είναι στην Καλιφόρνια, στην Ιντιάνα, στη Maryland, στο Maine και στη νότια Αυστραλία. Ενώ έχουν προγραμματιστεί και για το Michigan και σε άλλες περιοχές της Καλιφόρνιας. Έχει δοκιμαστεί επιπλέον και στην περιοχή Superfund στη νότια Καρολίνα με διήθηση και μεθόδους επανατροφοδότησης από γεωτρήσεις. Το αναγωγικό μέσο που επιλέχτηκε στην περίπτωση αυτή είναι θειικός σίδηρος. Η τεχνολογία αυτή θα είναι μέρος ενός ολοκληρωμένου σχέδιου αποκατάστασης για την περιοχή (US.EPA, 2000).

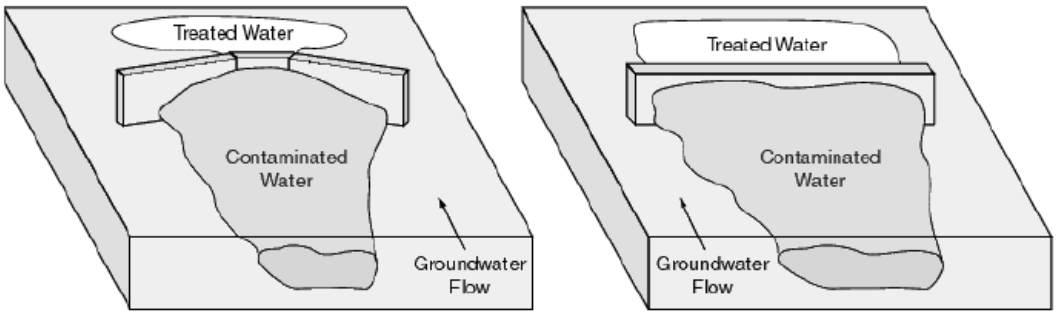
8.1.3 Διαπερατά αντιδρώντα φράγματα (Permeable Reactive Barriers)

Τα διαπερατά αντιδρώντα φράγματα (PRBs) αποτελούν μια επιτόπου παθητική ζώνη επεξεργασίας του ρυπασμένου ύδατος και συνήθως τοποθετούνται κάθετα στη ροή του υπόγειου ύδατος και της ζώνης ρύπανσης έτσι ώστε όλο το ρυπασμένο ύδωρ να περνάει από τη δίοδο. Η τεχνολογία αυτή εκμεταλλεύεται τη φυσική ροή του υπογείου ύδατος για την παθητική του εξυγίανση, καθώς δεν απαιτείται καμιά εξωτερική πηγή ενέργειας. Η θέση τους μπορεί να είναι πλησίον της ζώνης ρύπανσης για την αποφυγή εξάπλωσης του ρύπου ή στα κατάντη της πηγής ρύπανσης. Η προσθήκη των αδιαπέραστων φραγμάτων (funnel walls) σ' ένα υπόγειο σύστημα συμβάλει στην αύξηση του ποσού του ύδατος που ρέει δια μέσου της διόδου, κάνοντας με αυτό τον τρόπο ευρύτερη τη ζώνη εγκλεισμού και στη δημιουργία της ζώνης εγκλεισμού κοντά στο φράγμα.

Τα φράγματα αυτά, περιέχουν αντιδρώντα στερεά υλικά, τα οποία αποικοδομούν, μετατρέπουν (σε μια πιο επιθυμητή κατάσταση π.χ. λιγότερο τοξικά) ή ακινητοποιούν τους ρυπαντές καθώς το υπόγειο ύδωρ ρέει δια μέσου αυτών, ενώ παράλληλα είναι αρκετά αδιάλυτα ώστε να παραμένουν στη θέση τους για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα. Γενικά το σύστημα των φραγμάτων, θα πρέπει να είναι εγκατεστημένο με τέτοιο τρόπο, ώστε ο χρόνος συγκράτησης του ρυπασμένου ύδατος στη δίοδο να είναι αρκετά μεγάλος έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή μείωση στις συγκεντρώσεις των ρύπων, ενώ παράλληλα το μέγεθος των φραγμάτων και ο αριθμός των διόδων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος ώστε να ελαχιστοποιείται το κόστος (Γαρμπή et al., 2005).

Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την εγκατάσταση των φραγμάτων και τη συντήρησή τους, είναι λιγότερες σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες λόγω της τοποθέτησης όλων των υλικών υπόγεια, με ελάχιστη όχληση σε δραστηριότητες της επιφάνειας (Vidic & Pohland, 1996).

Στην ακόλουθη εικόνα παρουσιάζονται δύο τύποι υπόγειων διαπερατών φραγμάτων.



(α) **(β)**

Εικόνα 9. Τύποι υπογείων διαπερατών φραγμάτων α) σύστημα συγκλινόντων φραγμάτων και διόδων (Funnel and Gate), β) σύστημα τάφρου και διόδου (Trench and Gate) (πηγή: US.EPA,2000).

Όσον αφορά τα αντιδρώντα φράγματα για την αντιμετώπιση της ρύπανσης από χρώμιο, χρησιμοποιείται κυρίως μεταλλικός σίδηρος. Έχει αποδειχθεί ότι το εξασθενές χρώμιο μπορεί να αναχθεί από Fe^0. Όπου το Fe^0 δίνει τα ηλεκτρόνια που απαιτούνται ώστε να γίνει αναγωγή του Cr(VI) αλλά και να οξειδωθεί είτε σε Fe(II) είτε σε Fe(III). Παρουσία σιδήρου, το τρισθενές χρώμιο σταθεροποιείται και μπορεί να καθιζάνει ως υδοξείδιο, καθώς μειώνεται και η διαλυτότητά του. Όπως είναι γνωστό, τόσο η τοξικότητα, όσο και η κινητικότητα του χρωμίου μειώνεται όταν ανάγεται από εξασθενές σε τρισθενές. Η αναγωγή μπορεί να περιγραφτεί από την ακόλουθη αντίδραση :

$$Cr(VI) + 3Fe(II) \rightarrow Cr(III) + 3Fe(III) \quad (39)$$

Αυτή όμως η αντίδραση πραγματοποιείται σε τιμές pH μικρότερες του 10, αλλά και όταν η συγκέντρωση των φωσφορικών (PO_4) είναι μικρότερη από 0,1 mM. Για τιμές pH πάνω από 10, ο ρυθμός οξείδωσης του σιδήρου από διαλυμένο οξυγόνο είναι μεγαλύτερος από οξείδωσή του από CrO_4. Από μελέτες έχει προκύψει ότι διθειονώδες νάτριο, μπορεί να ανάγουν το τρισθενή σίδηρο σε δισθενή. Αυτή η ανακάλυψη ήταν πολύ σημαντική για την πιο αποτελεσματική αξιοποίηση του Fe^0 στη μέθοδο διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων και απορρύπανση από χρώμιο. Όπως φαίνεται και στην ακόλουθη αντίδραση :

$$S_2O_4^{2-}(aq) + 2Fe(III)(s) + 2H_2O \rightarrow 2SO_3^{2-}(aq) + 2Fe(II)(s) + 4H^+ \quad (40)$$

Έπειτα θα ακολουθήσει καθίζηση ως στερεό υδροξείδιο, σύμφωνα με το παράδειγμα αντίδρασης που περιγράφεται ακολούθως.

$$HCrO_4^-(aq) + 3Fe(III)(s) + 4H^+ \rightarrow Cr(OH)_3(s) + 3Fe(III) + 2H_2O \quad (41)$$

Επιπλέον οι ζεόλιθοι αξιολογούνται ως ένα επιπλέον απορροφητικό υλικό για τη χρήση PRBs. Διότι οι ζεόλιθοι έχουν μεγάλες συγκεκριμένες επιφάνειες, υψηλή απορροφητική ικανότητα, καλά υδραυλικά χαρακτηριστικά και σχετικά μικρό κόστος. Οι ζεόλιθοι μπορούν να συνδυαστούν και με Fe^0 για να πραγματοποιηθεί προσρόφηση και αναγωγή. Ενώ μπορούν να εφαρμοστούν και βιοτικές εφαρμογές, όπως βιο-ορυκτολογία με τη μέθοδο PRBs.

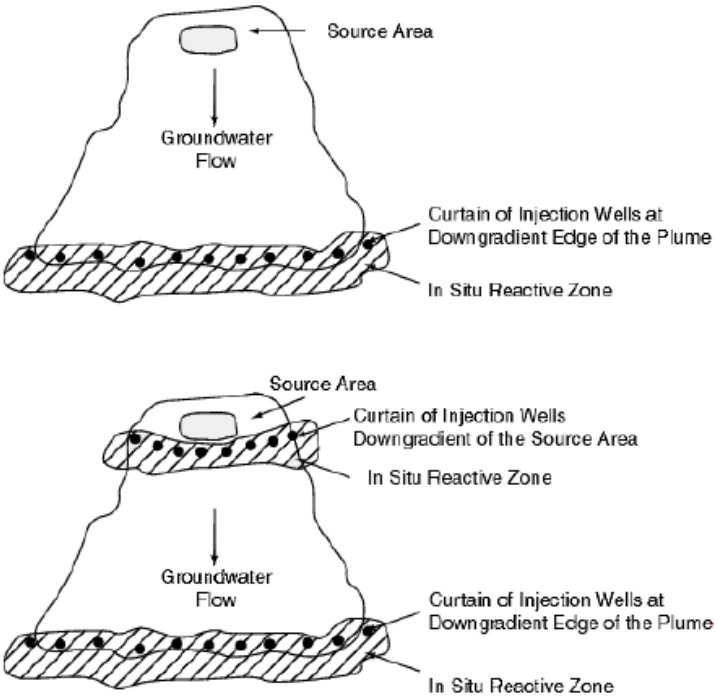
Πλεονεκτήματα της μεθόδου, είναι ότι γίνεται επί τόπου η απορρύπανση, ότι είναι παθητική, χωρίς να χρειάζεται εξωτερική πηγή ενέργειας. Επιπλέον η συντήρηση που χρειάζεται μετά την εγκατάσταση είναι περιορισμένη καθώς και το κόστος της συγκριτικά με τη μέθοδο άντλησης και επεξεργασίας. Δεν απαιτούνται κατασκευές πάνω στην επιφάνεια, αλλά μόνο έλεγχος των γεωτρήσεων μετά την εγκατάσταση. Μπορεί να πραγματοποιηθεί απορρύπανση των υπόγειων υδάτων, χωρίς να έχει βρεθεί ποια είναι η πηγή προέλευσης και χωρίς να είναι απαραίτητη η μεταφορά των ρυπογόνων ουσιών στην επιφάνεια. Αποφεύγεται η ανάμειξη ρυπασμένων υδάτων και καθαρών, κάτι που συμβαίνει με την άντληση.

Όσον αφορά τα μειονεκτήματα, η μέθοδος εφαρμόζεται σε υδροφόρους σχετικά αβαθείς, περίπου 50 πόδια ή λιγότερο από την επιφάνεια του εδάφους. Επιπλέον η μέθοδος βρίσκεται σε πρώιμη φάση και είναι υπό παρακολούθηση, διότι δεν υπάρχουν στοιχεία από μακροχρόνια δοκιμή της σε πεδίο. Επομένως είναι περιορισμένα τα δεδομένα που αφορούν τη μακροζωία των αντιδρώντων φραγμάτων ή την απώλεια διαπερατότητας λόγω καθίζησης. Τέλος δεν επιτρέπεται ο υδραυλικός έλεγχος του υδροφόρου ορίζοντα στο βαθμό που επιτρέπουν άλλες μέθοδοι όπως άντληση και επεξεργασία.

Η μέθοδος των διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων έχει εφαρμοστεί σε αρκετές περιπτώσεις και για διαφορετικές κατηγορίες ρύπων, κάποιες εκ των οποίων για απορρύπανση υδροφόρων οριζόντων από χρώμιο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου με επιτυχία, στην τοποθεσία Seymour το 1979, όπου διέρρευσε στο έδαφος και διείσδυσε στον υδροφορέα ποσό από υδρογονάνθρακες πετρελαίου και ανιχνεύθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις BTEX (βενζόλιο). Ενώ για απορρύπανση υδροφορέων από χρώμιο, εφαρμόστηκε στην πόλη Elizabeth της Νότιας Καρολίνας, στον ποταμό Κολούμπια της Ουάσινγκτον καθώς και στον υδροφόρο ορίζοντα Όρεγκον όπου έγινε και χρήση ζεόλιθου (US.EPA, 2000).

8.1.4 Δραστικές ζώνες (reactive zones)

Η μέθοδος δραστικών ζωνών εφαρμόζεται επί τόπου και βασίζεται στη δημιουργία μιας ζώνης που βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια όπου μεταναστεύουν οι ρυπαντές και εκεί ακινητοποιούνται ή μετατρέπονται σε αβλαβή τελικά προϊόντα. Οι δραστικές αυτές ζώνες, επιτρέπουν στα υπόγεια ύδατα να συνεχίσουν κανονικά τη φυσική ροή τους και δεν κατευθύνονται σε ή μέσω φραγμών, ούτε εξάγονται. Πρόκειται για ένα παθητικό σύστημα επεξεργασίας, όπου στις ζώνες αυτές γίνεται έκχυση αναγωγικών μέσων. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε συγκεκριμένους σχηματισμούς χαμηλής διαπερατότητας, αλλά μπορεί να επιτευχθεί απορρύπανση και σε μεγάλο βάθος, ενώ η εγκατάσταση και λειτουργία είναι σχετικά φθηνότερες από άλλες μεθόδους. Η δημιουργία χωρικά σταθερών ζωνών για την επίτευξη των κατάλληλων αντιδράσεων είναι πιο οικονομική σε σύγκριση με την απορρύπανση όλων των υπόγειων υδάτων. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται η κάτοψη σχέδιου δραστικών ζωνών.

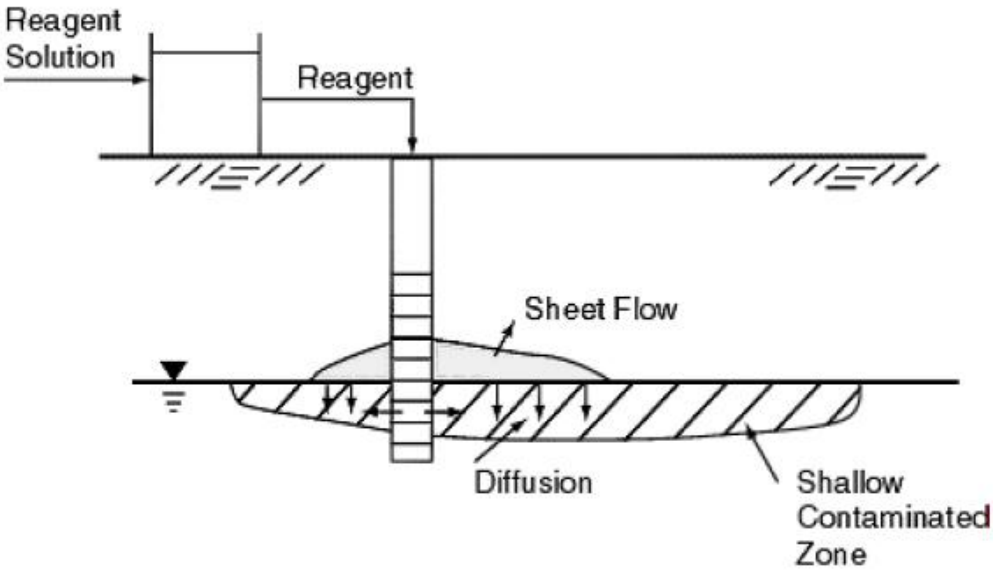


Εικόνα 10. Σχέδιο δραστικών ζωνών που χρησιμοποιούνται για την επιτόπου απορρύπανση υπόγειων υδάτων από χρώμιο (κάτοψη). (πηγή: Suthersan, 1997).

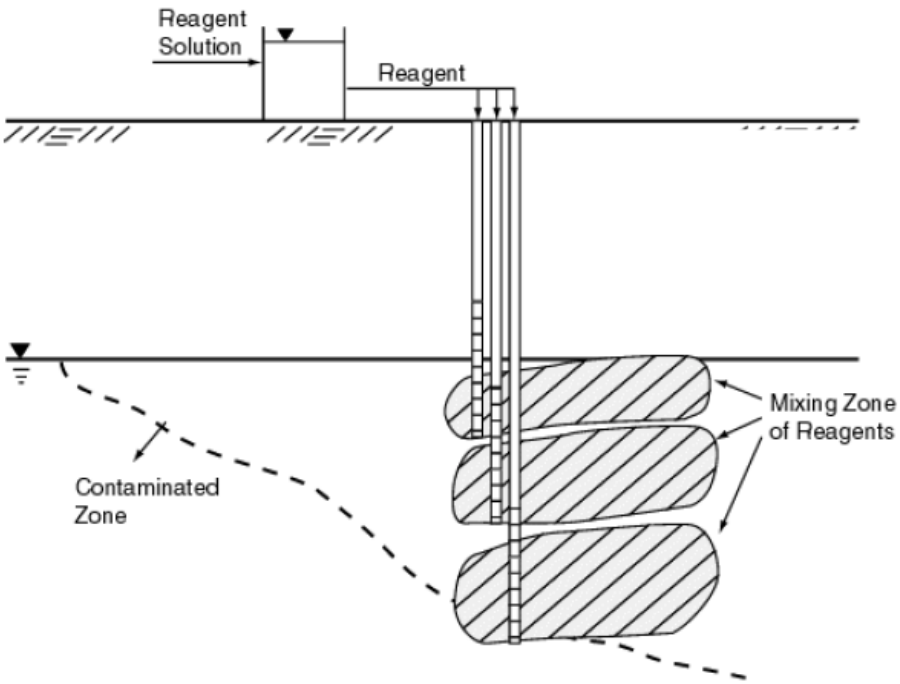
Οι τρεις σημαντικές απαιτήσεις για την επιτυχή υλοποίηση του σχεδιασμού των δραστικών ζωνών είναι η δημιουργία και διατήρηση των βέλτιστων οξειδοαναγωγικών συνθηκών και άλλων παραμέτρων όπως pH, παρουσία ή απουσία διαλυμένου οξυγόνου και θερμοκρασίας, κατά δεύτερον η επιλογή των κατάλληλων αντιδραστηρίων που θα χορηγηθούν για την επίτευξη των επιθυμητών αντιδράσεων και κατά τρίτον, να πραγματοποιηθεί παροχή και διανομή των απαιτούμενων αντιδραστηρίων με ομοιογενή τρόπο σε όλη τη δραστική ζώνη, τόσο κατά την πλευρική όσο και κατά την κατακόρυφη διεύθυνση (Suthersan, 1997).

Οι παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι το διαλυμένο οξυγόνο, η θερμοκρασία, τα ολικά διαλυμένα και αιωρούμενα στερεά, ανιόντα όπως (NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, S^-), Fe (ολικός και διαλυμένος), αλκαλικότητα και συγκέντρωση διαλυμένων αερίων (CO_2, N_2, CH_4 κ.ά.). Καθώς επίσης και καταμέτρηση του μικροβιακού πληθυσμού και οποιεσδήποτε άλλες οργανικές ή ανόργανες παράμετροι που έχουν τη δυνατότητα να εμποδίσουν τις επιθυμητές αντιδράσεις. Τέλος πρέπει να έχει προηγηθεί πλήρης μελέτη για τη γεωλογία και υδρογεωλογία της περιοχής.

Η έκχυση των αντιδραστηρίων και των άλλων διαλυμάτων εφαρμόζεται με δύο τρόπους (όπως απεικονίζονται παρακάτω), είτε βασιζόμενη στη βαρύτητα, είτε στην πίεση σε βάθος. Η πρώτη περίπτωση είναι όταν η ρύπανση βρίσκεται σχετικά ρηχά, ενώ η δεύτερη όταν βρίσκεται σε μεγάλο βάθος. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται κατά την τροφοδότηση, μήπως υπάρχει καθοδική τάση των αντιδρώντων λόγω διαφοράς στην πυκνότητάς τους με την πυκνότητα των υπόγειων υδάτων (Suthersan, 1997).



Εικόνα 11. Τροφοδότηση αντιδραστηρίων με βάση τη βαρύτητα, όταν η ρύπανση είναι ρηχή (πηγή: Suthersan, 1997).



Εικόνα 12. Συστάδα σημείων τροφοδότησης όταν η ρύπανση είναι σε βάθος (πηγή: Suthersan, 1997).

Όσον αφορά τα αντιδραστήρια, το διαλυμένο εξασθενές χρώμιο, μπορεί να αναχθεί και καθιζάνει ως υδροξείδιο του χρωμίου ($Cr(OH)_3$) από έγχυση κατάλληλων συγκεντρώσεων διαλύματος θειούχου σιδήρου στη δραστική ζώνη, όπως επίσης και με άλλα αναγωγικά μέσα, όπως βακτήρια ή υδατάνθρακες ή βιο-ορυκτολογία.

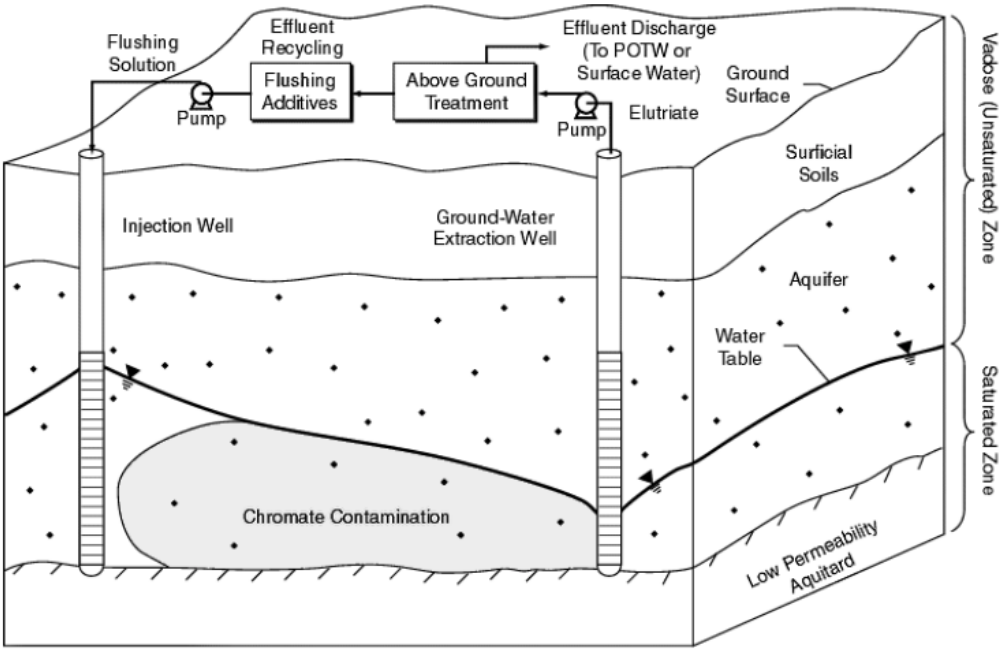
Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου δραστικών ζωνών είναι ότι καταργεί την υποδομή που χρειάζεται για τη μέθοδο άντλησης και επεξεργασίας, χωρίς να χρειάζεται διάθεση υδάτων ή αποβλήτων. Η εγκατάσταση δεν έχει μεγάλο κόστος και οι μόνες ουσιαστικά δαπάνες είναι για τις γεωτρήσεις όπου θα γίνεται η τροφοδότηση. Επιπλέον χρειάζονται αντιδραστήρια σε χαμηλές συγκεντρώσεις και επομένως μικρού κόστους και το μόνο που απαιτείται είναι δειγματοληψία και παρακολούθηση των υπόγειων υδάτων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την αποκατάσταση ρύπων μεγάλου βάθους και ως μέθοδος είναι διακριτική και για την ακινητοποίηση των ρύπων χρησιμοποιεί την ικανότητα των εδαφών να απορροφούν, να φιλτράρουν και να διατηρούν τις προσμείξεις. Τέλος, σε όλες τις βιοτικές διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την απορρύπανση, γίνεται χρήση απλών σακχάρων και φυσικών βακτηρίων στον υδροφόρο ορίζοντα, επομένως είναι εντελώς φυσικές.

Όσον αφορά τα μειονεκτήματα, το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την απορρύπανση είναι αρκετά μεγάλο, τα μέταλλα δεν απομακρύνονται από τα ύδατα, αλλά στην πραγματικότητα έχουν τεθεί σε μια κατάσταση όπου δεν μπορούν να αλληλεπιδράσουν με αυτά. Τέλος η χαμηλή διαπερατότητα μπορεί να αποκλείσει τη χρήση αυτής της μεθόδου ή η απορρύπανση να είναι ελλιπής.

Η μέθοδος αυτή έχει εφαρμοστεί στην Πενσυλβανία, στην Αριζόνα, στη Νεβάδα, στην Καλιφόρνια, στο Κολοράντο, στο Μεξικό και στον Καναδά (US.EPA, 2000).

8.1.5 Έκπλυση εδάφους και αφαίρεση (soil flushing/chromium extraction)

Η επί τόπου έκπλυση είναι η έγχυση ή η διήθηση ενός υδατικού διαλύματος στη ρυπασμένη ζώνη του εδάφους, ακολουθούμενη από άντληση του υπόγειου νερού και του διαλύματος που περιέχει τους απομακρυνόμενους ρυπαντές, επεξεργασία του στην επιφάνεια του εδάφους και απόρριψη ή επαναέγχυσή του. Μία σχηματική αναπαράσταση της επί τόπου έκπλυσης του εδάφους δίνεται στην εικόνα που ακολουθεί. Ο στόχος της επί τόπου έκπλυσης είναι η προώθηση των συμβατικών μεθόδων άντλησης και επεξεργασίας υποβοηθώντας ταυτόχρονα τη διαλυτότητα και κινητικότητα των ρύπων, επιταχύνοντας έτσι τη διαδικασία αποκατάστασης .



Εικόνα 13. Σχηματική απεικόνιση επιτόπιας διαδικασίας έκπλυσης (πηγή: Steimle, 1997).

Η εισαγωγή του διαλύματος έκπλυσης μπορεί να πραγματοποιηθεί στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους (vadose zone) στην κορεσμένη ζώνη ή και στις δύο. Τα διαλύματα έκπλυσης αποτελούνται μόνο από νερό, ή νερό με προσθήκη surfactants, συνδιαλυτικών μέσων, οξέων, βάσεων, οξειδωτικών μέσων, χηλικών ενώσεων και διαλυτών. Το εισαγόμενο διάλυμα έκπλυσης διηθείται από το έδαφος και οι διαλυτές ενώσεις που είναι παρούσες στο έδαφος διαλυτοποιούνται. Το διάλυμα εξαγωγής αντλείται από τον πυθμένα της ρυπασμένης ζώνη και κατεργάζεται σε μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση των ρύπων. Η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου οι παραμένουσες συγκεντρώσεις των ρύπων στο έδαφος ικανοποιούν τα θεσμοθετημένα όρια.

Για την επαφή του διαλύματος έκπλυσης με τη ρυπασμένη ζώνη και τη συλλογή του διαλύματος εξαγωγής μπορεί να χρησιμοποιηθεί ποικιλία διατάξεων που περιλαμβάνουν πηγάδια έγχυσης, οριζόντια πηγάδια, τάφροι, κανάλια διήθησης, επιφανειακά συστήματα διαβροχής, πηγάδια εξαγωγής, ανοικτά χαντάκια ή υπόγεια συστήματα συλλογής απορροών (http://mycourses.ntua.gr).

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο υπέδαφος, ένα φράγμα συγκράτησης σε συνδυασμό με χώμα από την έκπλυση ώστε να βοηθηθεί ο έλεγχος ροής των υγρών έκπλυσης. Για την εξαγωγή του εξασθενούς χρωμίου με τη χρήση έκπλυσης του εδάφους, οι ιδανικές συνθήκες είναι να είναι το έδαφος διαπερατό, με χαμηλές συγκεντρώσεις

οξειδίων του σιδήρου, να μην είναι αργιλώδες και να έχει υψηλές τιμές pH. Άλλες ιδιότητες που καθορίζουν την επιτυχία της μεθόδου είναι η υδραυλική αγωγιμότητα που επηρεάζει την ικανότητα επικοινωνίας των ρυπαντών με το εκχύλισμα, καθώς και είναι η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Στοές και γεωτρήσεις εξόρυξης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να επιτευχθεί η έκπλυση εδάφους και υπόγειων υδάτων.

Ένα πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί γρήγορα η απομάκρυνση του χρωμίου και ο στόχος απορρύπανσης. Επιπλέον κάποια διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την έκπλυση μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν μετά την απορρύπανση και το διαχωρισμό παρέχοντας εξοικονόμηση και μείωση δαπανών. Τέλος ο εξοπλισμός είναι σχετικά εύκολος στο να κατασκευαστεί και να λειτουργήσει.

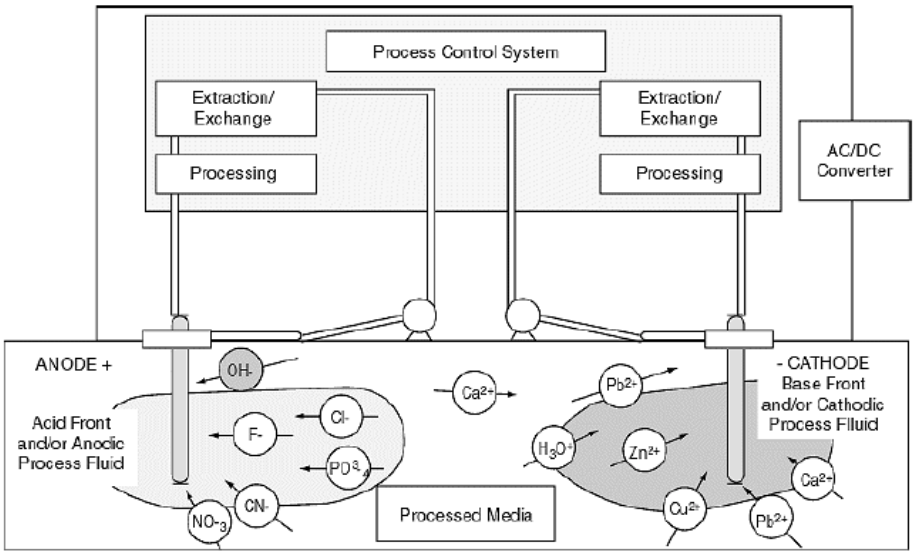
Τα μειονεκτήματα είναι ότι δεν μπορεί να εφαρμοστεί παντού, όπως όταν υπάρχει χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα και υψηλή περιεκτικότητα οργανικής ύλης. Επιπλέον είναι δύσκολο να εφαρμοστεί σε περιοχές που έχουν ρυπανθεί με περισσότερα από ένα είδος μετάλλου. Αξίζει να αναφερθεί ότι η μέθοδος είναι καινούργια, σε αναπτυσσόμενο στάδιο και δεν έχει δοκιμαστεί για πολλά χρόνια. Τα διαλύματα της επιφάνειας μπορεί να αφήσουν κατάλοιπα που να οδηγηθούν στον υδροφόρο ορίζοντα και να γίνει διάδοση προσμίξεων οριζόντια ή κάθετα. Τέλος, το σημαντικότερο ίσως όλων είναι ότι χρειάζεται ρυθμιστική έγκριση που θα κερδηθεί δύσκολα λόγω ανησυχιών για υπολείμματα και τοξικότητα στο διάλυμα έκχυσης.

Περιοχές όπου εφαρμόστηκε η μέθοδος αυτή είναι στο Lipari Landfill του New Jersey και στο Corvallis του Oregon στις ΗΠΑ (US.EPA, 2000).

8.1.6 Εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος (electroreclamation / electrokinetic)

Κατά τη μέθοδο αυτή, γίνεται διαχωρισμός και απομάκρυνση του χρωμίου, όπως και άλλων βαρέων μετάλλων και οργανικών ρυπαντών, από κορεσμένα και μη κορεσμένα εδάφη, απόβλητα και ιζήματα. Μια σειρά ηλεκτροδίων τοποθετείται στη ρυπασμένη περιοχή και στη συνέχεια εφαρμόζεται μια χαμηλή διαφορά δυναμικού (50 έως 150 βολτ). Στο νερό, τα ενεργά ηλεκτρόδια δημιουργούν ένα όξινο

περιβάλλον στην άνοδο και ένα βασικό περιβάλλον στην κάθοδο, με αποτέλεσμα το χρώμιο να συλλέγεται στην άνοδο. Συνήθως, για την αποφυγή σημαντικών διαφορών στην τιμή του pH μεταξύ ανόδου και καθόδου, τα ενεργά ηλεκτρόδια τοποθετούνται μέσα σε κεραμικά περιβλήματα τα οποία γεμίζουν με ένα ρευστό υλικό. Αυτό το ρευστό όχι μόνο κρατά μια ισορροπία του pH στην άνοδο και στην κάθοδο, αλλά βοηθά παράλληλα στη διαλυτοποίηση και στην κίνηση των ρυπαντών. Σχηματικά φαίνεται και η διαδικασία στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 14. Διαδικασία αποκατάστασης με εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος (πηγή : US.EPA, 2000).

Επίσης, μπορεί να εισαχθούν αντιδραστήρια στα ηλεκτρόδια ώστε να ενισχυθεί το ποσοστό αφαίρεσης ρύπων. Η αποδοτικότητα της απορρύπανσης επηρεάζεται από τον τύπο και τη συγκέντρωση των ρύπων, το είδος και τη χημεία του εδάφους.

Ένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι εφαρμόζεται και σε λεπτόκοκκα, χαμηλής διαπερατότητας ή ετερογενή εδάφη, στα οποία δύσκολα εφαρμόζονται άλλες τεχνολογίες. Επιπλέον κινητοποιεί προσμείξεις μετάλλων, χωρίς τη χρήση ισχυρών οξέων για την τροποποίηση του pH. Τέλος είναι μια τεχνική οικονομικά ανταγωνιστική, που μπορεί να εφαρμοστεί και σε ακόρεστα εδάφη και ισχύει για ευρύ φάσμα μολυσματικών παραγόντων.

Όμως, η διαδικασία της μεθόδου περιορίζεται από τη διαλυτότητα των προσμείξεων και την εκρόφηση των ρύπων από το έδαφος, μπορεί να μην είναι αποτελεσματική για την απορρύπανση πολλών μετάλλων, εάν οι συγκεντρώσεις τους είναι πολύ διαφορετικές. Επιπλέον, η αποκατάσταση μπορεί να είναι ελλιπής αν υπάρχουν περιοχές κακής ηλεκτρικής αγωγιμότητας (στάσιμες ζώνες) όπως πηγάδια ή αν οι

ρύποι έχουν μετακινηθεί αρκετά μακριά. Ετερογενέσεις ή μεγάλοι βράχοι κάτω από την επιφάνεια μπορεί να μειώσουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Μπορεί να προκληθεί ακινητοποίηση μεταλλικών ιόντων από ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις με φυσικά ή χημικά συστατικά, καθώς επίσης μπορεί τα βαρέα μέταλλα να ιζηματοποιηθούν κοντά στην κάθοδο. Τέλος μπορεί να είναι οικονομικά ασύμφορη η μέθοδος όταν υπάρχει ρύπανση σε μεγάλο βάθος.

Η μέθοδος απορρύπανσης από το χρώμιο με εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος, έχει εφαρμοστεί ήδη στην Καλιφόρνια, όπου είχε προκληθεί ρύπανση και υπήρχαν υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου λόγω λειτουργίας βιομηχανίας επιμετάλλωσης, ενώ στη Γερμανία όπου εφαρμόστηκε υπήρχε ρύπανση με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, νικελίου, χαλκού, ψευδαργύρου και καδμίου (US.EPA, 2000).

8.1.7 Φυσική αποκατάσταση/εξασθένηση ρύπανσης (Natural Attenuation)

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η μάζα, η τοξικότητα, η κινητικότητα, ο όγκος ή η συγκέντρωση των ρύπων στα υπόγεια νερά μειώνεται με τη βοήθεια διαφόρων φυσικών, χημικών ή βιολογικών διεργασιών οι οποίες κάτω από ευνοϊκές συνθήκες δρουν χωρίς την ανθρώπινη παρέμβαση. Αυτές οι επί τόπου διεργασίες περιλαμβάνουν τη βιοαποδόμηση, τη διασπορά, την αραίωση, την προσρόφηση, την εξάτμιση, τη χημική ή βιολογική σταθεροποίηση και τη μετατροπή ή την καταστροφή των ρύπων. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US. EPA) ακόμα και με τη μέθοδο αυτή απαιτείται η ίδια σχολαστικότητα στο χαρακτηρισμό της ρυπασμένης περιοχής και στην παρακολούθηση των ρύπων όπως και στις υπόλοιπες μεθόδους. Για το λόγο αυτό, ο πλέον αποδεκτός όρος για το χαρακτηρισμό της μεθόδου είναι «Φυσική μείωση των ρύπων υπό παρακολούθηση».

Φυσική εξασθένηση του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να συμβεί κάτω από το έδαφος (στο υπόγειο περιβάλλον), με αναγωγή του από κάποια οργανική ύλη, υδροξείδια του σιδήρου ή θειούχο σίδηρο. Πριν από την επιλογή της φυσικής εξασθένησης, σαν εναλλακτική λύση για την εξυγίανση, οι ακόλουθες προϋποθέσεις πρέπει να έχουν αποδειχθεί ότι : 1) υπάρχει φυσικός αναγωγέας (π.χ. υδροξείδια του σιδήρου) εντός του υδροφορέα, 2) η ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου και των άλλων αντιδραστικών στοιχείων δεν υπερβαίνουν την ικανότητα του υδροφορέα να τα

ανάγει, 3) η ταχύτητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα μεταφοράς του υδατικού εξασθενούς χρωμίου στο ρυπασμένο χώρο, 4) ότι το Cr(VI) παραμένει αμετακίνητο και 5) ότι δεν υπάρχει καθαρή οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές.

Πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου, είναι ότι είναι πολύ λιγότερο δαπανηρή από άλλες επιτόπιες τεχνολογίες απορρύπανσης. Μπορεί να αφαιρέσει ακόμα και τα χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης του χρωμίου, που η μέθοδος άντλησης και επεξεργασίας δεν μπορεί. Δεν απαιτούνται πολλές κατασκευές στην επιφάνεια και υπάρχει όσο το δυνατόν λιγότερη ανθρώπινη παρέμβαση στο περιβάλλον, ενώ μπορεί να εφαρμοστεί και σε συνδυασμό με άλλα διορθωτικά μέτρα.

Από την άλλη πλευρά, ο σημαντικά μεγάλος χρόνος για την αποκατάσταση και η απαιτούμενη συνεχής παρακολούθηση για μεγάλο χρονικό διάστημα καθώς και το κόστος της παρακολούθησης το οποίο μπορεί να γίνει απαγορευτικό, αποτελούν σημαντικά μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής. Άλλο ένα πρόβλημα είναι η έλλειψη πληροφοριών σχετικά με το ρυθμό οξείδωσης και αναγωγής και η δυνατότητα συνέχισης και μετανάστευσης της ρύπανσης. Οι υδρολογικές και γεωχημικές συνθήκες που επιτρέπουν τη φυσική εξασθένηση, είναι πιθανόν να αλλάξουν με την πάροδο του χρόνου και να οδηγήσουν σε νέα ανανεωμένη κινητικότητα των προηγούμενων σταθερών ρύπων, επηρεάζοντας αρνητικά την αποτελεσματικότητα της απορρύπανσης.

Μια από τις πιο επιτυχημένες προσπάθειες ποσοτικοποίησης φυσικής εξασθένησης του εξασθενούς χρωμίου ήταν στον υδροφόρο ορίζοντα Trinity Sand στο Τέξας. Όπου σύμφωνα με ερευνητές σχεδόν τα τρία τέταρτα του Cr(VI) που υπήρχε αρχικά αφαιρέθηκε κάτι που εξηγείται από παρουσία δισθενούς σιδήρου και οργανικής ύλης, όπου ήταν τα κύρια αναγωγικά μέσα (US.EPA, 2000).

.

8.1.8 Φυτοεξυγίανση/ φυτοαποκατάσταση (phytoremediation)

Η φυτοαποκατάσταση είναι η ονομασία που έχει δοθεί σε μία ομάδα από τεχνολογίες που χρησιμοποιούν φυτά και τους σχετιζόμενους με αυτά μικροοργανισμούς για την επί τόπου μερική ή πλήρη αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, ιλύων, ιζημάτων και υπόγειων νερών. Οι τεχνολογίες φυτοαποκατάστασης εφαρμόζονται για την

αντιμετώπιση τόσο οργανικών όσο και ανόργανων ρύπων. Στους ρύπους αυτούς συμπεριλαμβάνονται υδρογονάνθρακες, χλωριωμένες ενώσεις, φυτοφάρμακα, εκρηκτικά, βαρέα μέταλλα, μεταλλοειδή και ραδιενεργά υλικά.

Τα φυτά βοηθούν στην αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών μέσω μιας σειράς μηχανισμών. Μερικά φυτά μπορεί να είναι ανθεκτικά σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών χημικών ουσιών χωρίς να παρουσιάζουν ενδείξεις τοξικότητας ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να προσλαμβάνουν και να μετατρέπουν χημικές ενώσεις σε λιγότερο τοξικές μορφές. Επιπρόσθετα, προκαλούν την έναρξη αντιδράσεων χημικής αποδόμησης οργανικών ενώσεων στη ριζόσφαιρα, μέσω της έκκρισης ουσιών και ενζύμων από τις ρίζες τους. Επίσης ορισμένα φυτά που ονομάζονται υπερσυσσωρευτές (hyperaccumulators), απορροφούν και αφομοιώνουν ασυνήθιστα υψηλά ποσά μετάλλων. Η ανάπτυξη αυτών των φυτών σε ρυπασμένα εδάφη και η εκρίζωσή τους σε καθορισμένες χρονικές περιόδους έχει ως αποτέλεσμα την απορρύπανση του εδάφους. Άλλα φυτά μπορεί να ακινητοποιήσουν τους ρύπους στο έδαφος μέσω μηχανισμών απορρόφησης και συσσώρευσης στις ρίζες, ή μέσω καταβύθισης ή ακινητοποίησης εντός της ζώνης του ριζικού τους συστήματος. Συνεπώς και με βάση την τελική κατάληξη των ρύπων, η φυτοαποκατάσταση μπορεί να θεωρηθεί ως τεχνική αποδόμησης, εξαγωγής ή περιορισμού.

Όσον αφορά το χρώμιο, οι μηχανισμοί που ενδείκνυνται είναι φυτοσταθεροποίηση και φυτοεξαγωγή. Η αναφέρεται στη χρήση συγκεκριμένων φυτών για τη μεταφορά μετάλλων από το έδαφος και την συγκέντρωσή τους στις ρίζες και στα υπέργεια τμήματα του φυτού. Η φυτοεξαγωγή βασίζεται κυρίως σε συγκεκριμένα είδη φυτών τα οποία καλούνται υπερσυσσωρευτές «hyperaccumulators» και τα οποία απορροφούν ασυνήθιστα μεγάλες ποσότητες μετάλλων σε σύγκριση με άλλα φυτά. Ένα φυτό υπερσυσσωρευτής έχει την ικανότητα απορρόφησης έως και 100 φορές μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλου σε σχέση με ένα κοινό φυτό. Έτσι, για παράδειγμα, ένα φυτό υπερσυσσωρευτής μπορεί να συγκεντρώσει περισσότερο από 1.000 mg/kg η 0,1 τοις εκατό (επί ξηρού βάρους) μετάλλων όπως χρώμιο. Η φυτοσταθεροποίηση αφορά τη χρήση συγκεκριμένων φυτικών ειδών για την ακινητοποίηση των ρύπων στο έδαφος μέσω απορρόφησης και συσσώρευσης από τις ρίζες, προσρόφηση στις ρίζες, ή καταβύθιση, συμπλοκοποίηση και αναγωγή μετάλλων εντός του ριζικού συστήματος. Η φυτοσταθεροποίηση εστιάζεται γενικά στη ρύπανση από μέταλλα. Τα κυριότερα μέταλλα που έχουν αναγνωριστεί ως αυτά που παρουσιάζουν την υψηλότερη δεκτικότητα στη φυτοσταθεροποίηση είναι ο μόλυβδος, το χρώμιο και ο

υδράργυρος. Εργαστηριακές μελέτες έχουν αποδείξει ότι το φυτό σινάπι (Indian mustard) παρουσιάζει την ικανότητα φυτοσταθεροποίησης του Pb και του εξασθενούς Cr (http://mycourses.ntua.gr). Επιπλέον, με φύτευση λευκών μπορεί να παρεμποδιστεί η διείσδυση του εξασθενούς χρωμίου διότι οι ρίζες τους δημιουργούν αναγωγικό περιβάλλον και μετατρέπουν το χρώμιο σε τρισθενές.

Η μέθοδος της φυτοαποκατάστασης έχει ως πλεονεκτήματα ότι το κόστος εφαρμογής είναι χαμηλό, γίνεται επιτόπου, είναι εύκολα αποδεκτή από το ευρύ κοινό και ο βαθμός όχλησης των δραστηριοτήτων στην περιοχή είναι χαμηλότερος από την εφαρμογή οποιασδήποτε άλλης εντατικής τεχνολογίας αποκατάστασης. Όμως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση υδροφορέων που βρίσκονται σε μεγάλο βάθος. Επιπλέον, σε περιπτώσεις όπου οι συγκεντρώσεις ρυπαντών κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα, η τεχνική αυτή μειονεκτεί καθώς οι συγκεντρώσεις των ρυπαντών μπορεί να αποβούν τοξικές για τα φυτά, με αποτέλεσμα την αναχαίτιση της ανάπτυξής τους. Τέλος, υπάρχει κίνδυνος μεταφοράς της ρύπανσης από ένα μέσο σε ένα άλλο, μια ενδεχόμενη μελλοντική αποδέσμευση ρυπαντών θα πρέπει να προληφθεί και για το λόγο αυτό θα πρέπει αν διασφαλιστεί η μακροχρόνια συντήρηση της βλάστησης ή η αυτό-συντήρησή της, καθώς και είναι πιθανή η βιοσυσσώρευση των μετάλλων στα ζώα (US.EPA, 2000).

Επειδή η αύξηση των επιπέδων της ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων νερών τις τελευταίες δεκαετίες έχει εισάγει μια εξαιρετικά σοβαρή απειλή για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, τη βιοποικιλότητα, και για την ανθρώπινη υγεία, πραγματοποιούνται συνεχώς έρευνες για να βρεθούν βέλτιστες λύσεις για την απορρύπανσή τους και νέα αναγωγικά μέσα. Προσφάτως πραγματοποιήθηκε έρευνα για την επί τόπου αποκατάσταση υπόγειων υδροφορέων με χρήση του νανοσιδήρου, μια πρότυπη τεχνική με σημαντικά πλεονεκτήματα. Αποτελεί μια επί τόπου τεχνική με ήπιες παρεμβάσεις στο χώρο, που περιλαμβάνουν κυρίως συστήματα έκχυσης του νανοσιδήρου στο ρυπασμένο υπέδαφος και συστήματα παρακολούθησης των επιπέδων απορρύπανσης. Επίσης, η σχετική ταχύτητα των αντιδράσεων απορρύπανσης λόγω της πολλαπλάσιας ειδικής επιφάνειας και μεγάλης ενεργότητας του νανοσιδήρου είναι πολύ μεγαλύτερη έναντι αυτής των συστημάτων που περιλαμβάνουν χρήση μεταλλικού σιδήρου. Έπειτα από εργαστηριακές δοκιμές αποδείχθηκε ότι ο νανοσίδηρος που παρήχθη μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την ακινητοποίηση του εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια ύδατα (Ανδρέου, 2010) .

9. Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής ειδίκευσης μελετήθηκε η διερεύνηση ρύπανσης υπόγειων υδροφορέων με χρώμιο. Τα κυριότερα συμπεράσματα από την εκπόνηση της παρούσας έρευνας περιγράφονται παρακάτω:

- Το χρώμιο ανήκει στην κατηγορία βαρέων μετάλλων και συναντάται στο περιβάλλον και πιο συγκεκριμένα στον αέρα, στο νερό, στο έδαφος, στα πετρώματα και στην ηφαιστειακή σκόνη. Κατέχει ποικιλία οξειδωτικών καταστάσεων με επικρατέστερες την τρισθενή και εξασθενή. Ιδιαίτερα στα υπόγεια ύδατα, η οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από το Eh (οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες) και το pH (όξινο ή αλκαλικό). Σε γενικές γραμμές το Cr(IV) κυριαρχεί κάτω από οξειδωτικές συνθήκες και το Cr(III) υπό αναγωγικές.
- Η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές μπορεί να πραγματοποιηθεί από διάφορους δέκτες ηλεκτρονίων, συμπεριλαμβανομένων των οξειδίων του μαγγανίου (πυρολουσίτης, β-MnO_2, μπιρνεσίτης, δ-MnO_2, κρυπτομέλανας, α-MnO_2), H_2O_2, των αερίων O_2 και ίσως οξυυδροξειδίων του Fe(III). Ενώ οι σημαντικότεροι παράγοντες για την αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο είναι διαλυμένος Fe(II), μεταλλεύματα με Fe(II), σουλφίδια (θείο που έχει αναχθεί) και οργανική ύλη.
- Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου θεωρούνται ως ύποπτες καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες και τοξικές για την αναπαραγωγή, ενώ το τρισθενές χρώμιο θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό. Σε πολλές χώρες έχουν καταγραφεί περιστατικά σε εργαζόμενους στις βιομηχανίες χημικών χρωμίου αποδεικνύοντας ότι υπάρχει σαφής σχέση μεταξύ της έκθεσης σε χρώμιο και του καρκίνου των πνευμόνων. Ενώ πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε ζώα έχουν δείξει ότι υπάρχει μεγάλη πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου όταν σε συνδυασμό με πόση νερού που περιέχει εξασθενές χρώμιο, υπάρχει παράλληλα και έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία.
- Η προέλευση του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να είναι είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, είτε από γηγενείς. Όσον αφορά τις ανθρώπινες πηγές είναι οι μεταλλουργικές βιομηχανίες, η παραγωγή πυρίμαχων υλικών, ηλεκτρολύτες, καύση καυσίμων, παραγωγή χημικών προϊόντων χρωμίου (χρωμικά, διχρωμικά, χρωστικές ουσίες, τριοξείδιο χρωμίου, άλατα χρωμίου), εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου, παραγωγή φωσφορικού οξέος σε θερμικές κατεργασίες, επένδυση φρένων, επεξεργασία δέρματος, καύση απορριμμάτων και ιλύς. Ποσοστιαία το χρώμιο και οι ενώσεις του βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη

μεταλλουργία με ποσοστό 67-75%, στη χημική βιομηχανία 11-15%, σε πυρίμαχα υλικά 11-18% και άμμοι χυτηρίων 3% .

- Όσον αφορά τη φυσική προέλευση, είναι ήδη γνωστό ότι το οξείδιο του Cr(III) αποτελεί μια από τις 10 πιο διαδεδομένες ουσίες στο φλοιό της γης. Στο γεωλογικό περιβάλλον αφθονεί σε πυριγενή πετρώματα (γάβροι, περιδοτίτες, δουνίτες και πυρόξενοι) και σε ηφαιστειακά (βασάλτες). Εντοπίζεται συνήθως σε υπερβασικά πυριγενή πετρώματα (π.χ. οφιόλιθοι) καθώς και στα μεταμορφωμένα ισοδύναμά τους (σερπεντίνης), όπως επίσης και σε διάφορους τύπους σχιστολίθων. Οι συγκεντρώσεις που έχουν ανιχνευθεί σε υπερβασικά πετρώματα σχετίζονται με την έντονη παρουσία φωσφόρου. Επιπλέον, ο μπιρνεσσίτης είναι ένα ορυκτό πλούσιο σε τρισθενές και τετρασθενές μαγγάνιο, που συνήθως συνυπάρχει σε υπερβασικά πετρώματα και οδηγεί στη φυσική αύξηση του εξασθενούς χρωμίου. Τέτοια πετρώματα υπάρχουν στις περιοχές γύρω από τον Ειρηνικό αλλά και στη λεκάνη της Μεσογείου.
- Εξετάζοντας χαρακτηριστικά παραδείγματα ρύπανσης υπόγειων υδροφορέων από εξασθενές χρώμιο φυσικής προέλευσης και με βάση το γεωλογικό υπόβαθρο της εκάστοτε περίπτωσης προέκυψε ότι έχει ανιχνευτεί υψηλή συγκέντρωση Cr(VI) σε ξηρές αλλούβιες λεκάνες, όπου η υδρόλυση των αστρίων και κοινών υπερβασικών ορυκτών, όπως αυγίτης και βιοτίτης, που υπήρχαν σε αλλουβιακές προσχώσεις προκάλεσε αλκαλικές συνθήκες, σε συνδυασμό με μεταλλεύματα καλσίτη και επιπλέον, η απουσία δισθενούς σιδήρου, οργανικής ύλης και αναγωγικών μέσων συντέλεσε στη διατήρηση του αλκαλικού χαρακτήρα και τη μετατροπή του τρισθενούς σε εξασθενές.
- Εξασθενές χρώμιο έχει ανιχνευτεί σε περιοχές όπου υπάρχουν ορυκτά με χρωμιώδη μεταλλεύματα, όπου στη χρωμιώδη ζώνη το pH των υδάτων έγινε αλκαλικό λόγω απελευθέρωσης ιόντων μαγγανίου κατά τη διάρκεια δευτερογενούς αλλοίωσης υπερβασικών πετρωμάτων (περιδοτίτες) σε σερπεντινίτες με αποτέλεσμα την παραγωγή εξασθενούς χρωμίου.
- Σε αλατούχες άλμες σε αφυδατωμένες λεκάνες-φυσικές άλμες, , όπου έχουν ανιχνευθεί υψηλές συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου και λόγω πολύ υψηλών τιμών pH, είναι πιθανόν να ευνοείται η παραγωγή εξασθενούς χρωμίου.
- Σε υπερθερμικές εκτάσεις σερπεντινίτη, όπου τα πρόσφατα και παλαιοτέρα τεκτονικά φαινόμενα και υδροθερμικά προκάλεσαν την αλλοίωση χρωμιτών ενισχύοντας τη δυνατότητα απελευθέρωσης του χρωμίου.

- Σε οφιολιθικά πετρώματα και πυρόξενους, αφού πραγματοποιήθηκε αποσάθρωση του πυρόξενου (αυγίτη) και ακολούθησε οξείδωση του Cr(III) από οξείδια μαγγανίου σε αλκαλικό περιβάλλον.
- Καθώς και σε υπερβασικά πετρώματα και ορυκτά που στην επιφάνειά τους έχουν φωσφορικό άλας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η Ελλάδα είναι μια χώρα με σημαντικές εμφανίσεις υπερβασικών πετρωμάτων που ευνοούν την εμφάνιση εξασθενούς χρωμίου.
- Η απομάκρυνση του χρωμίου από υπόγειους υδροφορείς παραμένει ένα σημαντικό ζήτημα στον τομέα της περιβαλλοντικής αποκατάστασης και είναι αναγκαία η λήψη μέτρων απορρύπανσης και προστασίας των υδροφορέων. Οι τεχνολογίες απορρύπανσης των υπόγειων υδάτων αφορούν την ανάληψη ενεργειών για την περιβαλλοντική αποκατάσταση των υδροφορέων που έχουν ήδη ρυπανθεί.
- Μια από τις κυριότερες τεχνολογίες απορρύπανσης είναι η μέθοδος άντλησης και απορρύπανσης (pump and treat methods). Η τεχνολογία αυτή είναι δοκιμασμένη και κατάλληλη για κάθε είδος ρύπου, όμως είναι προβληματική η απομάκρυνση του ρύπου μέσω άντλησης για ανομοιογενή εδάφη. Επιπλέον, πετυχαίνει μείωση της συνολικής μάζας του ρύπου αλλά είναι δύσκολη η επίτευξη επιτρεπτών ορίων.
- Μια άλλη τεχνολογία είναι η γεωχημική σταθεροποίηση (geochemical fixation) που χρησιμοποιείται για την επιτόπια αποκατάσταση και σταθεροποίηση του εξασθενούς χρωμίου, διατηρώντας το ως διαλυμένο χρώμιο στην ακόρεστη ζώνη.
- Τα διαπερατά αντιδρώντα φράγματα (PRBs) αποτελούν μια επιτόπου παθητική ζώνη επεξεργασίας του ρυπασμένου ύδατος και συνήθως τοποθετούνται κάθετα στη ροή του υπόγειου ύδατος και της ζώνης ρύπανσης έτσι ώστε όλο το ρυπασμένο ύδωρ να περνάει από τη δίοδο. Η τεχνολογία αυτή εκμεταλλεύεται τη φυσική ροή του υπογείου ύδατος για την παθητική του εξυγίανση, καθώς δεν απαιτείται καμιά εξωτερική πηγή ενέργειας.
- Η μέθοδος δραστικών ζωνών (reactive zones) εφαρμόζεται επί τόπου και βασίζεται στη δημιουργία μιας ζώνης που βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια όπου μεταναστεύουν οι ρυπαντές και εκεί ακινητοποιούνται ή μετατρέπονται σε αβλαβή τελικά προϊόντα.
- Η έκπλυση εδάφους και αφαίρεση (soil flushing/chromium extraction) είναι η επί τόπου έγχυση ή διήθηση ενός υδατικού διαλύματος στη ρυπασμένη ζώνη του εδάφους, ακολουθούμενη από άντληση του υπόγειου νερού και του διαλύματος που περιέχει τους απομακρυνόμενους ρυπαντές, επεξεργασία του στην επιφάνεια του εδάφους και απόρριψη ή επαναέγχυσή του.

- Η φυσική αποκατάσταση/εξασθένηση ρύπανσης (Natural Attenuation) μπορεί να συμβεί κάτω από το έδαφος (στο υπόγειο περιβάλλον), με αναγωγή του από κάποια οργανική ύλη, υδροξείδια του σιδήρου ή θειούχο σίδηρο.
- Η φυτοεξυγίανση/ φυτοαποκατάσταση (phytoremediation) η ονομασία που έχει δοθεί σε μία ομάδα από τεχνολογίες που χρησιμοποιούν φυτά και τους σχετιζόμενους με αυτά μικροοργανισμούς για την επί τόπου μερική ή πλήρη αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, ιλύων, ιζημάτων και υπόγειων νερών. Όσον αφορά το χρώμιο, οι μηχανισμοί που ενδείκνυνται είναι φυτοσταθεροποίηση και φυτοεξαγωγή.
- Ωστόσο χρειάζονται περαιτέρω έρευνες για την φυσική προέλευση του εξασθενούς χρωμίου και των φαινομένων ρύπανσης των υπόγειων υδροφορέων με Cr. Ενώ απαιτείται και περαιτέρω μελέτη τεχνολογιών απορρύπανσης και προστασίας των υπόγειων υδάτων.

10. Βιβλιογραφία

10.1 Βιβλία, Μελέτες και Δοκίμια

Αλεξάκης Δ. (2002). Η επίδραση γεωλογικών και ανθρωπογενών παραγόντων στην ποιότητα και χημική σύσταση των υπογείων νερών περιοχών της Ανατολικής Αττικής. Διδακτορική διατριβή. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών. 261p.

Αναστόπουλος Μ. (2009). «Ειδοταυτοποίηση Cr σε πόσιμο νερό με στήλη νανοσωλήνων άνθρακα σε σειρά με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος». Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης. Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών: Τεχνολογίες προστασίας περιβάλλοντος. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας. 133p.

Anderson R.A.. (1981). “Nutritional role of chromium”. Science of the Total Environment 17 (1) : 13-29.

Ανδρέου Ανδρέας (2010). Σύνθεση και χρήση νανοδομημένου σιδήρου για τον καθαρισμό υπογείων υδάτων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο. Διπλωματική εργασία σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Υπεύθυνος Καθηγητής κ. Ξενίδης Άνθιμος.115p

Apte D.A., Tare V., Bose P. (2005). “Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment”. Journal of Hazardous Materials. B 128. 164-174

Becquer T, Quantin C., Sicot M. and Boudot P. (2003). Chromium availability in ultramafic soils from New caledonia. The Science of the Total Environnement 301 : 367-373.

Bertol R. et al. (2009). “Natural occurrence of hexavalent chromium in a sedimentary aquifer in Urânia , State of São Paulo, Brazil”. An Acad Bras Cienc 81 (2) 227-242.

Βουτσαδάκη Ε. (2009). «Προσδιορισμός Cr(VI) στο πόσιμο νερό και η προέλευσή του». Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης «Επιστήμη και μηχανική περιβάλλοντος». Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών Τμήμα Χημείας. 130 p.

Bratakos MS, Lazos EC., Bratakos SM. (2002). “Chromium content of selected Greek foods”. The Science of the Total Environnement. 290. (1-3) : 47-58.

Brown University (2007). (Media Relations): "Chromium 6: A killer compound with an improbable trigger"

(http://www.brown.edu/Administration/News_Bureau/2006-07/06-115.html).

Γαρμπή et al. (2005). Εξυγίανση Υπογείων Υδάτων με Συγκλίνοντα Φράγματα και Διόδους. Εφαρμογή Πεδίου με BTEX. Ολοκληρωμένη Διαχείριση Υδατικών Πόρων. 79-85. (http://www.srcosmos.gr/srcosmos/)

Γιαννουλόπουλος Π. (2008). «Αναγνωριστική υδρογεωλογική-υδρογεωχημική έρευνα ποιοτικής επιβάρυνσης των υπογείων νερών της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης του Ασωπού Ν. Βοιωτίας». ΙΓΜΕ. Τομέας Υδατικών πόρων και περιβάλλοντος. Διεύθυνση Υδρογεωλογίας. Γ2834/Υ2062. 74 p.

Calder LM (1988). Chromium contamination of grondwater. In: Nriagru OJ and Nieboer E (eds.).Chromium in the Natural and Human Environments. New York. 215-229.

Camacho-Robles J., Armienta M.A. (2000). "Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico". Journal Geochemical Exploration 68. 167-181.

Chakrabarti S. et al. (2009). "Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst". Chemical Engineering Journal 153. 86-93.

Davidson T. et al. (2004). "Exposure to chromium (VI) in the drinking water increases susceptibility to UV-induced skin tumors in hairless mice". Toxicology and Applied Pharmacology. 196. 431-437.

Deng B. et al. (2001). "Cr(VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics". Environmental Science and Technology. 35. 2219-2225.

DiSilvestro RA. & Dy E. (2007). "Comparison of acute absorption of commercially available chromium supplements". Trace Elem. Med. Biol. 21 (2). 120-124.

Δημήτρουλα Ε. (2009). «Κινητικότητα εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)] σε εδάφη της περιοχής Ωροπού». Διπλωματική εργασία. Τμήμα Μηχανικών περιβάλλοντος. Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης. Πολυτεχνείο Κρήτης. 114p.

Eary E.L., Rai D. (1987). “Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium (VI) by reaction with manganese dioxide”. Environmental Science & Technology 21 (12). 1187-1193.

Environmental Health Perspectives (2000): "Focus: Reflections on Hexavalent Chromium.

Ένωση Ελλήνων Χημικών (2007). «Θέσεις για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr(VI) στα υπόγεια νερά». Επιστημονικό τμήμα περιβάλλοντος, υγείας και ασφάλειας της εργασίας. 11p

Fantoni D., Brozzo G., Canepa M. et al. (2002). “Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks”. Environmental geology. Vol. 42, No 8, 871-882.

Fan AM & Harding-Barlow J. (1987). "Chromium", in "Genotoxic and carcinogenic metals. Environmental and occupational occurence exposure. Advances in modern environmental toxicology", Vol. XI. eds. Fishbein et al., Princetown, Princetown Scientific Publishing, 87-125.

Fendorf S., Zasoski R. (1992). Chromium (III) Oxidation by δ-MnO_2. Characterization. Environ. Sci. Technol. Vol. 26, No. 1, 79-85

Godgul G., Sahu K. C., (1995). Environ.Geol., Chromium contamination from chromite mine, 25, 251-257.

Grohse, P.M., Gutknecht, W.F., Hodson, L., and Wilson, B.M., (1988). The fate of hexavalent chromium in the atmosphere: Research Triangle Institute Report on CARB Contract No. A6–096–32, Report Number ARB/R–89/379, California Air Resources Board, Sacramento, CA.

INCHEM (Geneva 1988), International Programme on Chemical Safety: "Environmental Health Criteria 61: CHROMIUM"

Ιωάννου Ι. (2001). Μελέτη της προσρόφησης βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων στα ιζήματα του Θερμαικού Κόλπου. Διδακτορική διατριβή. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Jacobs A. and Testa S. Overview of Chromium (VI) in the environment: Backround and History from Chromium(VI) Handbook edited by Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, CRC Press. 22p.

Καρατζάς Γ. (2003). Ροή υπόγειων υδάτων και μεταφοράς ρύπων. Σημειώσεις Πανεπιστημιακές. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

King L.D. (1988). Journal of environmental quality, retention of metals by several soils of the Southest United States 17 (2) 239-246.

Κονισπολιάτης Ν. (2004). Περιβαλλοντική γεωχημεία (Σημειώσεις από την παράδοση). Ε.Μ.Π., Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών. 120 p.

Kotas J. and Stasicka Z. (2000). "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation". Environmental Pollution 107.3. 263-283

Lan Y. et al (2007). "Influence of soil minerals on Cr(VI) reduction by sulfide under anoxic conditions ". Environmental Science and Technology. 31. 2039-2044.

Λειβαδίτη-Αλεξούλη (2003). Γενική Γεωλογία (Γεωμορφολογία). Σημειώσεις Πανεπιστημιακές. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών. 129 p.

Μαμάης Δ. (2009). Υδατικό περιβάλλον και ανάπτυξη. Σημειώσεις Πανεπιστημιακές. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. ΔΠΜΣ Περιβάλλον & Ανάπτυξη. Σχολή Πολιτικών Μηχανικών. Τομέας Υδατικών Πόρων. Εργαστήριο Υδρολογίας.

Mastorakis N. (2009). "Unsafe chromium and its Environmental health effects of Orissa chromite mines". Proceedinds of the International Conference on Energy and Environment Technologies and equipment. 111-122.

Megharaj, M., Avudainayagam, S., Owens, G., Kookana, R.S., Chittleborough, D., Naidu, R. 2003. Chemistry of Chromium in Soils with Emphasis on Tannery Waste sites. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. 178: 53-91.

Μεγρέμη Ι. (2001). «Κατανομή Cr, Ni, Mn και Zn σε Fe-Ni ούχους λατερίτες από την ευρύτερη περιοχή Ν. Αρτάκη Εύβοιας και η επίδρασή τους στο περιβάλλον». Μεταπτυχιακή εργασία. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος (ΕΚΠΑ). Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας. 95p.

Νάνου-Γιαννάρου Α. (2010). Υδραυλική και Υδρολογία υπόγειων νερών. Σημειώσεις Πανεπιστημιακές. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Δ.Π.Μ.Σ. "Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών πόρων". 127 p.

NIOSH (2008). Safety and Health Topic "Hexavalent Chromium".

Oze C., Bird D., Fendorf S. (2007). "Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater". PNAS. Vol. 104.No 16. 6544-6549.

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

OSHA (2006). "Health effects of hexavalent chromium". OSHA factsheet. 2p.

Palmer C. and Puls R. (1994). "Natural Attenuation of hexavalent Chromium in groundwater and soils". US Environmental Protection Agency. Groundwater Issue.540/S-94,12 p.

Palmer, C.D. & P.R. Wittbrodt. (1991). "Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated sites." Environmental Health Perspectives. Vol. 92. 25-40.

Papp J. F. (2007). A national mineral commodity perspective: Reston, VA, U.S. Geological Survey Open File Report 1167. 49 p

Pettine, M., Campanella, L., Millero, F.J., 2002, Reduction of hexavalent chromium by H_2O_2 in acidic solutions, Environ. Sci. Technol., vol. 36, n. 5. 901-907.

Rai D., Eary L.E., Zachara J.M. (1989). Environmental chemistry of chromium. Sci. Tot. Environ. 86, 15p.

Richard F., Bourg A. (1991). Aqueous geochemistry of chromium : a review. Wat. Res. Vol. 25, No. 7, 807-816

Robertson F.N. (1976). Groundwater, Hexavalent chromium in the groundwater in Paradise Valley, Arizona, 13, 6, 516-527.

Ross D.S., Bartlett R.J. (1981). "Evidence for non-microbial oxidation of manganese in soil". Soil Sci. 132. 153-160.

Rouse, J.V. (1997). "Natural and Enhanced Attenuation of CCA Components in Soil and Groundwater." Paper Presentation for the 93rd Annual Meeting of the American Wood-Preservers' Association. 27-29.

Rowbotham A.L., Levy L. S., Shulker L.K. "Chromium in the environment : an evaluation of exposure of the UK general population and possible adverse health effects". Toxicol. Environ. Health B., 3, 145-178.

Santonen et al. (2009). World health organization, inorganic chromium (III) compounds (concise international chemical assessment document 76). 91p.

Sedman R.M. (2006). “Review of the evidence regarding the carcinogenicity of hexavalent chromium in drinking water”. Journal of Env. Science and Health. Part C. 24. 155-182.

Seigneur C. and Constantinou E. (1995). Chemical kinetics mechanism for atmospheric chromium. Environmental science and technology. Vol. 29, 222-231.

Shanker A., Cervantes C., Loza - Tavera H, Avudainayagam S. (2005). “Chromium toxicity in plants”. Environmental International. Vol.31, Issue 5, 739-753.

Στάμου Α. et al. (2009). Το πρόβλημα του Ασωπού ποταμού. Προτάσεις αντιμετώπισής του. Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας. 105 p.

Stanin F. , Pirnie M. (2004). The transport and fate of Cr(VI) in the environment. CRC Press. L1608_C05. 161-212.

Steimle, R. (1997). “In Situ Flushing Team Meeting.” Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center Presentation. TP-97-04.

Suthersan, S. (1997). Remediation Engineering: Design Concepts. Lewis Publishers, Boca Raton.

ΤΕΕ (2007). «Το πρόβλημα του Ασωπού ποταμού-προτάσεις αντιμετώπισής του». Τεχνική Έκθεση του ΤΕΕ, με ομάδα εργασίας Ζιώγας et al. 93p.

US. EPA (2000). “In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium” Technical Resource guide. 84 p.

US. EPA (2006). Groundwater & Drinking water. “Consumer Factsheet on: CHROMIUM”.

Vidic, R. & F. Pohland. (1996). Treatment Walls. Ground-water Remediation Technologies Analysis Center.

WHO (1997), International Agency for Research on Cancer Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding.

10.2 Δικτυακοί τόποι

- Cliffs natural resources - international mining and natural resources company, http://www.cliffsnaturalresources.com
- Ερευνητική Ομάδα itia, Τομέας Υδατικών πόρων και περιβάλλοντος, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ. , http://itia.ntua.gr/nikos/ydatiko/index.htm
- Εγκυκλοπαίδεια Βικιπαιδεία , http://en.wikipedia.org/wiki/Crocoite
- Θωμαΐδης Ν., Βαλαβανίδης Θ., Ευσταθίου Κ., http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
- Indian bureau of mines , http://ibm.nic.in/
- Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π. , http://press.ntua.gr/
- Quarterly global chrome and stainless review, http://www.metalbulletinresearch.com/global.chrome
- Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ, Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, Θεωρία Κοιτασματολογία μεταλλευμάτων, Καθηγητής Βαβελίδης Μ. , http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/chrom.pdf
- Χημικά εργαστήρια Αλέξ. Γούναρη, http://www.waterlabs.gr/
- University of Athens – Department of Chemistry , www.chem.uoa.gr
- Υλικό μελών Πολυτεχνειακής Κοινότητας, http://users.ntua.gr/

  http://mycourses.ntua.gr