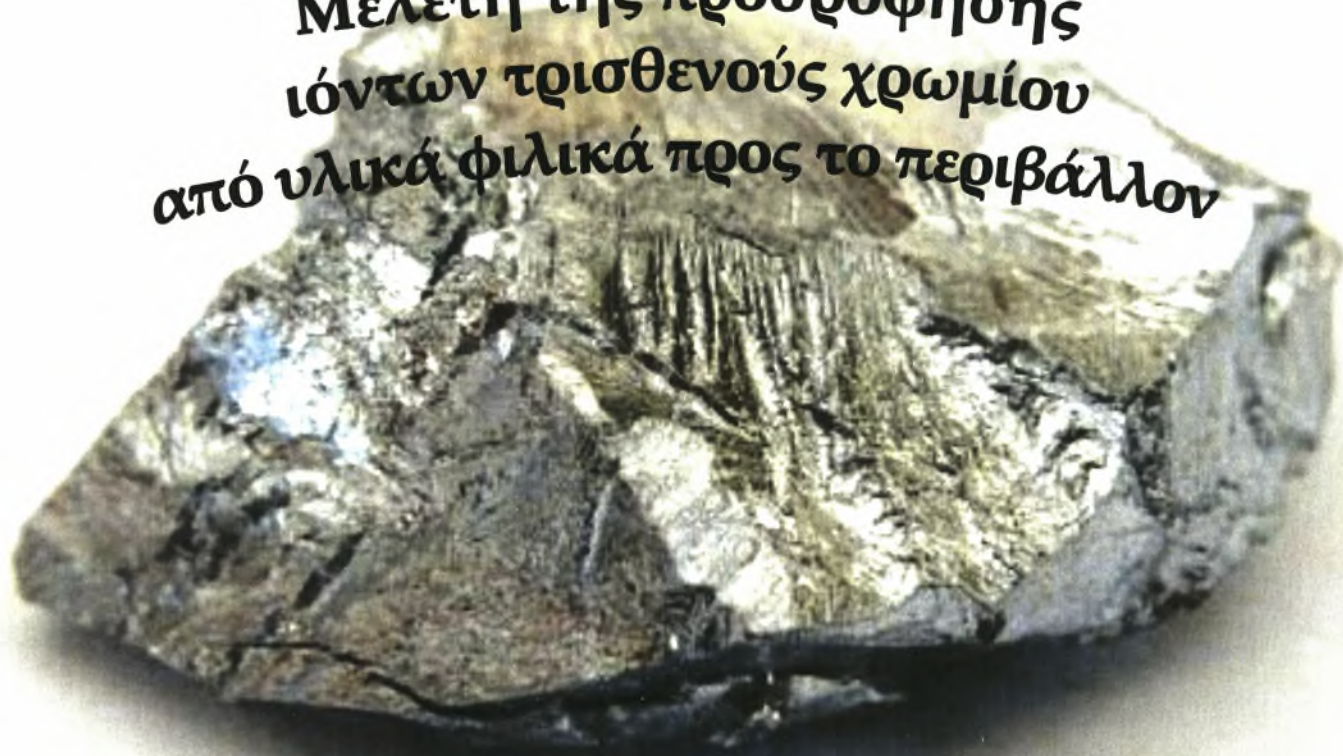


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΓΕΩΠΟΝΙΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Μελέτη της προσρόφησης
ιόντων τρισθενούς χρωμίου
από υλικά φιλικά προς το περιβάλλον**



Βασιλεία Τσιαλτζούδη

Βόλος, 2012



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 10561/1
Ημερ. Εισ.: 06-06-2012
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΦΠΑΠ
2012
ΤΣ1



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΓΕΩΠΟΝΙΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Μελέτη της προσρόφησης
ιόντων τρισθενούς χρωμίου
από υλικά φιλικά προς το περιβάλλον**



Βασιλεία Τσιαλτζούδη

Βόλος, 2012

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΓΕΩΠΟΝΙΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πτυχιακή διατριβή με θέμα τη:

*«Μελέτη της προσρόφησης ιόντων τρισθενούς χρωμίου
από υλικά φιλικά προς το περιβάλλον»*

– ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ –

Καθηγήτρια Ανθούλα Δημήρκου

Καθηγητής Νικόλαος Δαναλάτος

Δρ. Ευαγγελία Γκόλια

Βασιλεία Τσιαλτζούδη

Βόλος, 2011

*Στο απύθμενο
αγαπάκι μου..*



– ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ –

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τη βαθύτατη ευγνωμοσύνη μου και να ευχαριστήσω από καρδιάς την επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου κ. Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και Διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, αλλά και για τη συνεχή καθοδήγηση και συμπαράστασή της για την εκπόνηση της πτυχιακής μου διατριβής. Η επιστημονική και η ηθική υποστήριξή της έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωση της μελέτης μου. Την ευχαριστώ επίσης για τις ανεκτίμητες συμβουλές και υποδείξεις της, όπως επίσης και για τη συμβολή της στην τελική διόρθωση της διατριβής μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή μου κ. Νικόλαο Δαναλάτο, Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και μέλος της Συμβουλευτικής Επιτροπής για τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις αλλά και για το χρόνο που αφιέρωσε για τη διόρθωση της διατριβής μου.

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω και τη Δρ. Ευαγγελία Γκόλια, Διδάσκουσα με Π.Δ. 407/80, μέλος της Συμβουλευτικής Επιτροπής για τις εποικοδομητικές διορθώσεις και υποδείξεις της και για το χρόνο που αφιέρωσε για τη διόρθωση της διατριβής μου.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την υποψήφια Διδάκτορα Κατερίνα Μόλλα που μου συμπαραστάθηκε ηθικά και ήταν δίπλα μου σε όλη τη διάρκεια της πτυχιακής μου διατριβής και με τις χρήσιμες συμβουλές της μου παρείχε πολύτιμη βοήθεια για την ολοκλήρωσή της. Ένα ακόμη ευχαριστώ για την πολύτιμη βοήθειά της κατά τη διεξαγωγή του εργαστηριακού μέρους της διατριβής μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω σε όλους τους φίλους μου που μου συμπαραστάθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της πτυχιακής μου διατριβής και ιδιαίτερος για την ηθική συμβολή τους.

Τέλος, θα ήθελα να απευθύνω ένα μεγάλο και ειλικρινές ευχαριστώ σε όλα τα μέλη της οικογένειάς μου για την υποστήριξη και τη συμπαράστασή τους, καθώς και για τη δυνατότητα που μου έδωσαν να πραγματοποιήσω τις σπουδές μου. Ευχαριστώ από καρδιάς τον καθένα ξεχωριστά για την συνεχή πνευματική, ηθική και υλική υποστήριξη που μου προσέφεραν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου που υπάρχουν στη ζωή μου και που με βοηθούν να ονειρεύομαι.

– ΠΕΡΙΛΗΨΗ –

Η παρούσα πτυχιακή διατριβή μελετά την προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου (Cr^{3+}) από φυσικά ή φιλικά προς το περιβάλλον υλικά με σκοπό την αποκατάσταση εδάφους ή ύδατος επιβαρυσμένου με ιόντα τρισθενούς χρωμίου. Τα υλικά προσρόφησης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο ζεόλιθος (Z), ο γκαιτίτης (G), ο μπεντονίτης (B), τα μίγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:3, ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:1, ζεόλιθου-μπεντονίτη 3:1, καθώς επίσης και το σύστημα ζεόλιθου-γκαιτίτη I (Z-GY) και ζεόλιθου-γκαιτίτη II (Z-GR).

Το τρισθενές χρώμιο χρησιμοποιήθηκε σε δέκα διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η ποσότητα του προσροφημένου τρισθενούς χρωμίου από τα παραπάνω υλικά προσδιορίστηκε από τη διαφορά της προστιθέμενης ποσότητας τρισθενούς χρωμίου και αυτής του διαλύματος στην κατάσταση ισορροπίας. Η συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα ισορροπίας προσδιορίστηκε με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης με φλόγα.

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin έδωσε τις γραμμικές συναρτήσεις της προσροφούμενης ποσότητας Cr^{3+} ($\mu\text{g Cr}^{3+}/\text{g}$ ουσίας) από κάθε υλικό προσρόφησης σε συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης Cr^{3+} ($C_0 = \mu\text{g Cr}^{3+}/\text{ml}$), της συγκέντρωσης στην ισορροπία ($C = \mu\text{g Cr}^{3+}/\text{ml}$), και τον υπολογισμό της μέγιστης προσρόφησης του τρισθενούς χρωμίου από κάθε γραμμάριο των ανωτέρω υλικών προσρόφησης. Η ικανότητα προσρόφησης αυξάνεται κατά τη σειρά: σύστημα ζεόλιθου-γκαιτίτη II (Z-GR) > σύστημα ζεόλιθου-γκαιτίτη I (Z-GY) > γκαιτίτης (G) > μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:3 > μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:1 > μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 3:1 > μπεντονίτης (B) > ζεόλιθος (Z).

Τέλος, βάσει των αποτελεσμάτων του πειράματος, όταν η συγκέντρωση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου σε εδάφη ή ύδατα υπερβαίνει τις επιτρεπόμενες τιμές, είναι δυνατόν να επιλεγεί το πλέον κατάλληλο από τα παραπάνω υλικά προσρόφησης και να προσδιοριστεί η ποσότητα που πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να μειώσει τη συγκέντρωση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου στα φυσιολογικά όρια.

Στην περίπτωση της παρούσας διατριβής τα προτεινόμενα υλικά είναι τα δύο συστήματα ζεόλιθου-γκαιτίτη I (Z-GY) και ζεόλιθου-γκαιτίτη II (Z-GR) τονίζοντας ότι το κόστος του συστήματος ζεόλιθου-γκαιτίτη I (Z-GY) είναι μικρότερο του ζεόλιθου-γκαιτίτη II (Z-GR).

– ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ –

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ
ΑΠΟ ΥΛΙΚΑ ΦΙΛΙΚΑ ΠΡΟΣ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΡΥΠΑΝΣΗ, ΜΙΚΡΟΘΡΕΠΤΙΚΑ & ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	12
2. 1. Γενικά	12
2. 2. Βαρέα μέταλλα	13
2. 2. 1. Προέλευση βαρέων μετάλλων	15
2. 2. 2. Βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος	16
2. 2. 3. Συμπεριφορά βαρέων μετάλλων στο έδαφος	17
2. 2. 4. Δέσμευση βαρέων μετάλλων από τη στερεή φάση του εδάφους	17
2. 3. Πρόσληψη των βαρέων μετάλλων από τα φυτά	18
2. 4. Ρύπανση και τοξικότητα βαρέων μετάλλων	19
2. 4. 1. Συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο οικοσύστημα	21
2. 4. 2. Εκτίμηση επιπτώσεων της ρύπανσης με βαρέα μέταλλα στο έδαφος	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΧΡΩΜΙΟ	27
3. 1. Γενικά	27
3. 2. Βιολογικές λειτουργίες	29
3. 3. Γεωχημική προέλευση	30
3. 3. 1. Λιπάσματα και φυτοφάρμακα	31
3. 3. 2. Ατμοσφαιρική απόθεση	32
3. 3. 3. Ιλύς βιολογικού καθαρισμού	33
3. 3. 4. Άλλες πηγές χρωμίου	33
3. 4. Τρισθενές χρώμιο	34
3. 5. Βιοδιαθεσιμότητα του χρωμίου στο έδαφος και τοξικότητα	37
3. 6. Χημική συμπεριφορά του χρωμίου στο έδαφος	37
3. 7. Σχέσεις εδάφους – φυτού	38
3. 8. Προστασία του εδάφους από το χρώμιο	39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	40
4. 1. Γενικά	40
4. 2. Προσρόφηση – Απορρόφηση – Χημειορόφηση	40
4. 3. Ισόθερμες και μοντέλα προσρόφησης	41
4. 4. Ισόθερμες προσρόφησης	43
4. 4. 1. Εξίσωση Langmuir	44
4. 4. 2. Εξίσωση Freundlich	47
4. 4. 3. Εξίσωση Temkin	48
4. 5. Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης	49
4. 5. 1. Προσδιορισμός του τρισθενούς χρωμίου με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	51
5. 1. Γκαιτίτης	51
5. 1. 1. Γενικά	51
5. 1. 2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες	51
5. 1. 3. Τοξικότητα και πρόληψη	53
5. 1. 4. Περιοχές ανεύρεσης γκαιτίτη	53
5. 2. Ζεόλιθος	54
5. 2. 1. Γενικά	54
5. 2. 2. Δομή	55
5. 2. 3. Φυσικές και χημικές ιδιότητες	55
5. 2. 4. Χημισμός	56
5. 2. 5. Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο	58
5. 2. 6. Ζεόλιθοι στην Ελλάδα	58
5. 2. 7. Χρήσεις ζεόλιθων	60
5. 3. Μπεντονίτης	65
5. 3. 1. Γενικά	65
5. 3. 2. Δομή, φυσικές και χημικές ιδιότητες	66
5. 3. 3. Χρήσεις μπεντονίτη	69
5. 3. 4. Παραγωγή μπεντονίτη	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	73
6. 1. Υλικά προσρόφησης	73
6. 1. 1. Γκαιτίτης	73

6. 1. 2. Ζεόλιθος	74
6. 1. 3. Μπεντονίτης	76
6. 2. Πειράματα προσρόφησης τρισθενούς χρωμίου από εδαφοβελτιωτικά	76
6. 2. 1. Διαλύματα	76
6. 2. 2. Διαδικασία πειράματος	76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	77
7. 1. Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο	77
7. 2. Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από τον μπεντονίτη	81
7. 3. Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από τα μίγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη	85
7. 4. Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από τον γκαιτίτη	97
7. 5. Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα I: ζεόλιθος-γκαιτίτης κίτρινος	101
7. 6. Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα II: ζεόλιθος-γκαιτίτης κόκκινος	105
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	111
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	115

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

– ΕΙΣΑΓΩΓΗ –

Η συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος δημιουργεί ολοένα και μεγαλύτερα προβλήματα ρύπανσης, ιδιαίτερα στα αστικά κέντρα, όπου η εναπόθεσή τους είναι ιδιαίτερα αυξημένη (De Kimpel & Morel, 2000; Manta et al., 2002; Madrid et al., 2002). Αυτό οφείλεται στο ότι τα βαρέα μέταλλα δεν βιοαποδομούνται, αλλά μόνο μετασχηματίζονται κατά τη διάρκεια του κύκλου τους στο περιβάλλον. Ειδικότερα, όσον αφορά στο έδαφος η παραμονή των βαρέων μετάλλων σε αυτό είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με άλλα μέρη της βιόσφαιρας με αποτέλεσμα η ρύπανση του εδάφους να μπορεί να θεωρηθεί μόνιμη (Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Alloway, 1995, Adriano, 2001).

Από τα εβδομήντα περίπου μέταλλα που χαρακτηρίζονται σαν βαρέα, στοιχεία με ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 ή 6 g cm⁻³ (Phipps, 1981), αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα είκοσι από αυτά, τα οποία στην πλειοψηφία τους θεωρούνται απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία σε μικροποσότητες (ιχνοστοιχεία) για τα φυτά και τα ζώα, αλλά μπορούν να καταστούν πολύ επικίνδυνα, όταν οι συγκεντρώσεις τους ξεπεράσουν μια ανώτατη τιμή.

Η διαχείριση των φυσικών πόρων αποτελεί σήμερα μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις για το σύγχρονο άνθρωπο. Η ρύπανση του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα η ρύπανση των εδαφών από διάφορους παράγοντες και ανόργανους ρύπους εγκυμονεί εκατοντάδες κινδύνους, καθώς επηρεάζεται αρνητικά το οικοσύστημα και η δημόσια υγεία.

Αν και η μελέτη των ολικών συγκεντρώσεων εμφανίζει ιδιαίτερο γεωχημικό ενδιαφέρον που σχετίζεται με τον πιθανό εμπλουτισμό του εδάφους με βαρέα μέταλλα, είναι πλέον αποδεκτό ότι κυρίως η χημική μορφή ενός μετάλλου καθορίζει την κινητικότητα και τη βιολογική διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στα εδάφη (Lu et al., 2003; Gasparatos et al., 2005; Santos et al., 2010).

Η μη ορθολογική χρήση λιπασμάτων στα εδάφη, η εντατικοποίηση των γεωργικών και κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων, η διάθεση γεωργικών, κτηνοτροφικών, αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, επιβαρυσμένων με ρυπογόνες ουσίες στο έδαφος, πιθανόν να έχει

ως αποτέλεσμα την προσκόλληση φυτοτοξικότητας στα καλλιεργούμενα είδη και τη μεταφορά ορισμένων ανεπιθύμητων ουσιών στα εδάφη, τα νερά των στραγγιστικών τάφρων, στους υπόγειους υδροφορείς και τους υδάτινους αποδέκτες (Valsami-Jones, 2001; Shin et al., 2004; Dou et al., 2009). Κατά συνέπεια εκτός από την ορθολογική χρήση των λιπασμάτων και των άλλων εδαφοβελτιωτικών και υποπροϊόντων στη γεωργία, σε πολλές περιπτώσεις είναι απαραίτητο να μειωθεί και η συγκέντρωση ορισμένων επικίνδυνων ή ανεπιθύμητων για το περιβάλλον ουσιών, σύμφωνα με τις οδηγίες, που καθορίζουν τα όρια των ουσιών σε νερά άρδευσης και στράγγισης αλλά και σε πόσιμα νερά.

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης από βαρέα μέταλλα είναι φυσικές (ηφαίστεια, πετρώματα) και ανθρωπογενείς (οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη γεωργία, όπως για παράδειγμα τα γεωργικά φάρμακα και τα φωσφορικά λιπάσματα, τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, τα βιομηχανικά απόβλητα και ιδίως των μεταλλουργείων, των χυτηρίων, των εργοστασίων κ.τ.λ.). Κρίνεται λοιπόν επιτακτική η ανάγκη εφαρμογής μεθόδων για την πρόληψη της ρύπανσης αλλά και μεθόδων για την αποκατάσταση των ήδη ρυπασμένων εδαφών.

Το χρώμιο είναι στοιχείο συνηθισμένο σε βιομηχανικά λύματα όπως των βυρσοδεψείων, των χημικών βιομηχανιών και βιομηχανιών χρωμάτων (Nieboer et al., 1988). Εμφανίζεται με εξασθενή (Cr^{6+}) αλλά και τρισθενή (Cr^{3+}) οξειδωτική βαθμίδα. Το εξασθενές χρώμιο είναι γνωστό για την τοξικότητά του και για τις σοβαρές επιπτώσεις που προκαλεί τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο (Singh et al., 1992).

Η προσρόφηση βαρέων μετάλλων και γενικά των κατιόντων από ένα υλικό, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του κατιόντος, το pH, την ιοντική ισχύ του διαλύματος καθώς και από τη φάση του προσροφηθέντος ιόντος.

Οι μέχρι τώρα γνωστές μέθοδοι για την απομάκρυνση ρύπων και ειδικότερα βαρέων μετάλλων από το έδαφος, όπως η μηχανική (απομάκρυνση ρυπασμένου εδάφους), η φυσική (έκπλυση εδάφους), η θερμική (εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών, καύση) και η χημική (εφαρμογή σκευασμάτων που δεσμεύουν ή/ και καθιστούν μη επιβλαβή τα μέταλλα) είναι απαγορευτικά ακριβές, επηρεάζουν αρνητικά τη γονιμότητα των εδαφών και κατ' επέκταση την ισορροπία του οικοσυστήματος.

Μια νέα τεχνική, φιλική στο περιβάλλον και οικονομική σε σχέση με τις προαναφερθείσες, αλλά και εύκολη στην εφαρμογή, είναι η φυτοαποκατάσταση. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σήμερα από οικονομικά προηγμένες χώρες όπως η Κίνα και οι Η.Π.Α. οι οποίες αντιμετωπίζουν τεράστια προβλήματα ρύπανσης εδάφους.

Έτσι λοιπόν από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών στράφηκε στην παρασκευή εδαφοβελτιωτικών και στη χρήση φυτικών ειδών, καλλιεργούμενων και ζιζανίων, τα οποία έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν και να συσσωρεύουν οργανικούς αλλά και ανόργανους ρύπους, όπως για παράδειγμα τα βαρέα μέταλλα (Cu, Mn, Cd, Hg, Zn, Se, Cr, As).

Η σημερινή γεωργία στρέφεται στη μείωση των εισροών στο αγροτικό περιβάλλον με τη χρήση μεθόδων και τεχνικών που συμβάλλουν στην αειφορία των φυσικών πόρων, όπως το έδαφος. Για το λόγο αυτό γίνεται συστηματική προσπάθεια ενίσχυσης της Ολοκληρωμένης Διαχείρισης των Καλλιεργειών και της Βιολογικής Γεωργίας.

Όσον αφορά στο τρισθενές χρώμιο, η παλαιότερη και πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος απομάκρυνσής του από υγρά απόβλητα είναι η καθίζηση (Guo et al., 2005; Song et al., 1999). Παρόλο που η μέθοδος αποδείχθηκε αποτελεσματική, τα σοβαρά μειονεκτήματά της έκαναν τους ερευνητές να στραφούν σε αναζήτηση νέων προσροφητικών υλικών. Σήμερα υπάρχει σημαντική αύξηση στη χρήση φυσικών προσροφητικών υλικών, όπως είναι τα αργιλικά ορυκτά (Alvarez-Ayuso et al., 2003; Chakir et al., 2002; Khan et al., 1995), οι ζεόλιθοι (Barros et al., 2004; Loizidou et al., 1995), ο ενεργός άνθρακας (Lyva-Ramos et al., 1995; Morozova et al., 1995) και άλλα για την απομάκρυνση και δέσμευση του τρισθενούς χρωμίου.

Ο γκαιτίτης, ο ζεόλιθος και ο μπεντονίτης είναι φυσικά υλικά, τα οποία απαντώνται σε μεγάλη συχνότητα στη φύση τόσο ως ορυκτά όσο και σαν συστατικά των εδαφών. Ο γκαιτίτης στα εδάφη προκύπτει σαν δευτερογενές υλικό αποσάθρωσης. Μέσω των εδαφογενετικών διεργασιών, ο γκαιτίτης μπορεί να σχηματιστεί πάνω στο ζεόλιθο που υπάρχει στο έδαφος με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός συστήματος των δύο υλικών, ενώ ο μπεντονίτης είναι πλαστική άργιλος που προέρχεται από την *in situ* μετατροπή ηφαιστειακής τέφρας. Δυο συστήματα ζεόλιθου-γκαιτίτη, (Z-GY) και (Z-GR) παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο κάτω από διαφορετικές συνθήκες και χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή του πειράματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

– ΡΥΠΑΝΣΗ, ΜΙΚΡΟΘΡΕΠΤΙΚΑ & ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ –

2. 1. Γενικά

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πλέον επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος, διότι, τόσο σε μεταλλική κατάσταση όσο και οι ενώσεις αυτών, δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το έδαφος είναι πηγή αλλά επίσης και δέκτης μετάλλων από απόβλητα. Οι παράγοντες που ελέγχουν τις ολικές και τις βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα εδάφη έχουν μεγάλη σημασία τόσο για την υγεία των ανθρώπων όσο και στην γεωργική παραγωγικότητα. Το έδαφος ως δέκτης πολλών βαρέων μετάλλων λειτουργεί σαν φίλτρο προστατεύοντας τα υπόγεια νερά από τους ανθρωπογενείς ρύπους (Alloway, 1995).

Βαρέα μέταλλα είναι ο πιο ευρέως αναγνωρισμένος όρος και έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά τις τελευταίες δεκαετίες για την αναφορά σε μια ομάδα μετάλλων που σχετίζονται με μόλυνση και δυνητική τοξικότητα. Παρότι έως σήμερα δεν υπάρχει επίσημος ορισμός της έκφρασης «βαρέων μετάλλων», χρησιμοποιείται ευρέως ως γενικός όρος με πολλούς διαφορετικούς ορισμούς, όπως η ομάδα μετάλλων που η ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 ή 6 g cm⁻³ (Phipps, 1981).

Τα βαρέα μέταλλα καλούνται επίσης και ιχνοστοιχεία, γιατί απαντώνται συνήθως σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 0,1% στα πετρώματα της επιφάνειας της γης. Άλλα ονόματα που χρησιμοποιήθηκαν για αυτή την ομάδα στοιχείων καθώς και ο όρος «τοξικά μέταλλα» είναι ακατάλληλα, διότι όλα τα ιχνοστοιχεία είναι τοξικά για τους ζωντανούς οργανισμούς μόνο όταν βρίσκονται σε υπερβολικές ποσότητες. Ο όρος χρησιμοποιείται συνήθως για τα μέταλλα κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), χαλκός (Cu), υδράργυρος (Hg), νικέλιο (Ni), μόλυβδος (Pb) και ψευδάργυρος (Zn).

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά παρόντα στα πετρώματα και τα μεταλλεύματα και γι' αυτό εμφανίζονται πάντα στο έδαφος, τα ιζήματα, τα προϊόντα και σε ζωντανούς οργανισμούς. Πολλά από αυτά είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών, όπως ο Fe,

Mn, Cu, Zn, Mo γι' αυτό και χαρακτηρίζονται ως μικροθρεπτικά στοιχεία. Τα μεταλλικά κατιόντα Mn, Cu, Zn από χημικής άποψης ανήκουν στα βαρέα μέταλλα.

Παρόλ' αυτά, η υπερβολική, ασυνήθιστη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων σε ιδιαίτερα μέσα οδηγεί σε μόλυνση. Τα μέταλλα, σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις, δεν αποικοδομούνται, και γι' αυτό συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Τελικά, ένα μέρος αυτών καταλήγει με τη βιολογική τροφική αλυσίδα στον άνθρωπο, στον οποίο προκαλούν χρόνιες ή οξείες βλάβες.

Κυρίως τέσσερα στοιχεία, ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, το κάδμιο και το αρσενικό (παρότι μη αυστηρά μέταλλο) είναι αυτά που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό κίνδυνο εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης τους και ανίχνευσής τους, της τοξικότητάς τους και της ευρείας κατανομής τους. Κανένα από τα παραπάνω στοιχεία δεν έχει διεισδύσει μέχρι σήμερα στο περιβάλλον σε τέτοια έκταση, ώστε να αποτελέσει εκτεταμένο κίνδυνο. Εν τούτοις, το κάθε ένα από αυτά έχει ανιχνευθεί σε τοξικά επίπεδα σε συγκεκριμένα μέρη τα τελευταία χρόνια.

2. 2. Βαρέα μέταλλα

Ο όρος βαρέα μέταλλα περιλαμβάνει μία μεγάλη ομάδα μεταλλικών και μεταλλοειδών κατιόντων που παρουσιάζουν βιολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται από ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 4 ή 5 ή 6 g cm⁻³ (Phipps, 1981) ή ειδικό βάρος μεγαλύτερο από 4 ή 5. Ένας νέος όρος, ο οποίος χρησιμοποιείται για τα βαρέα μέταλλα και αναφέρεται στις επιβλαβείς ιδιότητες των μετάλλων αυτών, είναι ο «εν δυνάμει τοξικά στοιχεία» (potentially toxic elements, PTE).

Τα εδάφη θεωρούνται ως οι βασικοί αποδέκτες πολλών ειδών ρυπαντών όπως είναι τα PTE, οι οποίοι μπορεί να προέρχονται είτε από φυσικές διεργασίες (π.χ. η διάβρωση των πετρωμάτων), είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (π.χ. βιομηχανία, αγροκαλλιέργειες). Ιδιαίτερα τα PTE θεωρούνται ως μία σημαντική μορφή ρύπανσης καθώς μπορούν να οδηγήσουν σε αρνητικές επιπτώσεις την ανθρώπινη υγεία (Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Skordas & Kelepertsis, 2005; Papastergios et al., 2010a, b; Petrotou et al., 2010).

Τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή, που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τη μελέτη των επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου ως και στη ρύπανση των αγροτικών προϊόντων και στην οικοτοξικολογία, είναι το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb), το σελήνιο (Se), το

νικέλιο (Ni), το χρώμιο (Cr), το αρσενικό (As), ο υδράργυρος (Hg), το θάλλιο (Tl), το ουράνιο (U), το κοβάλτιο (Co), το μολυβδαίνιο (Mo), ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn), ο σίδηρος (Fe) το βόριο (B), το μαγγάνιο (Mn) κ.ά. (Μήτσιος, 2004).

Ορισμένα από αυτά είναι απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία για τους οργανισμούς ενώ άλλα όχι. Απαραίτητα για τα φυτά είναι τα στοιχεία Cu, Zn, Fe, Mn, Mo και Co, ενώ για τα ζώα τα στοιχεία Fe, Mo, Cu, Mn, Ni, Zn. Η περιεκτικότητα των απαραίτητων αυτών στοιχείων στους ιστούς είναι πολύ χαμηλή σε σύγκριση με άλλα στοιχεία, όπως C, H, O, N, P, K, ώστε συχνά αποκαλούνται ιχνοστοιχεία ή μικροθρεπτικά. Η παρουσία των στοιχείων αυτών στους οργανισμούς, όπως και όλων των άλλων θρεπτικών στοιχείων, σε ποσά κάτω ή πάνω από το άριστο επίπεδο προκαλεί λειτουργικές ανωμαλίες ή ακόμη και τον θάνατο του οργανισμού. Η άριστη συγκέντρωση διαφέρει ανάμεσα στα είδη και τις ποικιλίες ή φυλές του ίδιου είδους. Γενικές διαφορές υπάρχουν επίσης ως προς την ανοχή των οργανισμών στα υψηλά ή χαμηλά επίπεδά τους (Alloway, 1995).

Τα μη απαραίτητα για τους οργανισμούς βαρέα μέταλλα μπορεί να εισέλθουν στους ιστούς και να προκαλέσουν διαταραχές στις φυσιολογικές λειτουργίες τους ανάλογα με το στοιχείο, την ποσότητα που εισήλθε και τη γενετική αντοχή ή ανοχή. Φαινόμενα τοξικότητας δεν είναι ασυνήθιστα και μπορεί να προκαλέσουν σοβαρότατες βλάβες στους οργανισμούς, ιδίως των ανώτερων κρίκων της τροφικής αλυσίδας. Ιδιαίτερα για τον άνθρωπο πολύ τοξικά σε υψηλές συγκεντρώσεις θεωρούνται τα στοιχεία Cu, Zn, Mn, Mo, Co, Hg, Pb, Cd, Cr και Ni (Alloway, 1995).

Όταν τα στοιχεία Fe, Mn, Cu, Mo και B είναι σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος ή σε θρεπτικά διαλύματα υδρολίπανσης των καλλιεργειών, εμφανίζονται συμπτώματα τροφοπενιών σε φύλλα των φυτών, χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο. Η έλλειψη αυτή προκαλεί τροφικές ανωμαλίες ως και υποβάθμιση της ποιότητας των προϊόντων και μείωση της παραγωγή των φυτών. Στην περίπτωση αυτή, τα παραπάνω στοιχεία χαρακτηρίζονται ως μικροθρεπτικά. Είναι γνωστό ότι στα μικροθρεπτικά υπάγονται και τα μη μεταλλικά στοιχεία βόριο (B) και χλώριο (Cl). Όταν όμως τα στοιχεία αυτά βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος ή στο ύδωρ αρδεύσεως, ενδέχεται να προκαλέσουν τοξικά συμπτώματα στα φυτά.

Τα βαρέα μέταλλα και τα μεταλλοειδή όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος είναι λίαν τοξικά, τόσο για το περιβάλλον όσο και για τους ζωντανούς οργανισμούς. Οι παράγοντες που ελέγχουν τις συνολικές και βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις των μικροθρεπτικών, των βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών στα εδάφη, παρουσιάζουν

ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε σχέση με την ανθρώπινη τοξικολογία και τη γεωργική παραγωγικότητα. Παρά το γεγονός ότι το έδαφος είναι μία δεξαμενή πολλών και ποικίλων ρυπαντών, εντούτοις λειτουργεί και ως προστατευτικό φίλτρο των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων από πιθανή εισροή ρυπαντών (Alloway, 1996).

2. 2. 1. Προέλευση βαρέων μετάλλων

Στα απόβλητα των αποχετεύσεων περιέχονται μέταλλα από μεταβολικά απόβλητα, διαβρώσεις των υδροσωλήνων και καταναλωτικά προϊόντα. Βιομηχανικά απόβλητα και λάσπη αποβλήτων από πολλούς τομείς της βιομηχανικής δραστηριότητας που σχετίζονται με τη χρήση μετάλλων (μεταλλουργίας και κατασκευής μεταλλικών αντικειμένων, ηλεκτρονικών, χρωμάτων και χρωστικών, υφασμάτων, χάρτου κλπ.) αυξάνουν το φορτίο των μετάλλων σε υδάτινα οικοσυστήματα. Αγροτικά απόβλητα όπως τα απορρίμματα χοίρων και πουλερικών, οι κοπριές και τα λύματα αλλά και η αποτέφρωση αστικών και μη αποβλήτων (διαρροές, ατμοσφαιρική καθίζηση, διάβρωση των αποβλήτων) οδηγούν στην ρύπανση των επιφανειακών υδάτων με βαρέα μέταλλα ([http¹](http://)).

Τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή στο έδαφος προέρχονται από διάφορες πηγές, οι κυριότερες των οποίων είναι (Μήτσιος, 2004):

- Η γεωχημεία του φλοιού της γης
- Η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων
- Η χρήση λιπασμάτων, παρασιτοκτόνων, μυκητοκτόνων, εντομοκτόνων
- Η ιλύς προερχόμενη από το βιολογικό καθαρισμό των πόλεων
- Οι ατμοσφαιρικές αποθέσεις
- Η τέλεια και ατελής καύση φυσικών (ορυκτών) και συνθετικών καυσίμων
- Η λειτουργία χημικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επιμετάλλωσης και χρωμάτων
- Η μη ελεγχόμενη απόθεση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων ως και απορριμμάτων πόλεων
- Η χρήση πυρομαχικών σε περιόδους πολέμου, αλλά και σε περιπτώσεις στρατιωτικών ασκήσεων
- Η ενεργοποίηση ηφαιστειακών δραστηριοτήτων, τα πυρηνικά ατυχήματα κ.ά..

2. 2. 2. Βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος

Η βιολογική διαθεσιμότητα ή βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων αποτελεί την ποσότητα του μετάλλου που είναι διαθέσιμη για πρόσληψη από έναν οργανισμό από το περιβάλλον του (Λουκίδου, 2003).

Η διαθεσιμότητα και η μορφή των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος των ορυκτών που συνιστούν το μητρικό υλικό του εδάφους, το pH του εδάφους, την Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (I.A.K.), τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες, την περιεκτικότητα του εδάφους σε άργιλο και την ορυκτολογία της, τα οξείδια Fe, Mn και Al, την οργανική ουσία του εδάφους καθώς και τις αλληλεπιδράσεις τους με άλλα θρεπτικά στοιχεία (Adriano, 1986). Γενικά, η ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί τα στοιχεία αυξάνεται με αύξηση του pH, με το μέγιστο να παρατηρείται σε ουδέτερες και αλκαλικές περιοχές pH, εκτός από μερικά στοιχεία, όπως το Cr, όπου είναι πιο κινητά σε αλκαλικές συνθήκες.

Επίσης, η οργανική ουσία είναι από τους κύριους παράγοντες ισχυρής συγκράτησης των στοιχείων στο έδαφος, επειδή σχηματίζει σταθερές διαλυτές και αδιάλυτες ενώσεις (χηλικές ενώσεις) με τα στοιχεία του εδάφους με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαθεσιμότητα τους για τα φυτά (Adriano, 1986). Ακόμη, όταν επικρατούν αναγωγικές συνθήκες μερικά στοιχεία (π.χ. Cd, Zn, Cu, Pb) μπορούν να σχηματίσουν θειούχες ενώσεις, οι οποίες είναι αρκετά δυσδιάλυτες, και έτσι η κινητικότητα και η διαθεσιμότητά των στοιχείων αυτών είναι μικρότερες απ' ό,τι εάν επικρατούσαν οξειδωτικές συνθήκες. Εξαιρέσεις είναι το Mn και ο Fe, όπου σε αναγωγικές είναι πιο διαλυτά απ' ό,τι σε οξειδωτικές συνθήκες. Επιπλέον, όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα της αργίλου στο έδαφος τόσο μεγαλύτερη θα είναι η I.A.K. και κατά συνέπεια και η συγκράτηση των στοιχείων στο έδαφος (Adriano, 1986).

Τα βαρέα μέταλλα στα επιφανειακά νερά μπορούν να βρεθούν είτε ως διαλυμένα ή ως δεσμευμένα σε μικροσωματίδια υδροξειδίων, οξειδίων κλπ. Η διαλυτή φάση είναι συνήθως ως ιόντα και οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Η δυναμική τους συμπεριφορά στα επιφανειακά νερά εξαρτάται από τη σύνθεση των ιζημάτων και της χημείας του νερού. Ίζημα αποτελούμενο από λεπτή άμμο και λάσπη, γενικά περιέχει υψηλά επίπεδα προσροφημένων μετάλλων ενώ η παρουσία χουμικών οξέων, οργανο-αργίλων και οργανο-οξειδίων είναι περιοριστική ως προς την διαλυτή διαθεσιμότητά τους.

Η χημεία του νερού καθορίζει το ποσοστό απορρόφησης και προσρόφησης των μετάλλων από και προς το ίζημα. Η προσρόφηση αφαιρεί το μέταλλο από την υδάτινη

στήλη και αποθηκεύει το μέταλλο στο υπόστρωμα. Η απορρόφηση επιστρέφει το μέταλλο στην υδάτινη στήλη, όπου η επανακυκλοφορία και η βιοαφομοίωση μπορούν να πραγματοποιηθούν. Τα μέταλλα μπορούν να εκροφηθούν από το ίζημα εάν το νερό εμφανίσει συνθήκες αύξησης της αλατότητας, μείωσης της οξειδοαναγωγικής ικανότητας, ή μείωσης του pH (<http>¹).

2. 2. 3. Συμπεριφορά βαρέων μετάλλων στο έδαφος

Τα μεταλλικά μικροθρεπτικά και βαρέα μέταλλα στο έδαφος μπορεί να βρίσκονται με τη διαλυτή μορφή στο υδατικό διάλυμα καθώς και στο ύδωρ στράγγισης, είτε να συγκρατούνται από τη στερεή φάση του εδάφους με διάφορες μορφές και ιοντικές καταστάσεις, είτε να καταβυθίζονται με τη μορφή αδιάλυτων ενώσεων, να προσλαμβάνονται από τα φυτά που καλλιεργούνται στο έδαφος ή από τα φυτά που αναπτύσσονται σε αυτό, να παραμένουν στην αέρια φάση του εδάφους κατά τη μετατροπή τους με τη μορφή πτητικών ενώσεων. Η τελευταία περίπτωση αναφέρεται σε μεγαλύτερο βαθμό στον υδράργυρο, αλλά και στα μεταλλοειδή τα οποία μπορεί να υπάρχουν στο έδαφος (Μήτσιος, 2004).

2. 2. 4. Δέσμευση βαρέων μετάλλων από τη στερεή φάση του εδάφους

Η ικανότητα ή όχι ιονισμού ενός μετάλλου, ο αριθμός οξείδωσης με τον οποίο παρουσιάζεται η δυνατότητα ή όχι σχηματισμού συμπλόκων με οργανικές ενώσεις, καθώς και η κινητικότητά του εξαρτάται κυρίως από τη φύση του ιόντος, αλλά και από τις κατωτέρω ιδιότητες του εδάφους (Μήτσιος, 2004):

- Από την τιμή του pH του εδάφους
- Από το δυναμικό οξειδοαναγωγής
- Από το ποσοστό και το είδος της οργανικής ουσίας του εδάφους
- Από την Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων του εδάφους
- Από την ποσότητα των ανθρακικών αλάτων του εδάφους
- Από την περιεκτικότητα και το είδος των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου του εδάφους
- Από τα ορυκτά της αργίλου

2. 3. Πρόσληψη των βαρέων μετάλλων από τα φυτά

Η μεταβολική πορεία και ο ρόλος ενός μεταλλικού μικροθρεπτικού ή ενός βαρέως μετάλλου στο φυτό καθορίζεται από πολλούς παράγοντες (Mench et al., 1994), οι οποίοι αναφέρονται κατωτέρω:

- Πρόσληψη ή μη πρόσληψη και μετακίνηση των μεταλλικών μικροθρεπτικών και των βαρέων μετάλλων στο φυτό
- Ενζυματικές διαδικασίες που πραγματοποιούνται στο φυτό
- Συγκεντρώσεις και μορφές των μετάλλων στο φυτό
- Έλλειψη και τοξικότητα
- Ανταγωνιστικά ιονικά φαινόμενα και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικροθρεπτικών
- Η πρόσληψη των μεταλλικών μικροθρεπτικών και των βαρέων μετάλλων από τα φυτά γίνεται από τις ρίζες τους αλλά και από τη φυλλική τους επιφάνεια
- Οι παράγοντες που καθορίζουν την πρόσληψη αυτών από τα φυτά είναι οι κατωτέρω:
- Η ποσότητα του μεταλλικού μικροθρεπτικού (ή βαρέως μετάλλου) που περιέχεται στο εδαφικό διάλυμα (μεγαλύτερη τάση για πρόσληψη παρατηρείται στις περιπτώσεις εκείνες στις οποίες οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι χαμηλές)
- Η μορφή και το είδος του μετάλλου μέσα στο εδαφικό διάλυμα
- Η παρουσία ιόντων υδρογόνου ή άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα
- Οι συνθήκες αερισμού και θερμοκρασίας που επικρατούν στο έδαφος, καθώς και η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδάφους
- Το είδος του φυτού και η ικανότητά του να προσλαμβάνει ή όχι μεταλλικά στοιχεία
- Το στάδιο ανάπτυξης του φυτού
- Η κινητικότητα του μεταλλικού ιόντος στο εδαφικό διάλυμα προς την επιφάνεια της ρίζας του φυτού
- Η μεταφορά του μετάλλου από την επιφάνεια στο εσωτερικό της ρίζας
- Η μετακίνηση του μετάλλου από τη ρίζα προς το βλαστό και τα φύλλα

2. 4. Ρύπανση και τοξικότητα βαρέων μετάλλων

Η ρύπανση του εδάφους με βαρέα μέταλλα μπορεί να προκληθεί από σημειακές ή και από μη σημειακές πηγές, οι οποίες μπορεί να είναι φυσικές ή ανθρωπογενείς. Στις φυσικές συγκαταλέγεται κυρίως η ελευθέρωση στο περιβάλλον βαρέων μετάλλων κατά την αποσάθρωση των πετρωμάτων. Στις ανθρωπογενείς προσθήκες συγκαταλέγονται ουσίες που περιέχουν διάφορες ποσότητες βαρέων μετάλλων όπως λιπάσματα, εδαφοβελτιωτικά, αστικά και κτηνοτροφικά απόβλητα, γεωργικά φάρμακα, υπολείμματα καύσης άνθρακα, εκπομπές μεταλλουργείων και αυτοκινήτων κ.ά. (Adriano, 1986). Η βιβλιογραφία είναι πλούσια σε εκτενείς εκθέσεις για τις φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές βαρέων μετάλλων (Adriano, 1986).

Η επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τις ανθρωπογενείς πηγές είναι πολύ μεγαλύτερη από τις φυσικές, με αποτέλεσμα να εικάζεται ότι πιθανόν έχουν μεταβληθεί οι βιογεωχημικοί κύκλοι των βαρέων μετάλλων σε παγκόσμια κλίμακα (Nriagu, 1979).

Σε αντίθεση με το πρόβλημα της ρύπανσης από τα βαρέα μέταλλα, οι γεωργικές εκτάσεις σε πολλές περιοχές του κόσμου φαίνεται να είναι ελλειπείς σε ένα ή περισσότερα μικροθρεπτικά. Έτσι, η γεωργική παραγωγικότητα σε πολλές περιοχές της γης μπορεί να μειωθεί λόγω ελλείψεων των απαραίτητων ιχνοστοιχείων ή βαρέων μετάλλων (συχνά αποκαλούνται μικροθρεπτικά) όπως ο Zn, ο Cu και το Mn στην περίπτωση των καλλιεργειών και το Co, το Mn, ο Cu και ο Zn στα κτηνοτροφικά ζώα. Η έλλειψη Zn είναι πιθανόν το μεγαλύτερης σημαντικότητας μικροθρεπτικό πρόβλημα στις καλλιέργειες σε όλο τον κόσμο, αλλά και ελλείψεις Cu και Mn επίσης επηρεάζουν τις καλλιέργειες σε πολλές περιοχές (Alloway, 1995).

Για τη διαβίωση τους, η πλειοψηφία των οργανισμών χρειάζονται ίχνη βαρέων μετάλλων όπως ο χαλκός, το μαγγάνιο, ο σίδηρος, το κοβάλτιο, ο ψευδάργυρος, το χρώμιο, το σελήνιο και το μολυβδαίνιο. Τα περισσότερα από τα ιχνοστοιχεία είναι συστατικά των ενζύμων και άλλων πρωτεϊνών που είναι σημαντικά για τις μεταβολικές διαδικασίες. Οι συγκεντρώσεις των απαραίτητων ιχνομετάλλων στους οργανισμούς είναι συνήθως ομοιοστατικά ελεγχόμενες και έτσι ώστε η λήψη από το περιβάλλον να ρυθμίζεται ανάλογα με τη θρεπτική απαίτηση.

Τα αποτελέσματα στους οργανισμούς είναι προφανή όταν ο μηχανισμός πρόσληψης παραβιάζεται είτε ως αποτέλεσμα της ανεπάρκειας πηγών ή λόγω υπερβολικού φορτίου μετάλλου (τοξικότητα). Οι οργανισμοί είναι σε θέση να ανεχτούν τις μικρές διακυμάνσεις στη συγκέντρωση των πιο πολλών ιχνομετάλλων, ενώ επίσης πολλοί

οργανισμοί είναι σε θέση να ρυθμίσουν τις συγκεντρώσεις μετάλλων στους ιστούς τους. Τα ψάρια και τα αρθρόποδα οστρακόδερμα, μπορούν να εκκρίνουν ουσιώδη μέταλλα, όπως ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος, τα οποία βρίσκονται σε περίσσεια. Μερικά, μπορούν επίσης να εκκρίνουν μη ουσιώδη, δευτερεύοντα μέταλλα, όπως ο υδράργυρος και το κάδμιο, αν και αυτό δεν επιφέρει μεγάλα αποτελέσματα.

Η έκταση της προσρόφησης εξαρτάται από το μέταλλο, το προσροφητικό μέσο, τα φυσιοχημικά χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος (όπως το pH, η σκληρότητα ύδατος και η οξειδοαναγωγική ικανότητα) και τις συγκεντρώσεις άλλων μετάλλων και σύνθετων χημικών ουσιών παρόντων στα επιφανειακά νερά. Η συγκέντρωση του μετάλλου σε βιοδιαθέσιμη μορφή δεν είναι απαραίτητως ανάλογη προς τη συνολική συγκέντρωση του μετάλλου. Η τοξικότητα για τα βαρέα μέταλλα εξαρτάται ισχυρά από τη χημική μορφή του στοιχείου. Για παράδειγμα οι τοξικότητες του μεταλλικού Pb^{2+} και του Pb στη μορφή ομοιοπολικών μορίων διαφέρουν σημαντικά. Οι ενώσεις των βαρέων μετάλλων που είναι σχεδόν πλήρως αδιάλυτες περνούν μέσα από το οργανισμό χωρίς να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα.

Βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο και το αρσενικό είναι επικίνδυνα στη μορφή των ιόντων τους και όταν είναι συνδεδεμένα με μικρές αλυσίδες ατόμων άνθρακα. Βιοχημικά, ο μηχανισμός της τοξικής δράσης τους οφείλεται στην ισχυρή συγγένεια των μεταλλοκατιόντων τους με το θείο. Έτσι οι σουλφυδρυλικές ομάδες, -SH, οι οποίες συχνά εμφανίζονται στα ένζυμα που ελέγχουν την ταχύτητα των κρίσιμων μεταβολικών αντιδράσεων στο ζωντανό οργανισμό, ενώνονται εύκολα με τα κατιόντα των βαρέων μετάλλων που προσλήφθηκαν με την τροφή, ή με μόρια που περιέχουν μέταλλα. Αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων μπορούν να προκαλέσουν ιστολογικές και μορφολογικές αλλαγές στους ιστούς και αλλαγές στη φυσιολογία, βιοχημεία, συμπεριφορά και αναπαραγωγή των υδρόβιων οργανισμών ([http²](#)).

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων σε νερά της Ευρώπης καθώς και οι ελάχιστες και διάμεσες τιμές καταγράφονται στον πίνακα 2. α. ([http³](#)).

Πίνακας 2. α. Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε νερά της Ευρώπης.

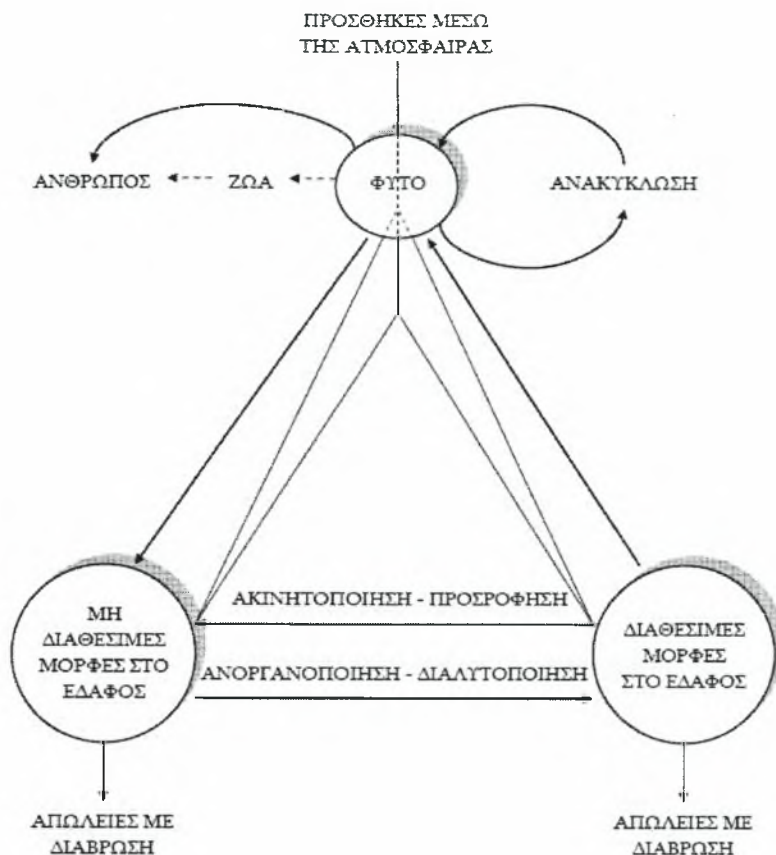
ΣΤΟΙΧΕΙΑ (σε $\mu\text{g L}^{-1}$)	ΕΛΑΧΙΣΤΟ	ΔΙΑΜΕΣΟΣ	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ	ΜΕΓΙΣΤΟ
Χρόμιο (Cr)	<0,01	0,38	0,792	2,47	43,0
Χαλκός (Cu)	0,08	0,88	1,23	1,31	14,6
Σίδηρος (Fe)	<1,0	67,0	268	531	4820
Μαγγάνιο (Mn)	<0,05	15,9	56,7	155	3010
Μολυβδαίνιο (Mo)	<0,002	0,22	0,495	1,02	16,0
Νικέλιο (Ni)	0,03	1,91	2,43	2,49	24,6
Μόλυβδος (Pb)	<0,005	0,093	0,224	0,588	10,6
Βανάδιο (V)	<0,05	0,46	0,829	1,46	19,5
Ψευδάργυρος (Zn)	<0,09	2,68	6,01	16,7	310

2. 4. 1. Συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο οικοσύστημα

Η κύρια είσοδος βαρέων μετάλλων στους ζωικούς οργανισμούς είναι μέσω της τροφής. Τα φυτά θεωρούνται ως «διαμεσολαβητές» καθώς από την πρωταρχική πηγή, που είναι το έδαφος, μεταφέρουν τα βαρέα μέταλλα στους ζωικούς οργανισμούς. Η μετακίνηση των μετάλλων στα διάφορα μέρη του φυτού καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις ποσότητες που θα μεταφερθούν στο επόμενο τροφικό επίπεδο. Γενικά, το μεγαλύτερο μέρος των ποσοτήτων των βαρέων μετάλλων που προσλαμβάνονται από τα φυτά μένει στη ρίζα και ελάχιστες ποσότητες πάνε στο υπέργειο τμήμα. Ειδικότερα, οι καρποί (π.χ. σπόροι σιτηρών) περιέχουν πολύ μικρότερα ποσά σε σχέση με τους βλαστούς, ενώ οι ρίζες πολύ περισσότερα από ό,τι οι βλαστοί. Η πιθανότερη εξήγηση της συσσώρευσης βαρέων μετάλλων σε διάφορα τμήματα των φυτών έχει σχέση με τη διάρκεια και το ρυθμό διαπνοής (Adriano, 1986).

Οι κυριότερες εδαφικές συνθήκες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων είναι η ετερογενής κατανομή τους στα εδάφη, οι εποχιακές μεταβολές και μεταβολές από περιοχή σε περιοχή των κύριων ιδιοτήτων του εδάφους, οι μετατροπές που υφίστανται τα στοιχεία, η μεταφορά των στοιχείων μεταξύ των διαφόρων φάσεων του εδάφους (στερεά, υγρή και αέρια) και η βιοσυσσώρευση (Kabata-Pendias, 1994).

Οι βιογεωχημικοί κύκλοι των περισσοτέρων βαρέων μετάλλων θα μπορούσαν να ενταχθούν στη γενικευμένη μορφή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. α.



Σχήμα 2. α. Γενική άποψη βιογεωχημικού κύκλου βαρέων μετάλλων σε αγροτικά οικοσυστήματα (Adriano, 1986).

Η σχετική σπουδαιότητα των διαφόρων οδών μεταφοράς διαφέρουν για κάθε στοιχείο, φυτικό είδος, τύπο εδάφους και επηρεάζονται από το ανάγλυφο της περιοχής. Οι τεχνικές διαχείρισης του εδάφους και του φυτού είναι οι κύριοι παράγοντες που δίνουν διαφορετική βαρύτητα σε κάθε οδό μεταφοράς και διαμορφώνουν την ισορροπία μεταξύ διαθέσιμων και μη διαθέσιμων μορφών των μετάλλων στο έδαφος. Σ' ένα οικοσύστημα, ανάλογα με τον ρυθμό των εισροών-εκροών, που είναι αποτέλεσμα δεδομένης διαχείρισης, μπορεί να παρατηρηθεί ρύπανση (υπερβολική διαθεσιμότητα) από ένα ή περισσότερα βαρέα μέταλλα ή έλλειψη (τροφопενία) ενός ή περισσότερων από τα μέταλλα που είναι απαραίτητα για τη ζωή των φυτών (Adriano, 1986).

Το ενδιαφέρον για μελέτες που αφορούν στα βαρέα μέταλλα πηγάζει από την ανάγκη:

1. Αύξησης της παραγωγής προϊόντων διατροφής, ενέργειας και πρώτων υλών
2. Καθορισμού των απαιτήσεων φυτικών και ζωικών οργανισμών σε απαραίτητα ιχνοστοιχεία αλλά και των ορίων ανοχής ή αντοχής τους σε σχέση με την υγεία των ζώων και των ανθρώπων
3. Εκτίμησης της βιοσυγκέντρωσης και τοξικότητας των βαρέων μετάλλων
4. Εκτίμησης της συγκέντρωσης των διαφόρων μορφών βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον.

Η γνώση της τέταρτης παραμέτρου διευκολύνει τη συνετότερη διαχείριση των αγροτικών και φυσικών οικοσυστημάτων (Ζαλίδης, 2007).

2. 4. 2. Εκτίμηση των επιπτώσεων της ρύπανσης με βαρέα μέταλλα στο έδαφος

Οι επιπτώσεις στο εδαφικό οικοσύστημα από τη ρύπανση με βαρέα μέταλλα οφείλεται κυρίως στην αυξημένη χρήση λιπασμάτων, νερού και αποβλήτων. Για την εκτίμηση των επιπτώσεων αυτών θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες σε όλη τη λεκάνη απορροής, γιατί οι δραστηριότητες αυτές καθορίζουν την τύχη των βαρέων μετάλλων όχι μόνο ως προς τη μεταφορά τους στο φυτό ή τη συγκράτησή τους από το έδαφος, αλλά και ως προς την έκπλυσή τους προς τους υπόγειους υδροφορείς. Η ακριβής γνώση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, των μορφών με τις οποίες αυτά βρίσκονται αλλά και η εξάρτηση των συγκεντρώσεων και των μορφών από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών, αποτελούν τη βάση μιας σωστής διαχείρισης για να αποφευχθούν ή έστω να μειωθούν οι αρνητικές επιδράσεις των μετάλλων αυτών.

Γνωρίζοντας τα σημερινά επίπεδα ρύπανσης μιας λεκάνης απορροής με διάφορες μορφές βαρέων μετάλλων έχουμε σημείο αναφοράς για την εκτίμηση των επιπτώσεων από την αλόγιστη διαχείριση όλης της λεκάνης απορροής, ενώ συγχρόνως μπορούμε να προβλέψουμε ευκολότερα την μελλοντική εξέλιξη της ρύπανσης στη συγκεκριμένη περιοχή. Επίσης, τυχόν αλλαγές φυσικοχημικών ιδιοτήτων των εδαφών, αποτέλεσμα δεδομένης διαχείρισης, είναι δυνατό να κινητοποιήσουν μη διαθέσιμες μορφές βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα τα μέταλλα αυτά να περάσουν στην τροφική αλυσίδα (Ζαλίδης, 2007).

Τα βαρέα μέταλλα στο έδαφος διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή τους: α) ανθρωπογενή τα οποία εναποτίθενται άμεσα ή έμμεσα μέσω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, β) λιθογενή τα οποία προέρχονται άμεσα από την λιθόσφαιρα και γ) πεδογενή που είναι λιθογενούς ή ανθρωπογενούς προέλευσης, αλλά η κατανομή τους στους εδαφικούς ορίζοντες και τα εδαφικά τεμαχίδια μεταβάλλεται λόγω διεργασιών εδαφογένεσης. Η διαθεσιμότητα των μικροθρεπτικών στοιχείων στα φυτά εξαρτάται από διεργασίες εδαφογένεσης και τη διαχείριση των εδαφικών πόρων (Kabata-Pendias, 1994).

Στο έδαφος τα βαρέα μέταλλα είναι δυνατόν να απαντούν σε μία ή περισσότερες από τις παρακάτω μορφές: α) διαλυτές (στο εδαφικό διάλυμα), β) ανταλλάξιμες (σε οργανικά και ανόργανα συστατικά), γ) δομικά συστατικά στο πλέγμα των ορυκτών του εδάφους, δ) ιζήματα με άλλα συστατικά του εδάφους. Οι δύο πρώτες μορφές είναι άμεσα διαθέσιμες στα φυτά ενώ οι υπόλοιπες είναι δυνατόν μακροπρόθεσμα να γίνουν διαθέσιμες (Kabata-Pendias, 1994).

Η συγκέντρωση ενός στοιχείου στο εδαφικό διάλυμα θεωρείται ότι εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ του εδαφικού διαλύματος και της στερεάς φάσεως του εδάφους με κύριο ρυθμιστικό παράγοντα το pH (Lindsay, 1979). Η ικανότητα του εδάφους να αδρανοποιεί τα βαρέα μέταλλα αυξάνει με την τιμή του pH και παίρνει τη μέγιστή του τιμή σε ελαφρά αλκαλικές συνθήκες. Η ευκινησία των μετάλλων σχετίζεται με τη δέσμευσή τους στη στερεή φάση του εδάφους ή την κατακρήμνισή τους. Ο Fuller (1977) συζητώντας τη σχετική ευκινησία των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το pH σε γενικές γραμμές θεωρεί ότι: α) σε όξινα εδάφη (pH 4,2-6,6) τα στοιχεία Cd, Hg, Ni και Zn είναι «ευκίνητα», το Cr χαρακτηρίζεται ως «μετρίως ευκίνητο» και ο Cu και Pb πρακτικά θεωρούνται «ακίνητοποιημένα», β) σε ουδέτερα – αλκαλικά εδάφη (pH 6,7-7,8) το Cr είναι «ευκίνητο», το Cd, Hg και Zn, είναι «μετρίως ευκίνητα», ενώ το Ni «ακίνητοποιημένο».

Εκτός από το pH, και άλλες ιδιότητες του εδάφους όπως η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, η οργανική ουσία, το ποσό και ο τύπος των ορυκτών της αργίλου, η περιεκτικότητα σε οξείδια Fe, Al και Mn και το δυναμικό οξειδοαναγωγής, καθορίζουν την ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί και να ακινητοποιεί σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό τα βαρέα μέταλλα. Όταν η ικανότητα αυτή ξεπεραστεί, τότε οι ποσότητες που είναι διαθέσιμες στα φυτά αυξάνουν, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται φαινόμενα τοξικότητας και να υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης των υπόγειων νερών (Παναγιωτόπουλος, 2008).

Τα βαρέα μέταλλα έχουν την τάση σχηματισμού συμπλόκων με την οργανική ουσία του εδάφους (χουμικά και φουλβικά οξέα), η οποία είναι διαφορετική για κάθε μέταλλο (Stevenson, 1982). Η οργανική ουσία παίζει σπουδαίο ρόλο όχι μόνο στη δημιουργία συμπλόκων αλλά και στη συγκράτηση βαρέων μετάλλων ως ανταλλάξιμων. Οι δυο αυτές ιδιότητες της οργανικής ουσίας επιδρούν διαφορετικά στα διάφορα βαρέα μέταλλα. Παράδειγμα είναι ο Cu, ο οποίος όταν δεσμεύεται από την οργανική ουσία και καθίσταται πρακτικά μη αφομοιώσιμος μέσω του σχηματισμού συμπλόκων (Kirkham, 1977), ενώ το Cd όταν συγκρατείται ως ανταλλάξιμο (Haghiri, 1994) και είναι αφομοιώσιμο.

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (I.A.K.) του εδάφους εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εδάφους σε άργιλο και οργανική ουσία. Γενικά όσο αυξάνεται η I.A.K., τόσο αυξάνεται και η ικανότητα συγκράτησης των βαρέων μετάλλων. Ο τύπος και το ποσό της αργίλου καθορίζουν την I.A.K. η οποία αυξάνεται με την ποσότητα της αργίλου και ιδιαίτερα όταν αυτή περιέχει σε μεγάλη αναλογία ορυκτά του τύπου 2:1 (π.χ. βερμικουλίτη). Σε άμεση σχέση με το ποσό και τον τύπο της αργίλου είναι επίσης και η ειδική επιφάνεια του εδάφους. Οι Korte et al. (1976) αναφέρουν ότι η ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί βαρέα μέταλλα συσχετίζεται στενότερα με την ειδική επιφάνεια παρά με τη I.A.K. του εδάφους.

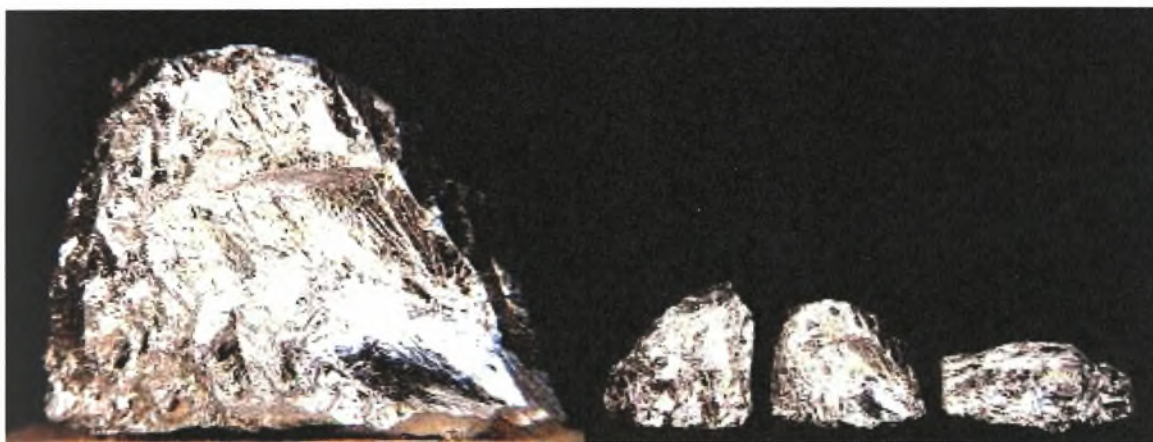
Ο ρόλος των οξειδίων και υδροξειδίων Fe, Al και Mn στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων είναι επαρκώς τεκμηριωμένος. Η ικανότητά τους να συγκρατούν βαρέα μέταλλα είναι αντιστρόφως ανάλογη του βαθμού κρυστάλλωσής τους (Chao, 1972).

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει τη συγκράτηση βαρέων μετάλλων στο έδαφος είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής, το οποίο έχει ιδιαίτερη σημασία για εδάφη περιοδικώς ή μονίμως κατακλυζόμενα με νερό (υδρομορφικά εδάφη). Ενώ στα αεριζόμενα εδάφη το δυναμικό οξειδοαναγωγής κυμαίνεται από +400 έως +700 mV, στα υδρομορφικά εδάφη το δυναμικό κυμαίνεται από -400 έως +400 mV (Gambrell et al., 1978).

Σε περιπτώσεις ρύπανσης των εδαφών με βαρέα μέταλλα θα πρέπει να γνωρίζουμε τόσο τις διαθέσιμες όσο και τις μη διαθέσιμες μορφές τους. Οι τελευταίες πρέπει να αναγνωρίζονται, ώστε η διαχείριση των εδαφών αυτών να μη τις μετατρέπει σε διαθέσιμες. Η συνηθέστερη και απλούστερη προσέγγιση στο πρόβλημα της «αναγνώρισης» των μορφών με την οποία βρίσκονται στο έδαφος τα βαρέα μέταλλα είναι η χρήση διαφόρων εκχυλιστικών ουσιών «διαδοχικά», όπου ήπιες εκχυλιστικές ουσίες προηγούνται και ακολουθούν οι περισσότερο ισχυρές (Ζαλίδης, 2007).

Οι διάφορες μορφές των μετάλλων που εκχυλίζονται «διαδοχικά» χαρακτηρίζονται διαλυτές, ανταλλάξιμες, συνδεδεμένες με την οργανική ουσία ή με τα οξείδια του Fe και Al κ.λ.π. Όπως υποστηρίζει ο Beckett (1989), ο διαχωρισμός σε διάφορες μορφές με βάση τη σειρά των εκχυλιστικών είναι μόνο επιχειρησιακός και δεν πρέπει να σημαίνει κάποιο συγκεκριμένο μηχανισμό καθώς δεν είναι καθόλου βέβαιο ότι μια εκχυλιστική ουσία δεν παραλαμβάνει και μικρότερα ποσά από κάποια άλλη μορφή ή γιατί πρέπει να διαλύει όμοιες μορφές (π.χ. ανθρακικά άλατα) δύο διαφορετικών μετάλλων. Παρόλα αυτά είναι χρήσιμο να αποδίδεται σε μια εκχυλιστική ουσία η παραλαβή κάποιου συγκεκριμένου κλάσματος. Έτσι, ουδέτερα άλατα όπως το KNO_3 θεωρείται ότι περιλαμβάνουν «ανταλλάξιμες» μορφές μετάλλων, το NaOH παραλαμβάνει μορφές συνδεδεμένες με την οργανική ουσία, το Na_2EDTA μορφές συνδεδεμένες με τα ανθρακικά άλατα και τέλος ισχυρά οξέα, όπως το HNO_3 παραλαμβάνουν κυρίως το κλάσματα των μετάλλων που αποτελεί μέρος του δομικού πλέγματος των ορυκτών.

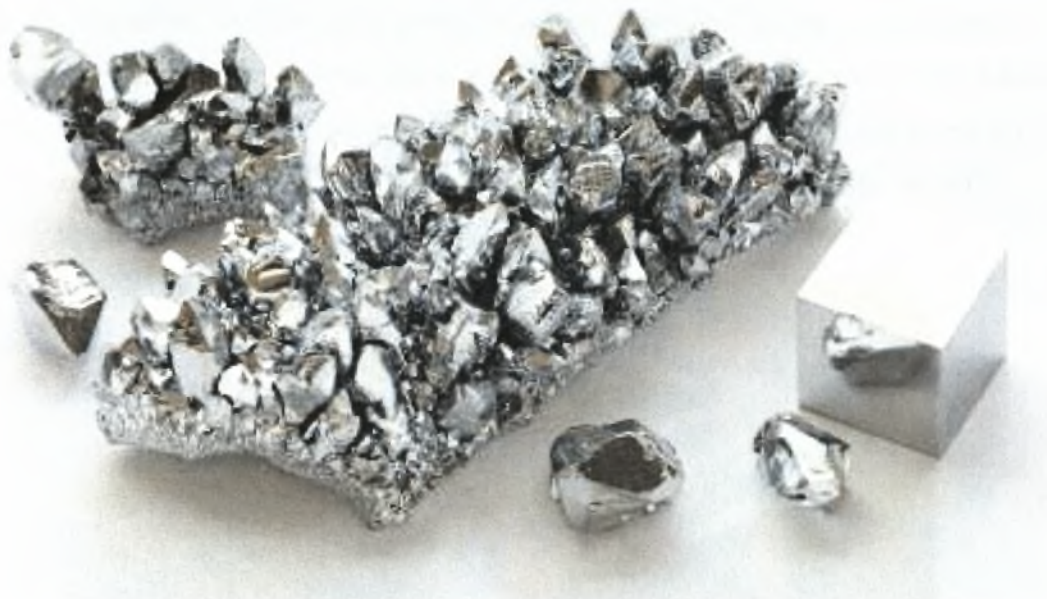
Έτσι, η συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στο έδαφος (κινητοποίηση-ακινητοποίηση) εξαρτάται από τη μορφή στην οποία βρίσκονται (υδατοδιαλυτά, ανταλλάξιμα, οργανικά σύμπλοκα) και καθορίζεται από την προέλευσή τους και από τις υφιστάμενες εδαφικές συνθήκες.



Εικόνα 2. α. Το χρώμιο σε μεταλλική μορφή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

– ΧΡΩΜΙΟ –



Εικόνα 3. α. Χρώμιο στη μεταλλική του μορφή.

3. 1. Γενικά

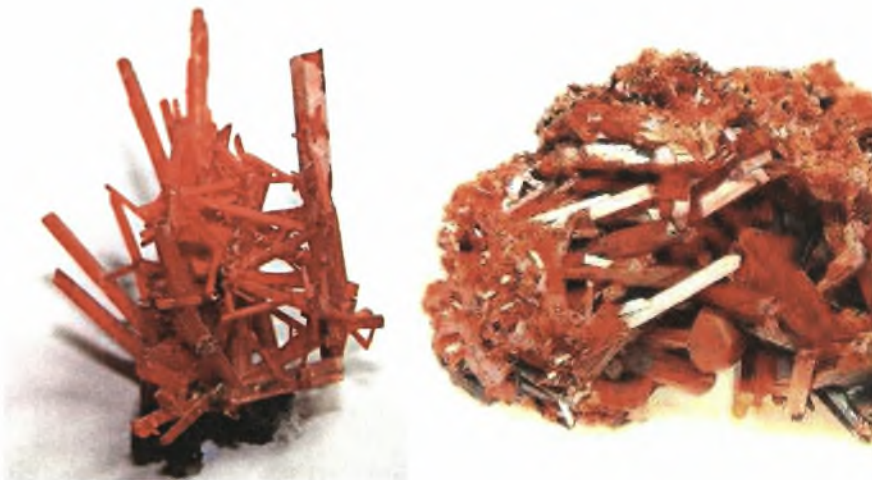
Το όνομα του στοιχείου προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρώμα», αφού πολλές από τις ενώσεις του είναι έντονα χρωματισμένες και σε πολλές αποχρώσεις. Είναι μέταλλο σκληρό, στιλπνό, έχει υψηλό σημείο τήξης και είναι άοσμο, άγευστο και εύπλαστο.

Το Χρώμιο (Cr) (εικόνα 3. α.) είναι ένα μεταβατικό μέταλλο της VIB ομάδας του Περιοδικού Πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό 24 και ατομικό βάρος 51,996. Από τα πέντε γνωστά ραδιοϊσότοπα, το ^{51}Cr (ημιζωή 27,8 ημέρες) είναι αυτό που χρησιμοποιείται συνήθως. Οι πιο συνηθισμένες μορφές που εμφανίζονται στο περιβάλλον είναι το χρώμιο 0 (μέταλλα και κράματα), το τρισθενές χρώμιο (+3) και το εξασθενές χρώμιο (+6). Οι ιοντικές ακτίνες είναι 0,052-0,053 nm για το Cr^{6+} και 0,064 nm για το Cr^{3+} .

Στην τρισθενή του μορφή, το χρώμιο δημιουργεί σταθερά σύμπλοκα με οργανικούς καθώς και με ανόργανους δέκτες (Hartford, 1979). Στην εξασθενή μορφή, το χρώμιο

ανευρίσκεται σε ενώσεις με οξυγόνο ως CrO_3 και CrO_4^{2-} που είναι ιδιαίτερα οξειδωτικές (Cotton & Wilkinson, 1980).

Ως φυσικό στοιχείο, το χρώμιο βρίσκεται με την μορφή ορυκτού στην φύση, όπως ο χρωμίτης ($\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$), (εικόνα 3. γ.) που αποτελεί μορφή τρισθενούς χρωμίου και ο κροκοϊτης (PbCrO_4), (εικόνα 3. β.) που είναι χρωμικό άλας μολύβδου (Μήτσιος, 2004) και αποτελεί ένα από τα σπάνια μεταλλεύματα που περιέχουν εξασθενές χρώμιο και που βρίσκονται στη φύση. Συνήθως στη φύση το χρώμιο βρίσκεται με την μορφή τρισθενούς χρωμίου και έτσι συναντάται στον αέρα, το έδαφος, το νερό, τα υπόγεια ύδατα και στη σκόνη των ηφαιστείων. Το χρώμιο παράγεται από μετάλλευμα χρωμίτη, ένα μικτό οξείδιο με γενικό τύπο FeOCr_2O_3 , το οποίο περιέχει επίσης σε ποικίλα ποσοστά Mg και Al.



Εικόνα 3. β. Κροκοϊτης – PbCrO_4 (Ορυκτό εξασθενούς χρωμίου)

Το χρώμιο μπορεί να εμφανιστεί στον αέρα του περιβάλλοντος είτε από φυσικές είτε από βιομηχανικές πηγές και από καύσεις ορυκτών καυσίμων και ξύλου. Η πλέον σημαντική πηγή χρωμίου στην ατμόσφαιρα προέρχεται από την παραγωγή σιδηροχρωμίου. Στο ατμοσφαιρικό φορτίο του χρωμίου συμβάλλουν επίσης ο καθαρισμός των μεταλλευμάτων, η χημική και πυρίμαχη επεξεργασία, η βιομηχανίες παραγωγής τσιμέντου, η αυτοκινητική επένδυση φρένων και οι καταλυτικοί μετατροπείς για τα αυτοκίνητα, οι φλοιοί δέρματος και οι χρωστικές ουσίες χρωμίου (Fishbein, 1981).

Έχει χρησιμοποιηθεί σε κράματα χάλυβα από το 1877 και για επιχρωμίωση από το 1926. Είναι ανθεκτικό στην οξείδωση και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται στην κατασκευή κραμάτων, τα οποία είναι ανθεκτικά στη διάβρωση. Η παρουσία του Cr στα κράματα αυξάνει επίσης τη σκληρότητα και την αντίσταση στη μηχανική ένδυση. Από τους 10^7 t χρωμίου που παράγονται ετησίως (Papp, 1988), περίπου το 60-70%

χρησιμοποιείται στα κράματα (Stern, 1982), συμπεριλαμβανομένου του ανοξειδωτού χάλυβα που περιέχει Fe, Cr και Ni σε ποικίλες αναλογίες σύμφωνα με τις ιδιότητες που απαιτούνται στο τελικό προϊόν. Τα κράματα του χάλυβα περιέχουν 10-26% σε χρώμιο.

Οι πυρίμαχες ιδιότητές του το καθιστούν κατάλληλο για την παραγωγή των πυρίμαχων τούβλων, για την επένδυση φούρνων και κλιβάνων, που αντιστοιχεί περίπου σε 15% του χρησιμοποιούμενου χρωμικού μεταλλεύματος. Περίπου 15% χρησιμοποιείται επίσης στις χημικές βιομηχανίες, όπως για παράδειγμα το τρισθενές χρώμιο για το μαύρισμα του δέρματος, για παρασκευή χρωστικών ουσιών και συντηρητικών ξύλου (διχρωμικό νάτριο). Περίπου 4% μετατρέπεται σε χρωμικό οξύ και χρησιμοποιείται για την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση ή ως οξειδωτικό.

Το χρώμιο χρησιμοποιείται επίσης στην επιμετάλλωση με ηλεκτρόλυση, στη δημιουργία κραμάτων, στις μπαταρίες Ni-Cd, στα ηλεκτρονικά συστήματα, στους καταλύτες για υδρογόνωση των λιπών, στη μεθλίωση και στα πετρελαιοειδή (Μήτσιος, 2004).



Εικόνα 3. γ. Χρωμίτης χημικού τύπου $FeCr_2O_4$ και $Fe(Mg)Cr_2O_4$. (Ορυκτό τρισθενούς χρωμίου)

3. 2. Βιολογικές λειτουργίες

Η παρουσία του Cr εντοπίστηκε αρχικά με πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε αρουραίους (Mertz & Schwarz, 1955). Οι αρουραίοι που διατράφηκαν με μία τροφή που βασίστηκε στο σιτηρέσιο *Torula* ανέπτυξαν ευαισθησία στη γλυκόζη, μειωμένη αποθήκευση γλυκογόνου και ένα σύνδρομο παρόμοιο με τον κλασικό διαβήτη.

Όταν αυτοί οι αρουραίοι ευτράφησαν με μικρά ποσά ζυθοποιού ζύμης ανάρρωσαν και παρουσίασαν κανονική ανοχή στη γλυκόζη. Αργότερα, ένας αποκαλούμενος παράγοντας στη γλυκόζη (GTF) απομονώθηκε από τη ζυθοποιό ζύμη αλλά ήταν απών από τη ζύμη *Torula*. Ο GTF έχει προσδιοριστεί ως ένα ενεργό δινικοτι-γλουτανοθειονικό

σύμπλοκο του Cr^{3+} , αλλά δεν έχει κρυσταλλωθεί ποτέ. Οι μικρές κλίμακας επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι η έλλειψη χρωμίου στη διατροφή ενδέχεται να οδηγήσει σε διαβήτη και να προκαλέσει καρδιαγγειακά προβλήματα (Anderson, 1981).

Έχει επίσης αναφερθεί ότι οι χώρες με υψηλά επίπεδα Cr στο έδαφος έχουν χαμηλά ποσοστά θανάτου λόγω καρδιαγγειακών προβλημάτων στους κατοίκους (Cannon & Horps, 1970). Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου που περιέχονται στα πετρώματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3. α. Πολλές μελέτες έχουν γίνει προκειμένου να βρεθούν οι τρόποι αύξησης της περιεκτικότητας σε Cr των συγκομιζόμενων φυτών προκειμένου να συμπληρωθεί η διατροφή (Cary et al., 1977). Οι κανονικές ποσότητες μέσω διατροφής είναι πιθανό να είναι κάτω από 200 μg Cr ανά ημέρα (Guthrie, 1982).

Πίνακας 3. α. Συγκεντρώσεις χρωμίου στα πετρώματα (Cannon, 1978).

	Μέση τιμή ($mg Cr kg^{-1}$)	Διακύμανση πετρώματος
Υπερβασικά πυριγενή	1800	1000-3400
Βασικά πυριγενή	200	40-600
Γρανιτικά πυριγενή	20	2-90
Αργιλικοί σχιστόλιθοι και άργιλοι	120	30-590
Μαύροι αργιλικοί σχιστόλιθοι	100	26-1000
Ασβεστόλιθοι	10	-
Ψαμμίτες	35	-

3. 3. Γεωχημική προέλευση

Το χρώμιο είναι το έβδομο αφθονότερο στοιχείο στη Γη, αλλά το 21^ο σε αφθονία στα πετρώματα του φλοιού της γης, με μια μέση συγκέντρωση 100 $mg Cr kg^{-1}$ πετρώματος. Βρίσκεται στα πυριγενή πετρώματα, όπου εύκολα υποκαθιστά τον Fe εξαιτίας της παρόμοιας ιοντικής τους ακτίνας ίση με 0,067 nm. Τα βασικά και υπερβασικά πετρώματα είναι τα πλουσιότερα σε Cr, με περιεκτικότητα μέχρι και 3400 $mg kg^{-1}$ πετρώματος σε χρώμιο.

Το μόνο εμπορικά εκμεταλλεύσιμο μέταλλευμα είναι ο χρωμίτης γνωστός επίσης ως «μέταλλευμα σιδήρου χρωμίου». Ο χρωμίτης σχετίζεται με τα βασικά και υπερβασικά πετρώματα. Η σύνθεση των μεταλλευμάτων ποικίλλει μεταξύ 42-56% σε Cr_2O_3 και 10-26% και με περιεκτικότητα σε MgO , Al_2O_3 και SiO_2 που ποικίλλει.

Τρεις τύποι μεταλλευμάτων αναγνωρίζονται ανάλογα με την τελική χρήση: α) ο μεταλλουργικός, ο οποίος έχει ελάχιστο ποσοστό Cr_2O_3 ίσο με 48% και αναλογία $\text{Cr}:\text{Fe}$ ίση με 3:1, β) ο τύπος της πυρίμαχης ύλης, η οποία πρέπει να έχει υψηλό ποσοστό Cr_2O_3 και Al_2O_3 αλλά χαμηλό ποσοστό σε Fe και γ) ο χημικός, με υψηλό ποσοστό σε Cr_2O_3 , αλλά χαμηλά ποσοστά σε SiO_2 και Al_2O_3 . Το Cr^{3+} αντικαθιστά επίσης τον Fe^{3+} και το Al^{3+} σε πολλά άλλα ορυκτά, με συνέπεια το σχηματισμό τουρμαλίνη χρωμίου, τους γρανίτες, τους μαρμαριγίες και τους χλωρίτες. Τα ποσά ιχθών του χρωμίου δίνουν το χρώμα σε άλλα ορυκτά, όπως για παράδειγμα το πράσινο του σμαραγδιού και το κόκκινο του ρουμπινιού, εξαιτίας του χρωμικού οξειδίου.

Οι ερευνητές Ure και Berrow (1982), σε πρόσφατη έρευνα σε 13000 δημοσιευμένα αποτελέσματα από την παγκόσμια βιβλιογραφία, ανέφεραν μέση τιμή συγκέντρωσης του στοιχείου ίση με 84 mg Cr kg^{-1} ξηρού εδάφους. Ο ερευνητής McGrath (1987) διαπιστώνει ότι τα βαριά πηλώδη, αμμώδη και τυρφώδη εδάφη περιέχουν μικρότερο ποσοστό χρωμίου από τα μέσης σύστασης εδάφη, ενώ τα πλούσια σε άργιλο εδάφη περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό του συγκεκριμένου στοιχείου.

3.3.1. Λιπάσματα και φυτοφάρμακα

Οι συνολικές ετήσιες εισροές χρωμίου στα εδάφη παγκοσμίως υπολογίστηκε ότι κυμαίνονται μεταξύ 480 και $1300 \times 10^3 \text{ t}$ (Nriagu & Pacyna, 1988). Στον πίνακα 3. β. παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του χρωμίου που βρίσκονται στα λιπάσματα, στον ασβεστόλιθο και στη ζωική κοπριά.

Πίνακας 3. β. Συγκεντρώσεις χρωμίου στα λιπάσματα, στον ασβεστόλιθο και στη ζωική κοπριά (Μήτσιος, 2004).

Λιπάσματα	mg Cr kg^{-1} λιπάσματος	Βιβλιογραφία
Αζωτούχα	Τχνη-50	Mattigod και Page (1983)
Φωσφορικά	Τχνη-1000	»
Καλιούχα	Τχνη-1000	»
Σύνθετα	Τχνη-900	»
Ασβεστόλιθος	Τχνη-300	»

Ζωικά υπολείμματα	mg Cr kg ⁻¹ Ξ.Ο.	Βιβλιογραφία
Κοπριά βοοειδών	20-31	Caper et al. (1978)
Υπολείμματα πουλερικών	6	»
Υπολείμματα χοίρων	14	»
Κομπόστα	12	Caper et al. (1978) ; McGrath (1984)
Κοπριά αγελάδος	56	Furt et al. (1976)

Το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας του Καναδά (1976) αναφέρει ότι το εύρος σε χρώμιο στα φωσφορικά λιπάσματα κυμαίνεται μεταξύ 30-3000 mg Cr kg⁻¹ λιπάσματος. Τα φωσφορικά λιπάσματα λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης αυτών σε χρώμιο δεν εγκυμονούν κινδύνους από τη συμμετοχή αυτού στην τροφική αλυσίδα.

Τα ζωικά απεκκρίματα περιέχουν λιγότερο χρώμιο. Το χρώμιο δε χρησιμοποιείται στα φυτοφάρμακα, αλλά ο ασβεστόλιθος, ο οποίος συχνά χρησιμοποιείται για να διορθώσει την οξύτητα του εδάφους, περιέχει χρώμιο. Οι συγκεντρώσεις του στον ασβεστόλιθο ποικίλουν <1-120 mg Cr kg⁻¹ πετρώματος ασβεστόλιθου, κατά μέσο όρο 10 mg Cr kg⁻¹ πετρώματος (Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας του Καναδά, 1976) ή και 10-60 mg Cr kg⁻¹ πετρώματος (Nriagu & Pacyna, 1988).

Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου σε λίγα φωσφορικά άλατα, ασβεστόλιθους και λιπάσματα είναι μεγαλύτερες από τις ήδη υπάρχουσες συγκεντρώσεις στο έδαφος. Επομένως, είναι απίθανο να υπάρξει μία μεγάλη συγκέντρωση του μετάλλου στο έδαφος, ως αποτέλεσμα λίπανσης, με τα περισσότερα λιπάσματα και γεωργικά απόβλητα (Μήτσιος, 2004).

3. 3. 2. Ατμοσφαιρική απόθεση

Τα μεγαλύτερα συνολικά ποσά του χρωμίου που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από την ανθρώπινη δραστηριότητα προέρχονται από μεταλλουργικές βιομηχανίες υπό μορφή μορίων. Σημαντικές επίσης πηγές ατμοσφαιρικού χρωμίου είναι η παραγωγή πυρίμαχου τούβλου και χάλυβα, καθώς επίσης και η καύση του άνθρακα.

Οι μεγάλες φυσικές εισροές του Cr στην ατμόσφαιρα είναι η ηφαιστειακή δραστηριότητα και οι δασικές πυρκαγιές. Οι Nriagu και Pacyna (1988) υπολόγισαν ότι η παγκόσμια εισροή του Cr από την ατμόσφαιρα στα εδάφη είναι μεταξύ 5,1 και 38 x 10³ t χρόνο⁻¹. Η προσθήκη χρωμίου στα εδάφη οφείλεται στη ρίψη απόβλητων στο έδαφος.

Πάντως, η κατανομή των μετάλλων που προέρχονται από τα απόβλητα είναι πιθανό να είναι λιγότερο ομοιόμορφη και πιο πυκνή από εκείνη που προέρχεται από την ατμόσφαιρα. Η απόθεση των μετάλλων από την ατμόσφαιρα γίνεται είτε με υγρή, είτε με ξηρή απόθεση. Τα μεγάλα μόρια κινούνται γρήγορα και αποτίθενται κοντά στην πηγή, που ασκεί σε μερικές περιπτώσεις καταστρεπτική επίδραση στα πλησιέστερα εδάφη, τα φυτά και τα ζώα.

Η απόθεση του χρωμίου είναι μικρότερη από $0,2 \text{ kg km}^{-2} \text{ χρόνο}^{-1}$ στις μακρινές περιοχές, ενώ στις αγροτικές είναι $0,5-5 \text{ kg km}^{-2} \text{ χρόνο}^{-1}$ και στις αστικές η απόθεση είναι μεταβλητή, αλλά γενικά μεγαλύτερη από $10 \text{ kg km}^{-2} \text{ χρόνο}^{-1}$ (Nriagu et al., 1988).

3. 3. 3. Ίλύς βιολογικού καθαρισμού

Τα μέταλλα από τις φυσικές, οικιακές και βιοχημικές πηγές συγκεντρώνονται στο οργανικό υπόλειμμα στις εργασίες επεξεργασίας λυμάτων. Τόσο το Cr^{3+} όσο και το Cr^{6+} είναι δυνατό να βρίσκονται στα υδάτινα απόβλητα. Το Cr^{6+} υπερισχύει στο ακατέργαστο υγρό από τις εργασίες επένδυσης μετάλλων.

Οι Nriagu και Pacyna (1988) υπολόγισαν ότι συγκέντρωση χρωμίου $1,4-11 \times 10^3 \text{ t}$ προστίθεται στα εδάφη παγκοσμίως κάθε έτος, ως αποτέλεσμα της εφαρμογής ιλύος βιολογικού καθαρισμού. Το βάθος του ρυπασμένου εδάφους εξαρτάται από το βάθος στο οποίο η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού ενσωματώνεται στο έδαφος κατά τη διάρκεια της υγρής ιλύος (McGrath, 1987; Davis et al., 1988; Baxter et al., 1983). Τα αρνητικά φορτισμένα σύμπλοκα του χρωμίου με τη διαλυτή ουσία μπορούν να κινηθούν στο έδαφος από τη στιγμή που εφαρμόζεται η φρέσκια ιλύς (Christensen, 1984).

3. 3. 4. Άλλες πηγές χρωμίου

Η απόθεση της ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος είναι η μεγαλύτερη πηγή εισροής χρωμίου στα εδάφη (Nriagu & Pacyna, 1988). Η απόθεση των μετάλλων από την ατμόσφαιρα γίνεται είτε με ξηρή είτε με υγρή απόθεση, όπου τα μεγάλα μόρια κινούνται γρήγορα και αποτίθενται κοντά στην πηγή. Η ιπτάμενη τέφρα είναι εμπλουτισμένη με Cr και έτσι τα εδάφη γύρω από τις γεννήτριες άνθρακα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ενδέχεται να εμπλουτιστούν ελαφρώς με Cr (Klein & Russel, 1973).

Η αλόγιστη αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων τέφρας καυσίμων οδηγεί σε μεγάλη αύξηση των συγκεντρώσεων του χρωμίου στο υπόγειο έδαφος. Αν και το χρώμιο της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να αυξήσει αρκετά τη συγκέντρωσή του στο έδαφος, δε φαίνεται να προσλαμβάνεται από τα φυτά που αναπτύσσονται σε έδαφος που εφαρμόστηκε ιπτάμενη τέφρα.

Οι εκπομπές του Cr στα απόβλητα από τα χυτήρια χρωμικών αλάτων επιφέρουν τις μεγάλες αυξήσεις του στο έδαφος (Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας Καναδά, 1976; Hutchinson, 1981). Τέλος, άλλες μικρότερες πηγές χρωμίου περιλαμβάνουν τις επενδύσεις φρένων των οχημάτων που περιέχουν αμίαντο και χρώμιο ως και τα αερολύματα που παράγονται από τους καταλύτες χρωμίου που χρησιμοποιούνται στα συστήματα μείωσης εκπομπής των καυσαερίων. Και οι δύο αυτές πηγές μπορούν να ασκήσουν τη μέγιστη επίδραση στο εδάφη πλησίον των δρόμων (Μήτσιος, 2004).

Είναι γνωστό ότι τα εδάφη δέχονται πολύ μεγαλύτερες ποσότητες μετάλλων απ' ό τι η ατμόσφαιρα και το ύδωρ. (Πίνακας 3. γ.)

Πίνακας 3. γ. Εκτιμώμενες εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα, στο ύδωρ και στο έδαφος σε παγκόσμια κλίμακα ($10^3 \text{ t χρόνο}^{-1}$) (Nriagu & Pacyna, 1988).

	Χρώμιο ($10^3 \text{ t χρόνο}^{-1}$)
Ατμόσφαιρα	30
Υδωρ	142
Έδαφος	896

3. 4. Τρισθενές χρώμιο

Το εξασθενές χρώμιο είναι ευδιάλυτο και σταθερό στοιχείο τόσο στον αέρα όσο και στο νερό και είναι βιοδιαθέσιμο. Όταν είναι διαλυμένο στο νερό και έρχεται σε επαφή με οργανική ύλη έχει την ιδιότητα να ανάγεται προς τρισθενές χρώμιο. Το τρισθενές χρώμιο είναι αδιάλυτο στο νερό και προσροφάται στα σωματίδια και στο ίζημα και καθιζάνει. Είναι ασταθές στον αέρα και ελάχιστα βιοδιαθέσιμο. Το τρισθενές χρώμιο αποτελεί χρήσιμο ιχνοστοιχείο για πολλά είδη οργανισμών και για τον άνθρωπο. Αντίθετα το εξασθενές χρώμιο είναι ισχυρό καρκινογόνο και βρίσκεται στη φύση ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας, κυρίως με την μορφή λεπτών σωματιδίων σκόνης είτε

από καθίζηση του χρωμίου της ατμόσφαιρας, είτε μέσω της διάθεσης και εναπόθεσης των αποβλήτων απ' ευθείας στο έδαφος ([http⁴](#)).

Το μεγαλύτερο μέρος του τρισθενούς χρωμίου που βρίσκεται στο έδαφος δεν διαλύεται εύκολα στο νερό και μπορεί να εμπλουτίζει το έδαφος με ιχνοστοιχεία βοηθώντας τις καλλιέργειες. Όταν όμως η ποσότητα του χρωμίου στο έδαφος αυξάνεται, μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στις καλλιέργειες, οπότε μπορεί να προκύψουν αρνητικές επιπτώσεις. Μια πολύ μικρή ποσότητα του χρωμίου στο έδαφος, ωστόσο, θα διαλυθεί στο νερό και θα εισχωρήσει, στα υπόγεια ύδατα. Η κυκλοφορία του χρωμίου στο έδαφος εξαρτάται από τον τύπο και την κατάσταση του εδάφους και άλλων περιβαλλοντικών παραγόντων όπως η οξύτητα του εδάφους ([http⁵](#)).

Το τρισθενές χρώμιο αποτελεί ένα σημαντικό ιχνοστοιχείο αφού παρεμβαίνει στην ρύθμιση του μεταβολισμού της γλυκόζης, των πρωτεϊνών και του λίπους (Krejpcio, 2001). Η έλλειψή του μπορεί να προκαλέσει καρδιακές παθήσεις και αύξηση της γλυκόζης του αίματος και γλυκοζουρία αν δεν λαμβάνεται με την τροφή. Η συνιστώμενη ημερήσια δοσολογία είναι 50 μg . Δόση μέχρι και 200 μg δεν φαίνεται να προκαλεί βλάβες στην υγεία. Η πρόσληψη γίνεται από την τροφή και το νερό.

Σε αντίθεση με το τρισθενές χρώμιο, το εξασθενές είναι ισχυρά τοξικό για τον άνθρωπο και για πολλά είδη ζώων. Δρα μέσω τροποποίησης των γενετικών υλικών αφού εισέρχεται στο κύτταρο μέσω της αντλίας του θείου. Με τη δράση στο DNA και την τροποποίηση του γενετικού υλικού προκαλεί καρκίνο και μεταλλάξεις (WHO, International Agency for Research on Cancer, 1997). Θεωρείται ισχυρά καρκινογόνο.

Το χρώμιο μπορεί να επηρεάσει τον οργανισμό και να προκαλέσει βλάβες ανάλογα με την οδό εισόδου. Το δέρμα επηρεάζεται είτε με απ' ευθείας επαφή του ατμοσφαιρικού αέρα που περιέχει μεγάλες ποσότητες χρωμίου είτε με απ' ευθείας επαφή με ουσίες που περιέχουν χρώμιο. Οι περισσότερες επιδράσεις στο δέρμα είναι ανοσολογικού τύπου (λόγω υπερευαισθησίας). Η είσοδος στον οργανισμό γίνεται με την εισπνοή και την κατάποση νερού ή τροφής.

Το επίπεδο του χρωμίου στον αέρα και το νερό είναι γενικά χαμηλό. Η συγκέντρωση του συνόλου του χρωμίου στον αέρα (Cr III, Cr VI) κυμαίνεται γενικά μεταξύ 0,01 και 0,03 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο αέρα ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Οι συγκεντρώσεις χρωμίου στο πόσιμο νερό (κυρίως ως χρώμιο III) είναι συνήθως πολύ χαμηλές - λιγότερο από 2 μέρη χρώμιο σε ένα δισεκατομμύριο μέρη νερού (2 ppb). Μολυσμένο νερό θεωρείται αυτό που περιέχει εξασθενές χρώμιο.

Για το γενικό πληθυσμό που καταναλώνει τρόφιμα τα οποία περιέχουν χρώμιο είναι πιο πιθανή η είσοδος στον οργανισμό του τρισθενούς χρωμίου. Το τρισθενές χρώμιο βρίσκεται σε πολλά φρέσκα λαχανικά και φρούτα, στο κρέας, στη μαγιά και στους σπόρους. Διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας, αποθήκευσης και προετοιμασίας τροφίμων μπορούν να αλλάξουν την περιεκτικότητα των τροφίμων σε χρώμιο. Το τρισθενές χρώμιο είναι ένα σημαντικό θρεπτικό συστατικό για τον άνθρωπο. Κατά μέσο όρο, οι ενήλικες στις ΗΠΑ υπολογίζεται ότι λαμβάνουν 60 μg χρώμιο καθημερινά από την τροφή. Ένας άλλος τρόπος έκθεσης σε χρώμιο προέρχεται από χρήση διάφορων προϊόντων, όπως τα οικιακά σκεύη, τα συντηρητικά ξύλου, το τσιμέντο, το επεξεργασμένο δέρμα, διάφορα προϊόντα καθαρισμού και κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα.

Σε γενικές γραμμές, το εξασθενές χρώμιο απορροφάται από τον οργανισμό πιο εύκολα από το τρισθενές, αλλά μέσα στον οργανισμό μπορεί μέρος του απορροφούμενου εξασθενούς να μετατραπεί σε τρισθενές (<http>⁴).

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν. Το τρισθενές χρώμιο 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. Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα. Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50 μg Cr³⁺ ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200 μg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας.

Για τους περισσότερους ανθρώπους ο κύριος τρόπος λήψης χρωμίου γίνεται μέσω της κατανάλωσης τροφίμων που περιέχουν τρισθενές χρώμιο, καθώς το Cr³⁺ εμφανίζεται φυσικά σε πολλά λαχανικά, φρούτα, κρέατα, ζύμες και σιτηρά. Οι διάφοροι τρόποι της προετοιμασίας και της αποθήκευσης τροφίμων μπορούν να αλλάξουν το περιεχόμενο του χρωμίου στα τρόφιμα. Όταν αποθηκεύονται τρόφιμα σε δοχεία χάλυβα ή κονσέρβες, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου μπορεί να αυξηθούν.

Το τρισθενές χρώμιο είναι μια απαραίτητη θρεπτική ουσία για τους ανθρώπους και η έλλειψη μπορεί να προκαλέσει διάφορες καρδιακές καταστάσεις, ανωμαλίες στο μεταβολισμό και διαβήτη. Όμως, η υπερβολική λήψη Cr³⁺ μπορεί να προκαλέσει κάποιες επιπτώσεις στην υγεία, παραδείγματος χάριν δερματικά εξανθήματα (<http>⁶).

3. 5. Βιοδιαθεσιμότητα του χρωμίου στο έδαφος και τοξικότητα

Αναφέρεται ότι το Cr^{4+} είναι πιο τοξικό από το Cr^{3+} και αυτό επειδή η αντιληπτή διαφορά στην τοξικότητα μεταξύ των δύο μορφών οφείλεται στη μειωμένη βιοδιαθεσιμότητα του Cr^{3+} σε τιμές $\text{pH} > 5$. Η τοξικότητα του Cr^{3+} είναι μικρή, εκτός από τα εξαιρετικά όξινα εδάφη και επομένως θεωρείται μη τοξικό.

Συγκεκριμένα, η διαλυτότητά του μειώνεται σε $\text{pH} > 4$ και κατακρημνίζεται σε $\text{pH} > 5,5$, ενώ το Cr^{4+} εκχυλίζεται ευκολότερα από το έδαφος γι' αυτό και θεωρείται τοξικό. Γενικά στην πλειοψηφία των εδαφών το αδιάλυτο και λιγότερο κινητικό Cr^{3+} υπερέχει από το Cr^{4+} και βρίσκεται σαν αδιάλυτο οξείδιο και υδροξείδιο. Επειδή είναι πολύ δυσδιάλυτο συνεπώς είναι και μη διαθέσιμο, ενώ ένα μικρό μέρος του διαλυτού Cr^{3+} είναι δεσμευμένο ισχυρά στα ανόργανα κolloειδή το εδάφους.

Εντούτοις, τα χρωμικά ανιόντα είναι περισσότερο διαθέσιμα σε υψηλές τιμές pH εδάφους, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου που προσλαμβάνεται παραμένει στον ιστό της ρίζας. Επιπλέον, η δυνατότητα μετακίνησης εντός του φυτού αυξάνεται με την παροχή του χρωμίου υπό μορφή οργανικών οξέων.

Η μικρή διαθεσιμότητα του χρωμίου στο έδαφος και ο μικρός επίσης ρυθμός απορροφήσεως από τα φυτά, δε δημιουργεί, υπό φυσιολογικές συνθήκες, τοξικότητα στα καλλιεργούμενα φυτά. Παρόλ' αυτά έχει προταθεί ότι τα φυτά που τείνουν να συσσωρεύουν τον σίδηρο, συσσωρεύουν επίσης και το χρώμιο.

3. 6. Χημική συμπεριφορά του χρωμίου στο έδαφος

Η συμπεριφορά του χρωμίου στα εδάφη εξαρτάται έντονα από το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Συνηθέστερα ιόντα τριθενούς και εξαθενούς χρωμίου είναι τα $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, CrO_3^{3-} , CrO_4^{2-} . Όταν το εδαφικό περιβάλλον είναι αλκαλικό, ευνοείται η κινητικότητα του Cr^{6+} , το οποίο να σημειωθεί ότι είναι έντονα τοξικό. Η διαθέσιμη τιμή του χρωμίου στα εδάφη που δίνεται είναι στα 43 ppm.

Το χρώμιο εμφανίζεται στο περιβάλλον με αριθμό οξείδωσης +3 και +6, με σταθερότερο το Cr^{3+} και το Cr^{6+} , το οποίο παρουσιάζει τις παρακάτω διαφορετικές χημικές ιδιότητες: το Cr^{6+} υπάρχει ως ανιόν με αποτέλεσμα να εκχυλίζεται με μεγαλύτερη ευκολία από τα μόρια εδάφους και τα ιζήματα και να θεωρείται ως η τοξικότερη μορφή του χρωμίου.

Τα χρωμικά ιόντα εξαρτώνται από την τιμή του pH του εδάφους και από την ισορροπία τους με άλλες μορφές του εξασθενούς χρωμίου, όπως τα HCrO_4^- και διχρωμικά ιόντα ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Το τρισθενές χρώμιο είναι λιγότερο ευκίνητο και προσροφάται από τα κολλοειδή του εδάφους ισχυρότερα. Η διαλυτότητα του Cr^{3+} ελαττώνεται πάνω από την τιμή του $\text{pH}=4$ και πάνω του $\text{pH}=5,5$ λαμβάνει χώρα πλήρης κατακρήμνιση.

Το Cr^{6+} είναι η πιο σταθερή μορφή σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Εντούτοις, το Cr^{6+} με το υψηλό αναγωγικό δυναμικό του είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο και παρουσία της οργανικής ουσίας του εδάφους, το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές.

Η αναγωγή είναι ταχύτερη στα όξινα από τα αλκαλικά εδάφη. Κατά συνέπεια στην πλειοψηφία των εδαφών, η σχετικά δυσδιάλυτη και λιγότερο ευκίνητη μορφή του Cr^{3+} κυριαρχεί και εμφανίζεται με τη μορφή δυσδιάλυτων υδροξειδίων και οξειδίων. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη διαλυτού χρωμίου στο έδαφος είτε ως Cr^{6+} είτε ως Cr^{3+} οδήγησε σε μορφές που ήταν δυσδιάλυτες και μη διαθέσιμες στα φυτά. Η αναγωγή του Cr^{6+} δημιούργησε στοιχειακό χρώμιο στο έδαφος, διότι τα ένυδρα οξείδια του Cr^{3+} συμπλοκοποιούνται με τα διαλυτά οργανικά οξέα, όπως για παράδειγμα το κιτρικό οξύ, το DTPA, τα φουλβικά οξέα και τα εδαφικά εκχυλίσματα της υδατοδιαλυτής οργανικής ουσίας, διατηρώντας μικρά ποσά του τρισθενούς χρωμίου σε διαλυτή μορφή (Μήτσιος, 2004).

3. 7. Σχέσεις εδάφους-φυτού

Οι συγκεντρώσεις χρωμίου στα φυτά είναι μικρές στην πλειοψηφία των εδαφών. Οι συγκεντρώσεις στα φυλλώδη μέρη των φυτών δε σχετίζονται άμεσα με την ολική συγκέντρωση του χρωμίου στο έδαφος. Συγκεντρώσεις που δεν είναι τοξικές στα φυτά είναι της τάξης του $0,23 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ και γενικά οι συγκεντρώσεις είναι μικρότερες από 1 mg Cr kg^{-1} ακόμη και σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων του εδαφικού χρωμίου (Bowen, 1979; Cary, 1982; Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας του NAS, 1974).

Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου σε φυτά που αναπτύσσονται σε περιοχές ορυχείων και σε διάφορους τύπους αποβλήτων χρωμίου είναι συνήθως της τάξεως των $10-190 \text{ mg Cr kg}^{-1}$, αλλά οι τοξικές συγκεντρώσεις μπορούν να συσσωρευτούν στα φυτά που αναπτύσσονται στα απόβλητα χρωμικών αλάτων στα οποία το πιο διαλυτό Cr^{6+} κυριαρχεί (Breeze, 1973).

Εντούτοις, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου σε φυτά που αναπτύχθηκαν σε εδάφη που είχε εφαρμοστεί ιλύς βιολογικού καθαρισμού που περιείχε υψηλά επίπεδα χρωμίου είναι μόλις επάνω από το όριο (Mortvedt & Giordano, 1975; Chang et al., 1992), το οποίο αντανακλά το σχηματισμό των πολύ σταθερών οργανικών συμπλόκων ή ιζημάτων με Cr^{3+} .

3. 8. Προστασία του εδάφους από το χρώμιο

Οι κανονισμοί και οι οδηγίες έχουν εξελιχθεί ως τμήμα της πολιτικής για την προστασία του περιβάλλοντος σε πολλές δυτικές χώρες. Μία οδηγία επιδιώκει να περιορίσει το ποσοστό προσθήκης των μετάλλων στα εδάφη, ενώ άλλη επιβάλλει τα ανώτερα μέγιστα των συγκεντρώσεων μετάλλων στα εδάφη που λαμβάνουν τα απόβλητα, όπως η ιλύς βιολογικού καθαρισμού. Τέτοιου είδους προληπτικά μέτρα πρέπει να εφαρμοστούν πριν ακόμα το έδαφος ρυπανθεί με μέταλλα. Ένας δεύτερος τύπος κανονισμού είναι η ταξινόμηση των εδαφών που είναι ήδη ρυπασμένα από τις διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες. Σε μερικές χώρες τα εδάφη πάνω από ορισμένα όρια χαρακτηρίζονται ως απαιτούντα ακριβές διαδικασίες «καθαρισμού».

Τα όρια για το χρώμιο ποικίλουν και αυτό εν μέρει οφείλεται στην έλλειψη ικανοποιητικού αριθμού πειραμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις χρωμίου στο έδαφος, στο οποίο έχουν μετρηθεί τα αποτελέσματα παραγωγής. Εξαιτίας αυτού, η Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων δεν έθεσε κάποιο όριο για το χρώμιο το 1986 (Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, 1986). Στη συνέχεια, διαθέσιμα στοιχεία από πειραματικούς αγρούς και από πειράματα σε δοχεία αξιολογήθηκαν, με νόμιμη έμφαση στα πρώτα, και ένα προτεινόμενο όριο από την Ευρωπαϊκή Ένωση των $150\text{-}250 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ συστάθηκε για τα εδάφη που εφαρμόστηκε ιλύς βιολογικού καθαρισμού (Williams, 1988).

Το ανώτατο όριο ποικίλει σύμφωνα με την προτεινόμενη χρήση γης, 70 mg Cr kg^{-1} ξηρού εδάφους που πρόκειται να αναπτυχθούν καλλιέργειες, $600 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους για εσωτερικούς κήπους που αυξάνεται σε $1000 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους για τις λιγότερο εντατικές χρήσεις, όπως τα πάρκα, οι παιδικές χαρές και οι ανοιχτοί χώροι (I. C. R. C. L., 1987). Το εξασθενές χρώμιο είναι περισσότερο τοξικό και για τον λόγο αυτό το ανώτατο όριο συγκέντρωσής του καθορίστηκε σε $25 \text{ mg Cr}^{6+} \text{ kg}^{-1}$ ξηρού εδάφους (Μήτσιος, 2004).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

– ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ –

4. 1. Γενικά

Η παρουσία των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον έχει λάβει ανησυχητικό χαρακτήρα, λόγω της έντονης τοξικότητάς τους. Τα προβλήματα που σχετίζονται με τη ρύπανση από βαρέα μέταλλα μπορούν να αντιμετωπιστούν σε ένα βαθμό με διαδικασίες όπως η αντίστροφη ώσμωση, η ηλεκτροδιάλυση και η καθίζηση, οι οποίες όμως λόγω του υψηλού κόστους τους και της παραγωγής δευτερευόντων ρύπων, καθίστανται μειονεκτικές.

Η προσρόφηση θεωρείται μία αποτελεσματική και φθηνή μέθοδος απορρύπανσης, με δυνατότητες απομάκρυνσης, ανάκτησης και ανακύκλωσης των βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα (Krishna & Susmita, 2006).

4. 2. Προσρόφηση – Απορρόφηση – Χημειορόφηση

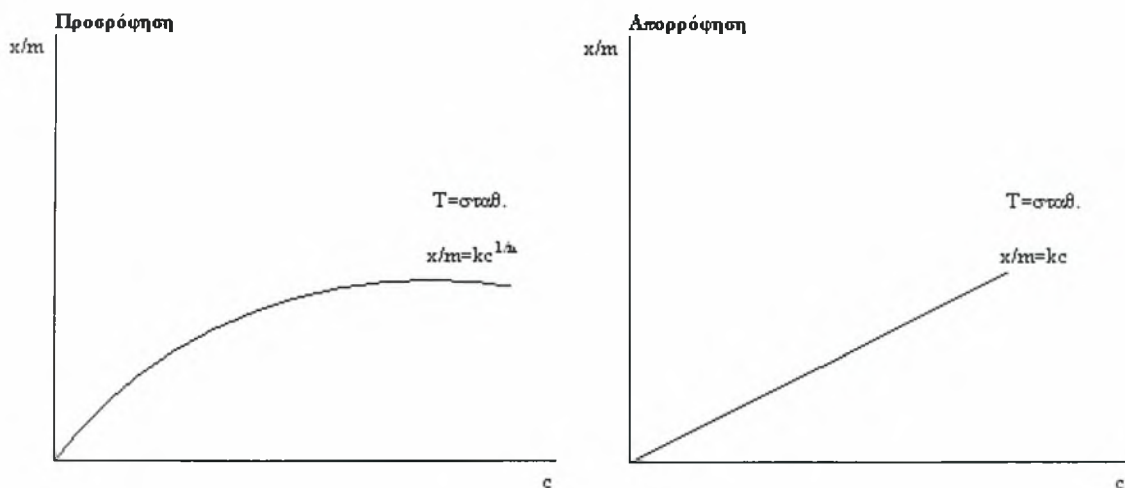
Για να γίνει κατανοητός ο τρόπος δέσμευσης των μετάλλων από τη στερεή φάση του εδάφους, κρίνεται σκόπιμο να αναλυθούν σε έκταση τα φαινόμενα της προσρόφησης, απορρόφησης και χημειορόφησης.

Προσρόφηση καλείται το φαινόμενο της συγκράτησης στις επιφάνειες των στερών, ατόμων, μορίων και ιόντων άλλων ουσιών. Όταν τα σωματίδια της προσροφούμενης ουσίας διεισδύουν μεταξύ των ατόμων, των μορίων ή των ιόντων του προσροφητικού μέσου, το φαινόμενο αυτό καλείται απορρόφηση. Η διαφορά ανάμεσα στην προσρόφηση και την απορρόφηση φαίνεται και με τη βοήθεια των διαγραμμάτων 4. α. και 4. β., όπου παρουσιάζεται η μεταβολή της ποσότητας x που προσροφάται ή απορροφάται αντίστοιχα από 1 g προσροφητικού μέσου (x/m) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος στην περίπτωση δέσμευσης διαλυμένου σώματος από στερεό σε ορισμένη θερμοκρασία.

Η σχέση $x/m = kc^{1/n}$ είναι γνωστή ως εξίσωση Freundlich για την προσρόφηση από διαλύματα. Το k και το $1/n$ είναι σταθερές που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και τη φύση του διαλύματος.

Σε πολλές περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί ότι η προσρόφηση συνοδεύεται εν μέρει από απορρόφηση. Για το λόγο αυτό και για τα δύο φαινόμενα, συχνά χρησιμοποιείται ο όρος ρόφηση.

Σε πολλές περιπτώσεις μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια επαφής, χημική αντίδραση με μεταβολή του θερμικού περιεχομένου ΔH , της τάξης των αυθόρμητων αντιδράσεων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται χημειορόφηση ή χημική προσρόφηση ή ενεργοποιημένη προσρόφηση (Μήτσιος, 2004).



Διαγράμματα 4. α. και 4. β. Μεταβολή της ποσότητας x που προσροφάται ή απορροφάται από 1 g προσροφητικού μέσου (x/m) σε σχέση με τη συγκέντρωση του διαλύματος.

4. 3. Ισόθερμες και μοντέλα προσρόφησης

Η προσρόφηση ιόντων σε ανόργανα κolloειδή (φυσικά ή όχι) επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Από τους πιο σημαντικούς είναι η συγκέντρωση του προσροφημένου ιόντος, το pH του διαλύματος, η ιοντική ισχύς του διαλύματος, η θερμοκρασία, η φύση του προσροφημένου ιόντος και του ηλεκτρολύτη.

A. Συγκέντρωση προσροφημένου ιόντος

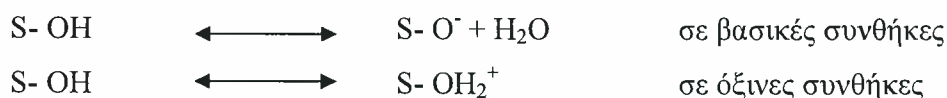
Γενικά αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος, την προσρόφηση του οποίου μελετάμε, στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης του. Η αύξηση

αυτή όμως αυτή, δεν ακολουθεί τον ίδιο ρυθμό σε όλη το εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιούνται.

B. pH του διαλύματος

Το pH του διαλύματος είναι ένας από τους πλέον σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν και ρυθμίζουν την προσρόφηση. Τα στερεά που χρησιμοποιούνται στις μελέτες προσρόφησης φέρουν στις επιφάνειες τους εκτός από το μόνιμο αρνητικό φορτίο λόγω δομής, και φορτία το είδος των οποίων εξαρτάται από το pH του διαλύματος.

Έτσι αν μια επιφάνεια μπορούσε να παρασταθεί ως S- OH τότε αυτή θα έφερε φορτίο ανάλογα με το pH (pH – depended charge).



Με βάση λοιπόν τις δύο παραπάνω αντιδράσεις είναι προφανές το συμπέρασμα ότι το κατά πόσο ένα κατιόν ή ανιόν είναι δυνατόν να προσροφηθεί από μια επιφάνεια εξαρτάται και από το pH του διαλύματος. Βέβαια για τις επιφάνειες αυτές η έννοια βασικές ή όξινες συνθήκες δε σχετίζεται άμεσα με τη διάκριση pH>7 ή pH<7, αντίστοιχα. Η διάκριση σε αυτή την περίπτωση γίνεται με βάση το σημείο μηδενικού φορτίου, την τιμή δηλαδή του pH του διαλύματος στην οποία το συνολικό φορτίο της επιφάνειας είναι μηδενικό. Έτσι για pH μεγαλύτερο από το σημείο μηδενικού φορτίου οι συνθήκες θεωρούνται βασικές, ενώ για μικρότερο pH θεωρούνται όξινες. Γενικά η προσρόφηση ενός κατιόντος αυξάνεται όσο αυξάνει η τιμή του pH του διαλύματος, ενώ ενός ανιόντος όσο το pH ελαττώνεται.

Γ. Ιοντική ισχύς του διαλύματος

Η συγκέντρωση και η φύση του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στη μελέτη της προσρόφησης επηρεάζουν το φαινόμενο κυρίως όσον αφορά τη συγκέντρωση του ιόντος που προσροφάται.

Ο ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται στα πειράματα προσρόφησης με σκοπό να εξασφαλισθεί ότι σε όλη τη σειρά των δειγμάτων θα έχουμε την ίδια ιοντική ισχύ. Πολλές φορές ο ηλεκτρολύτης συμμετέχει ανταγωνιστικά στη διαδικασία της προσρόφησης. Για παράδειγμα σε πειράματα προσρόφησης Cu από ζεόλιθο παρουσία KCl ως ηλεκτρολύτη,

διαπιστώθηκε ότι συγχρόνως με τη δέσμευση του Cu, λαμβάνει χώρα και δέσμευση K και μάλιστα σε ποσοστό 12,4% όταν ο ηλεκτρολύτης έχει συγκέντρωση 0,1 N.

Όμως η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, στα πραγματικά συστήματα, γενικά προκαλεί ελάττωση στην προσρόφηση του ιόντος που μελετάμε. Αυτό συμβαίνει γιατί η αύξηση της ιοντικής ισχύος έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα και μάλιστα ιόντων του ηλεκτρολύτη. Στο μεγαλύτερο ποσοστό των περιπτώσεων προσρόφησης που έχουν μελετηθεί, δεν μπορούμε να αποκλείσουμε την ύπαρξη ανταγωνιστικής προσρόφησης των ιόντων του ηλεκτρολύτη πάνω στην επιφάνεια. Καθώς λοιπόν η παρουσία των ιόντων του ηλεκτρολύτη γίνεται εντονότερη (με την αύξηση της ιοντικής ισχύος) αυτά ανταγωνίζονται και επικρατούν έναντι των ιόντων που μελετάμε τα οποία συνήθως βρίσκονται σε πολύ μικρή συγκέντρωση στο διάλυμα.

Εκτός από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κατέχει και το είδος του κατιόντος ή ανιόντος που φέρει ο ηλεκτρολύτης, καθώς και η ικανότητα αυτών να προσροφώνται στην εξεταζόμενη επιφάνεια.

Δ. Φάση του προσροφημένου ιόντος

Η έκταση της δέσμευσης ενός ιόντος από μία επιφάνεια εξαρτάται από τη σταθερά σύνδεσης του ιόντος με την επιφάνεια. Όλα τα ιόντα δεν προσροφώνται και δεν συγκρατούνται από μια επιφάνεια με τον ίδιο τρόπο. Έτσι τα PO_4^{-3} προσροφώνται σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση και πιο ισχυρά από τα SO_4^{-2} αλλά και από τα αλογόνα. Από τα αλογόνα, το ιώδιο λόγω του μεγάλου μεγέθους του προσροφάται πιο δύσκολα από τα άλλα. Για τα μέταλλα η έκταση δέσμευσης τους σε κάποιο προσροφητή εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες των μετάλλων όσο και από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του προσροφητή.

4. 4. Ισόθερμες προσρόφησης

Μετά την αρχική επαφή του στερεού προσροφητικού και της προ προσρόφηση ουσίας και με την πάροδο του χρόνου επέρχεται ισορροπία μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας και της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί από το στερεό. Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται με τον όρο προσροφητική ισορροπία, όρος που δηλώνει την δυναμική

ισορροπία μεταξύ προσροφημένης και μη προσροφημένης ουσίας που υφίσταται μεταξύ των δύο φάσεων.

Η ισορροπία αυτή γενικά παριστάνεται με το σχήμα:

$$\frac{\text{Προσροφημένη ουσία (K}_d\text{)}}{\text{Μη προσροφημένη ουσία (K}_a\text{)}}$$

όπου K_a και K_d οι σταθερές προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα.

Στη συνέχεια εξετάζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της προσρόφησης. Οι πιο γνωστές από αυτές είναι οι εξισώσεις Langmuir, Freundlich και Temkin.

4. 4. 1. Εξίσωση Langmuir

Αν ένα αέριο A προσροφάται πάνω σε μια επιφάνεια S σύμφωνα με τη σχέση:

$$A + S \xrightleftharpoons[K_d]{K_a} A \dots S$$

τότε ισχύει $R_a = K_a P (1 - \theta)$ και $R_d = K_d \theta$

όπου P είναι η πίεση του αερίου, $1 - \theta$ το ακάλυπτο κλάσμα της επιφάνειας, θ το κλάσμα της επιφάνειας που έχει καλυφθεί με το προσροφούμενο υλικό σε μονομοριακό στρώμα, R_a η ταχύτητα προσρόφησης του υλικού A πάνω στην επιφάνεια S και R_d η ταχύτητα εκρόφησης του:

Από την εξίσωση Arrhenius έχουμε:

$$K_a = A_a e^{-E_a/RT}$$

$$K_d = A_d e^{-E_d/RT}$$

Στην κατάσταση ισορροπίας όπου οι ταχύτητες των δύο αντίθετων φαινομένων, της προσρόφησης και της εκρόφησης είναι ίσες ισχύει:

$$R_a = R_d \Rightarrow K_a P (1-\theta) = K_d \theta \Rightarrow A_a e^{-E_a/RT} (1-\theta) = A_d e^{-E_d/RT} \theta \Rightarrow$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{A_a e^{-E_a/RT}}{A_d e^{-E_d/RT}} \Leftrightarrow \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{A_a}{A_d} e^{(E_d - E_a)/RT} \Rightarrow \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{A_a}{A_d} e^{-\Delta H_a/RT}$$

όπου ΔH_a είναι η θερμότητα προσρόφησης.

Η θεωρία Langmuir στη συνέχεια κάνοντας την παραδοχή ότι το ΔH_a αποτελεί σταθερά, καταλήγει στην σχέση μ όπου K σταθερά.

Προκύπτει λοιπόν ότι:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KP$$

Έστω ότι V ο όγκος του αερίου που έχει προσροφηθεί σε πίεση P στην ισορροπία ανά μονάδα μάζας στερεού και V_m ο όγκος του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας στερεού στην ίδια πίεση P , ώστε να καλυφθεί πλήρως το μονομοριακό στρώμα (η μέγιστη προσρόφηση), τότε:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{V/V_m}{1 - V/V_m} = KP \Rightarrow V = \frac{V_m KP}{1 + KP} \Rightarrow \frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{KV_m}$$

Ο αριστερός όρος της παραπάνω εξίσωσης εκφράζει το ποσοστό επιφανείας που μπορεί να καλυφθεί από προσροφημένο υλικό. Η γραφική παράσταση του όρου $\frac{P}{V}$ σε συνάρτηση με την P θα πρέπει να δώσει ευθεία γραμμή με κλίση $\frac{1}{V_m}$ και τομή με τον άξονα $\frac{P}{V}$ ίση με $\frac{1}{KV_m}$.

Σε χαμηλές πιέσεις όπου το P τείνει στο μηδέν η Langmuir παίρνει τη μορφή $V = V_m KP$. Αυτή η εξίσωση είναι γνωστή ως ισόθερμος Henry.

Σε υψηλές πιέσεις, η επιφάνεια του στερεού τείνει να καλυφθεί πλήρως από το μονομοριακό στρώμα και τότε $V = V_m$.

Η μορφή της ισόθερμης σε ενδιάμεσες από τις οριακές τιμές πίεσης, εξαρτάται από την τιμή της σταθεράς K και συνεπώς από την θερμοκρασία. Όπως αναφέρθηκε η θεωρία Langmuir προϋποθέτει σταθερή θερμότητα προσρόφησης. Η προϋπόθεση αυτή σήμερα θεωρείται λανθασμένη. Πάντως για αρκετά συστήματα αερίου- στερεού αλλά και υγρού- στερεού, η Langmuir δίνει πολύ καλά αποτελέσματα.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εξίσωση Langmuir (Metcalf & Eddy, 1991):

- Ισχύει με την προϋπόθεση ότι σχηματίζεται μονομοριακό στρώμα προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια.
- Ισχύει με την προϋπόθεση ότι η θερμότητα προσρόφησης ΔH_a διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου και είναι ανεξάρτητη από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από προσροφημένη ουσία.
- Δεν λαμβάνει υπόψη τυχόν μετατροπές της προσροφημένης ουσίας, συνέπεια αντιδράσεων, πάνω στην επιφάνεια.
- Η προσρόφηση περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές της επιφάνειας (εντοπισμένη προσρόφηση).

Μορφές ισόθερμης Langmuir που περιγράφει την προσρόφηση υγρού από στερεό υπόστρωμα

Η εξίσωση Langmuir προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης υγρού από στερεό παίρνει τη μορφή:

$$\frac{x}{m} = \frac{(x/m)_{\max} KC}{1 + KC} \Leftrightarrow X = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC},$$

όπου x/m η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας στερεού δείγματος η οποία στη συνέχεια παριστάνεται ως X , C η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας (Sawyer, McCarty & Parkin, 1994). Η εξίσωση Langmuir με αυτή τη μορφή έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης.

Έχει επίσης γίνει αντικείμενο κριτικής για την ορθότητα χρησιμοποίησή της στα συστήματα υγρού- στερεού όσον αφορά τουλάχιστον την περίπτωση που το στερεό είναι εδαφικό δείγμα ή ένα ορυκτό. Κάνοντας μετατροπές στην παραπάνω εξίσωση, προκύπτει:

$$X = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC} \Leftrightarrow X + XKC = X_{\max} KC \Leftrightarrow \frac{C}{X} = \frac{1 + KC}{X_{\max} K} \Leftrightarrow \frac{C}{X} = \frac{1}{X_{\max} K} + \frac{C}{X_{\max}}$$

Η παραπάνω εξίσωση στις περισσότερες περιπτώσεις δεν δίνει ευθεία όπως αναμένεται και αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι η θεωρία αναπτύχθηκε για να περιγράψει την προσρόφηση αερίων από στερεά. Στην προσρόφηση αερίου από στερεό, τα μόρια του αερίου προσροφούνται σε ενεργές θέσεις του στερεού (πόρους). Αντίθετα στην προσρόφηση υγρού από στερεό, η προσρόφηση σωματιδίων (μορίων ή ατόμων) συνεπάγεται την αντικατάσταση ενός άλλου σωματιδίου που βρίσκεται στην επιφάνεια του στερεού και το οποίο περνά στο διάλυμα. Πρόβλημα στην χρησιμοποίηση της Langmuir παρατηρείται στον υπολογισμό της μέγιστης ποσότητας που μπορεί να προσροφηθεί από το υπόστρωμα. Η μέγιστη αυτή ποσότητα που υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης C/X σε συνάρτηση με το C , δεν συμπίπτει (σε πολλές περιπτώσεις) με την πειραματικά προσδιοριζόμενη. Για το λόγο αυτό η X_{\max} υπολογίζεται συνήθως από την γραφική παράσταση $X = f_{(C)}$ – ισόθερμη συστήματος (Metcalf & Eddy, 1991).

4. 4. 2. Εξίσωση Freundlich

Η εξίσωση Freundlich ορίσθηκε αρχικά ως εμπειρική σχέση, κατόπιν όμως ερμηνεύτηκε θεωρητικά, με τη χρήση ενός μοντέλου προσρόφησης στο οποίο η θερμότητα προσρόφησης μεταβάλλεται εκθετικά με το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας-υποστρώματος. Η εξίσωση Freundlich σε αντίθεση με την Langmuir, δεν θεωρεί ύπαρξη ανώτατου ορίου προσρόφησης (X_{\max}).

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή:

$$\theta = AP^\beta \quad \text{ή} \quad V = AP^\beta, \quad \text{όπου } A \text{ σταθερά και το } \beta \text{ δίνεται από τη σχέση:}$$

$$\beta = \frac{RT}{\Delta H_a^0}$$

Η εξίσωση Freundlich δέχεται ότι η ΔH_a μεταβάλλεται και μάλιστα ελαττώνεται με την προσρόφηση, δηλαδή με την κάλυψη της επιφάνειας λόγω προσρόφησης, άρα

εξαρτάται από το θ σύμφωνα με τη σχέση: $-\Delta H_{\alpha} = \Delta H_{\alpha}^0 \ln \theta$, όπου ΔH_{α}^0 η αρχική θερμότητα προσρόφησης όταν το θ τείνει στο μηδέν.

$$\text{Έτσι: } \beta = \frac{RT}{\Delta H_{\alpha} / \ln \theta}, \text{ όπου } \ln \theta < 0, \text{ διότι } \theta < 1.$$

Η εξίσωση Freundlich προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης υγρού από στερεό υπόστρωμα τροποποιείται ως εξής:

$$\frac{x}{m} = AC^{\beta} \Leftrightarrow X = AC^{\beta} \Leftrightarrow \log X = \log A + \beta \log C, \text{ με } 0 < \beta < 1.$$

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην λογαριθμοποιημένη μορφή της παραπάνω εξίσωση δίνει ευθείες με κλίση β και τομή με τον άξονα $\log X$ ίση με $\log A$. Η εξίσωση Freundlich έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή διαφόρων συστημάτων με επιτυχία.

4. 4. 3. Εξίσωση Temkin

Η ισόθερμος αυτή είναι μια παραλλαγή της ισόθερμης Langmuir και δέχεται ότι $\Delta H_{\alpha} = f_{(\theta)}$, και έχει για την προσρόφηση υγρού από στερεό, τη μορφή:

$$X = a + b \ln C$$

όπου $a = RTX_{\max} \ln(A/B)$, $b = RTX_{\max} / B$, όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία, $A = e^{a/b}$ και B σταθερές. Οι σταθερές A και B ενέχουν όρους που καθορίζουν το σύστημα, δηλαδή την ΔH_{α} καθώς και τις σταθερές Arrhenius A_d και A_a (Ιωάννου).

4. 5. Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

Η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης είναι μια τεχνική προσδιορισμού διαφόρων στοιχείων βασιζόμενη στα ατομικά φάσματα των στοιχείων αυτών. Παρατηρείται απορρόφηση κατάλληλης εξωτερικής ακτινοβολίας από τα άτομα που βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση και μετάβαση αυτών σε διεγερμένη.

Για ένα προκαθορισμένο μήκος κύματος, που εξαρτάται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο και από τις πειραματικές συνθήκες, η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα που ατομοποιείται.

Τα όργανα της ατομικής απορρόφησης γενικά περιλαμβάνουν τα εξής μέρη:

- Το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας (λυχνίες)
- Το σύστημα ατομοποίησης (ψεκαστήρας – λύχνος – φλόγα)
- Το οπτικό σύστημα (φίλτρα – μονοχρωμάτορες)
- Το φωτομετρικό σύστημα (φωτοανιχνευτές – ενισχυτές – ποτενσιόμετρο)

Το σπουδαιότερο τμήμα στα όργανα της ατομικής απορρόφησης είναι το τμήμα στο οποίο το δείγμα, αφού έχει διαλυτοποιηθεί, πρέπει να μετατραπεί σε νέφος ατόμων. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ατομοποίηση και είναι υπεύθυνη για την ευαισθησία και την επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Όταν το διάλυμα του δείγματος με μορφή μικρών σταγονιδίων βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία, αρχικά παρατηρείται εξάτμιση του διαλύτη αφήνοντας σωματίδια άλατος και στην συνέχεια ένα μέρος από αυτά διασπώνται σε ελεύθερα άτομα. Επομένως, απαιτείται υψηλή θερμική ενέργεια, η οποία μπορεί να επιτευχθεί είτε από την καύση μίγματος αερίων (ατομική απορρόφηση φλόγας), είτε από τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας (ατομική απορρόφηση θερμαινόμενου γραφίτη).

Επειδή η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης στηρίζεται στο πλήθος των ατόμων που σχηματίζονται στο χώρο της φλόγας, ο ρυθμός αναρρόφησης και ψεκασμού του διαλύματος στο θάλαμο προανάμιξης θα πρέπει να παραμένει σταθερός. Το μέγεθος των σταγόνων που σχηματίζονται κατά τον ψεκασμό είναι καθοριστικό για την τιμή της απορρόφησης που λαμβάνεται από τα άτομα του στοιχείου που περιέχονται μέσα σε αυτές.

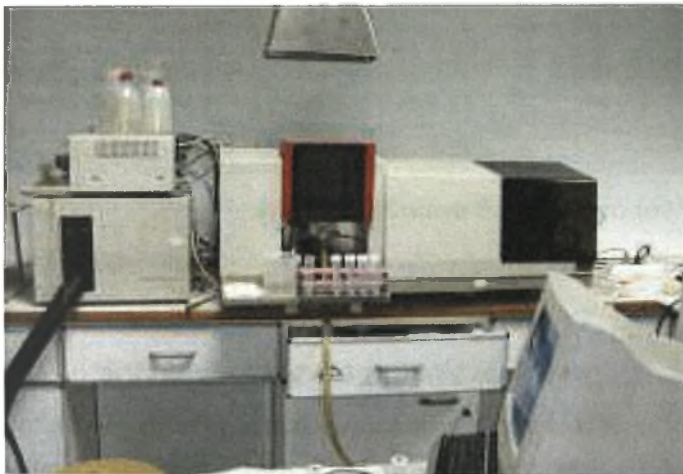
4. 5. 1. Προσδιορισμός του τρισθενούς χρωμίου με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Ο προσδιορισμός του τρισθενούς χρωμίου γίνεται απευθείας στο αρχικό εκχύλισμα με εξάρτημα φλόγας (εικόνα 6. δ.).

Η λυχνία (εικόνα 6. ε.) που χρησιμοποιείται είναι μονοστοιχειακή, κοίλης καθόδου (HCL), Perkin Elmer. Η ένταση ρεύματος, που κάθε φορά εφαρμόζεται, καθορίζεται από τις οδηγίες του οργάνου και από τις αναγραφόμενες ενδείξεις πάνω στην λυχνία.

Το όριο ανίχνευσης υπολογίστηκε ως η συγκέντρωση του μετάλλου που αντιστοιχεί στη μικρότερη ένδειξη που οφείλεται στην παρουσία του μετάλλου στο δείγμα και όχι στο υπόβαθρο του σήματος. Η ένδειξη αυτή δίνεται από τη σχέση: $A_{\min} = A_y + 3 S_y$. Όπου A_{\min} η το όριο ανίχνευσης, A_y είναι ο μέσος όρος των ενδείξεων του λευκού δείγματος και S_y η τυπική απόκλιση των ενδείξεων αυτών.

Οι μετρήσεις γίνονταν με αποτίμηση του εμβαδού της κορυφής. Σε ορισμένες περιπτώσεις γίνονταν με αποτίμηση του ύψους της κορυφής. Αυτού του είδους οι μετρήσεις απαιτούν μικρότερους χρόνους ατομοποίησης για εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα με τις μετρήσεις αποτίμησης του εμβαδού της κορυφής.



Εικόνα 6. δ. Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (αριστερά).



Εικόνα 6. ε. Λυχνία Κοίλης Καθόδου (δεξιά).

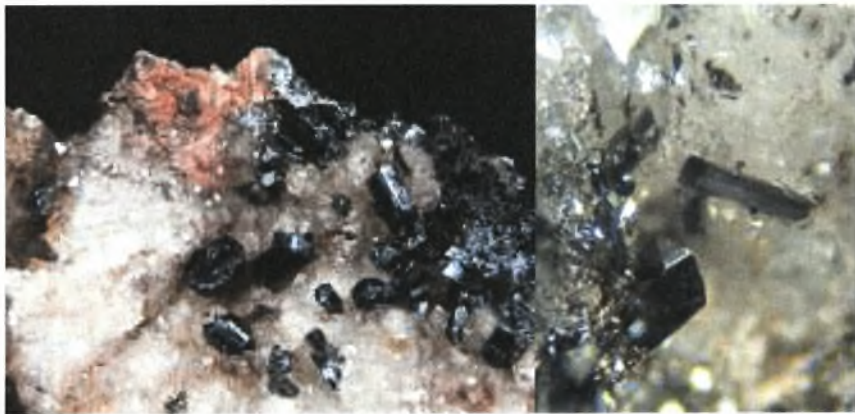
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

– ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ –

5. 1. Γκαιτίτης

5. 1. 1. Γενικά

Ο γκαιτίτης (εικόνα 5. α.) είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο $\alpha\text{-FeOOH}$ ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Πήρε το όνομα του προς τιμήν του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλόσοφο Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832). Το ορυκτό ανακαλύφθηκε το 1806 σε περιοχές της Γερμανίας ([http⁷](http://)).



Εικόνα 5. α. Ορυκτό του γκαιτίτη.

5. 1. 2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Είναι εξαιρετικά διαδεδομένο ορυκτό, προερχόμενο από την αποσάθρωση σχεδόν όλων των σιδηρομιγών πρωτογενών ορυκτών σε συνθήκες ύπαρξης σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων οξυγόνου, αποτελώντας παράλληλα σημαντικό μέταλλευμα σιδήρου. Σχηματίζεται, επίσης, και ως ίζημα προερχόμενο από ύδατα εμπλουτισμένα σε διαλυτές ενώσεις σιδήρου, όταν αυτά ευρεθούν σε συνθήκες οξείδωσης και ανευρίσκεται και σε υδροθερμικές φλέβες.

Έχει λάμψη αδαμαντώδη, μεταλλική, ημιμεταλλική, μεταξώδη ή θαμπή. Το χρώμα του διαφέρει και μπορεί να πάρει πολλές αποχρώσεις του καστανού μέχρι του μαύρου, του οχροκίτρινου ή του καστανοκίτρινου. Η σκληρότητα του κυμαίνεται από 5-5,5 Mohs, ενώ το ειδικό του βάρος από 3,3 - 4,3 g cm⁻³. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνιοι, πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις. Είναι προϊόν αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών, ενώ αποτελεί μέταλλευμα σιδήρου.

Η γαιώδης παραλλαγή του είναι είτε κρυπτοκρυσταλλική είτε άμορφη και ονομάζεται λειμωνίτης (limonite) από την ελληνική λέξη λειμών (=λιβάδι), επειδή συχνά απαντάται σε υγρά, ελώδη λιβάδια, περιέχει περισσότερο κρυσταλλικό νερό (χημ. τύπος FeO(OH)H₂O και είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη ανά τον κόσμο. Ο λειμωνίτης έχει χρώμα κίτρινο της ώχρας (οπότε αποκαλείται λειμωνιτική ώχρα) ή καστανοκίτρινο και είναι γαιώδης και αλαμπής, ενώ συχνά αποβάφει στο χέρι. Τόσο ο γκαιτίτης όσο και ο λειμωνίτης αποτελούν σημαντικά μεταλλεύματα σιδήρου. Ο γκαιτίτης συνδέεται με λεπιδοκροκίτη (με τον οποίο είναι δίμορφος), αιματίτη, σιδηρίτη, σιδηροπυρίτη, πυρολουσίτη, μαγγανίτη και πολλά άλλα ορυκτά που περιέχουν σίδηρο και μαγγάνιο.

Η ύπαρξη γκαιτίτη στο περιβάλλον είναι περιορισμένη όχι όμως στα εδάφη, όπου το ορυκτό αυτό είναι το πιο κοινό οξειδίο του σιδήρου, αλλά επίσης απαντάται σε αποθέσεις μεταλλευμάτων, σε θαλάσσια ιζήματα και σε βιολογικούς ιστούς. Από τα τέσσερα οξειδία του σιδήρου, ο αιματίτης και κυρίως ο λειμωνίτης βρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από τον γκαιτίτη και τον μαγνητίτη. Τα ορυκτά αυτά απελευθερώνουν σίδηρο και προσδίδουν στον έδαφος χαρακτηριστικές κοκκινοκίτρινες αποχρώσεις (κοκκινόχωμα).

Ο φυσικός γκαιτίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή (α-FeOOH), ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία, όπως είναι το Mn και το H₂O. Για τις περισσότερες προσμίξεις δεν έχει γίνει συστηματική έρευνα και δεν είναι γνωστό για τα περισσότερα στοιχεία με ποιο ακριβώς τρόπο συγκρατούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του γκαιτίτη. Το αργίλιο μπορεί να προσροφηθεί σε αρκετά μεγάλο ποσοστό (περισσότερο από 33%) με ισόμορφη αντικατάσταση του καλίου.

5. 1. 3. Τοξικότητα και πρόληψη

Δεν υπάρχουν συγκεκριμένα δεδομένα σε σχέση με την επικινδυνότητα για την υγεία ή πιθανή τοξικότητα του, παρόλ' αυτά δείγματα του ορυκτού θα πρέπει πάντα να μεταχειρίζονται ως πιθανώς τοξικά ή επικίνδυνα και να παίρνονται τα κατάλληλα μέτρα.

Μετά από έρευνες έχει βρεθεί ότι στα εδάφη το πλήρως οξειδωμένο σελήνιο αντιδρά κατά προτίμηση με τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου άρα και τον γκαιτίτη. Η προσρόφηση του σεληνίου από τον γκαιτίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς, όταν τα επίπεδα του σεληνίου στο έδαφος είναι υψηλά, συχνά συσσωρεύεται στα φυτά με αποτέλεσμα να δρα τοξικά στα ζώα που θα τα καταναλώσουν (Derek & Sparks, 2002).

Ο γκαιτίτης αποτελεί ένα παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την παρασκευή μεταλλικού ψευδαργύρου. Εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων (Zn, Pb, Ni, Cd, Cu, κ.λ.π.) και της μεγάλης ποσότητας που παράγεται ετησίως, η διάθεση του γκαιτίτη αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που ανεγείρει κοινωνικές και οικονομικές δυσκολίες για τις βιομηχανίες παρασκευής ψευδαργύρου. Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την ανακύκλωση του γκαιτίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά κατάλοιπα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας (Pelino et al, 1995).

5. 1. 4. Περιοχές ανεύρεσης γκαιτίτη

Ανευρίσκεται σε πολλά σημεία της γης. Σημαντικές του εμφανίσεις είναι στη Γερμανία, ιδίως στις περιοχές της Βεστφαλίας και της Έσσης, στην Τσεχία, τη Γαλλία, την Κορνουάλη της Βρετανίας, τις ΗΠΑ και σε πολυάριθμα ακόμη σημεία του πλανήτη.

Στην Ελλάδα ανευρίσκεται στη Μύκονο (περιοχή Πανόρμου), στην παραλία Αιγαυιάς της Τήνου, σχεδόν σε όλα τα μεταλλεία Λαυρίου, στο ορυχείο «Μαυτόλακκος» της Θάσου, στην Αλιστράτη Σερρών, στη Μαρώνεια της Κομοτηνής, στη Λευκόπετρα της Ξάνθης και στη Λοκρίδα του νομού Φθιώτιδος ως συνοδό ορυκτό του βωξίτη στο ορυχείο «Νησί».

Στον ελλαδικό χώρο γκαιτίτης έχει βρεθεί σε ασβεστόλιθους στην Κρήτη. Τα πετρώματα της περιοχής αυτής περιέχουν ασβεστίτη σε ποσοστό που κυμαίνεται από 80% έως 84% ενώ σε μικρότερες αναλογίες περιέχονται ιλλίτης, χαλαζίας, αλβίτης και γκαιτίτης (Μαρκόπουλος et al., 2004).

5. 2. Ζεόλιθος

5. 2. 1. Γενικά

Οι ζεόλιθοι (εικόνα 5. β.) είναι αργιλλοπυριτικά ορυκτά μιας ευρείας ομάδας ένυδρων αργιλλοπυριτικών ορυκτών με στενές ομοιότητες στη χημική σύνθεση και τη βασική κρυσταλλική δομή. Χαρακτηρίζονται από ένα τρισδιάστατο αργιλλοπυριτικό πλέγμα, όπου υπάρχουν κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών κυρίως Na^+ και Ca^{2+} καθώς και μεγάλες ποσότητες H_2O που εισέρχονται στα κενά του πλέγματος. Πολλοί ζεόλιθοι τήκονται με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου τους. Η ιδιότητα αυτή έγινε γνωστή από τον Σουηδό ορυκτολόγο Barol Axel Fredrick Cronstedt, ο οποίος ανακάλυψε το 1756 καλά σχηματισμένους κρυστάλλους και τους ονόμασε ζεόλιθους από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος», δηλαδή αναβράσουσες πέτρες. Κι αυτό γιατί όταν θερμαίνεται χάνει άμεσα όλο το νερό του υπό μορφή φυσαλίδων, δίνοντας έτσι την εντύπωση ότι βράζει.

Οι ζεόλιθοι, φυσικοί και συνθετικοί, αποτελούν αντικείμενο εργασίας για πολλούς ερευνητές (Doula, 2009). Το ενδιαφέρον οφείλεται στις ιδιότητές τους οι οποίες τους καθιστούν ικανούς να προσροφούν τόσο κατιόντα όσο και αέριες ενώσεις (Bager, 1987). Τα πλεονεκτήματα των ζεόλιθων, το μεγάλο εύρος εφαρμογών αυτών αλλά και το γεγονός ότι στην Ελλάδα γίνεται εξόρυξη φυσικού ζεόλιθου (του κλινοπιλόλιθου), αποτελούν το έναυσμα για περαιτέρω μελέτες. Αν και ο κλινοπιλόλιθος θεωρείται ισχυρό προσροφητικό μέσο, η χρήση του στον καθαρισμό αποβλήτων υστερεί, επειδή αυτά περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις μετάλλων. Ωστόσο η κατεργασία του κλινοπιλόλιθου που έχει προταθεί από πολλούς ερευνητές (Malliou et al., 1994), αυξάνει την προσροφητική ικανότητά του.



Εικόνα 5. β. Το ορυκτό ζεόλιθος.

5. 2. 2. Δομή

Το κύριο δομικό στοιχείο των ζεόλιθων είναι ένα τετράεδρο από τέσσερα οξυγόνα που περιστοιχίζουν ένα μικρό άτομο πυριτίου ή αργιλίου. Το δομικό πλέγμα των ζεόλιθων συνίσταται από τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 έτσι ώστε κάθε οξυγόνο να βρίσκεται μεταξύ δύο τετραέδρων.

Η ατομική αναλογία του οξυγόνου προς τα άτομα του αργιλίου και του πυριτίου είναι ίση με δύο. Επειδή το αργίλιο έχει ένα λιγότερο αρνητικό φορτίο απ' ό,τι το πυρίτιο το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθένος το οποίο εξισορροπείται από την ιονική ανταλλαγή. Κάθε ιόν K^+ και Na^+ μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν Ca^{2+} με δύο θετικά σθένη μπορεί να εξισορροπήσει δύο Al. Άστριοι και αστριοειδή έχουν παρόμοια δομικά πλέγματα αλλά η δομή τους είναι πιο συμπαγής από αυτή των ζεόλιθων (Gottardi G., 1985).

Οι δομές των ζεόλιθων ομαδοποιούνται ανάλογα με το είδος των συνδέσεων μεταξύ των τετραέδρων σε:

- Συνδέσεις που είναι σχεδόν συγκεντρωμένες σε μια κρυσταλλογραφική διεύθυνση.
- Συνδέσεις συγκεντρωμένες σε ένα επίπεδο.
- Συνδέσεις ομοιόμορφα κατανεμημένες προς τις τρεις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ο νατρόλιθος, ο mesolite, ο σολεσίτης και ο τομσονίτης, ενώ αντίθετα στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι ευλανδίτης, ο σωλβίτης και ο brewsterite.

Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι στο πλέγμα των ζεόλιθων υπάρχουν κενοί χώροι, «κανάλια», μέσα στα οποία εισέρχονται τα μόρια νερού και τα κατιόντα που συγκρατούνται ασθενώς στο πλέγμα με αποτέλεσμα να μπορούν να αποσπασθούν και να αντικατασταθούν από άλλα ιόντα, χωρίς διάρρηξη των δεσμών του πλέγματος (Gottardi G., 1985).

5. 2. 3. Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι όταν είναι καθαροί είναι άχρωμοι ή λευκοί. Συχνά όμως λόγω της παρουσίας σε λεπτομερή διασπορά οξειδίων του σιδήρου και άλλων προσμίξεων παρουσιάζονται έγχρωμοι. Η πυκνότητά τους ποικίλει από 2 έως 2,3 g cm^{-3} εκτός των

πλουσίων σε Βα ζεόλιθων στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 2,8 g cm⁻³. Ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1,47 και 1,52.

Ο ζεόλιθος είναι ένα πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοανταλλακτική ικανότητα και λόγω αυτής, μπορεί να φιλτράρει το νερό δεσμεύοντας μέταλλα και οργανικές ενώσεις.

Μεγάλο ενδιαφέρον προκάλεσε η παρουσία μεγάλων κενών χώρων και καναλιών στο πλέγμα των ζεόλιθων. Όταν το νερό αποβληθεί, οι χώροι αυτοί είναι δυνατόν να πληρωθούν με διάφορες αερίωδεις ουσίες, όπως αμμωνία, ατμούς ιωδίου ή ακόμα και ατμούς υδραργύρου, για παράδειγμα ο τοσμονίτης απορροφά την αιθυλική αλκοόλη και την ισοπροπυλική αλκοόλη. Η διεργασία αυτή εξαρτάται από το εκάστοτε είδος ζεόλιθου. Ειδικότερα μόρια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των καναλιών δε μπορούν να μπουν στα κοιλώματα της δομής των ζεόλιθων και έτσι είναι αδύνατον να προσροφηθούν. Σε αυτή την απλή αρχή βασίζεται η γνωστή εφαρμογή πολλών ζεόλιθων ως «μοριακά κόσκινα» που χρησιμοποιούνται κυρίως για το διαχωρισμό αέριων μειγμάτων (Gottardi G., 1985).

Το εύρος των καναλιών όμως δεν είναι η μόνη προϋπόθεση για τη διαπερατότητα αφού η παρουσία πολλών κατιόντων μπορεί να φράξει τα κανάλια, ενώ η μοριακή και η ιοντική διάχυση επηρεάζονται από το προσροφημένο νερό. Γενικά η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ελαττώνεται με την απώλεια νερού.

Με εξαίρεση τον ανάλκιμο και τον νατρόλιθο στους περισσότερους πυριτικούς ζεόλιθους το K⁺ και Na⁺ τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από το Ca²⁺, αφού είναι μονοσθενή και έτσι συγκρατούνται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο.

Στους περισσότερους ζεόλιθους σε κάθε μόριο νερού αντιστοιχεί ένας αριθμός από πιθανές θέσεις στο εσωτερικό του πλέγματος και αυτό μπορεί να μετακινείται από τη μία στην άλλη. Γενικά, οι ασβεστούχοι ζεόλιθοι απορροφούν περισσότερο νερό. Στον χαβαζίτη, τον ευλανδίτη και τον στιλβίτη το νερό συγκρατείται ευκολότερα όταν αυτοί έχουν στο πλέγμα τους Ca²⁺ και όχι K⁺ (Gottardi G., 1985).

5. 2. 4. Χημισμός

Οι περισσότεροι ζεόλιθοι δείχνουν μια θεωρητική διαφοροποίηση στη χημική σύνθεση συμπεριλαμβανομένης και της διαφοροποίησης στην περιεκτικότητα σε νερό, την περιεκτικότητα των κατιόντων και το λόγο Si/Al. Τα περισσότερα συνηθισμένα κατιόντα

στους φυσικούς ζεόλιθους είναι το K^+ , το Na^+ και το Ca^{2+} . Το βάριο, το στρόντιο και το μαγνήσιο βρίσκονται εντούτοις σε μερικούς ζεόλιθους. Το βάριο είναι υψηλής ενέργειας κατιόν στο Harmotone των ζεόλιθων (Kuzvart M., 1984).

Αν και το κάλιο περιέχεται σε πολλούς ζεόλιθους γενικά δεν είναι υψηλής ενέργειας κατιόν ίσως λόγω του μεγάλου σχετικά μεγέθους του.

Ο κανονικός αριθμός των K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ατόμων στο σχηματισμό των ζεόλιθων πρέπει να σχετίζεται με το λόγο Si/Al και προκύπτει από τη σχέση: $K + Na + Ca = Al$.

Οι αντικαταστάτες των Al^{3+} από Si^{4+} στο πλέγμα του ζεόλιθου απαιτούν την παρουσία ενός κατιόντος το οποίο θα διατηρήσει την ισορροπία. Η μεγαλύτερη αντικατάσταση Al για Si γίνεται όταν ο λόγος Si/Al τείνει στο ένα. Ο tomondine και ο Gonpadite είναι οι μόνοι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν Si/Al που τείνει στη μονάδα. Ένας εμπορικής σημασίας ζεόλιθος που ονομάζεται Type A έχει συντεθεί με λόγο Si/Al = 1 (Kuzvart M., 1984).

Η μικρότερη αντικατάσταση Al^{3+} από Si^{4+} είναι στον mordenite ο οποίος έχει λόγο Si/Al περίπου 5. Όπως και οι άστριοι έτσι και οι ζεόλιθοι δίνουν αντικατάσταση του Ca^{2+} και Al^{3+} από K^+ , Na^+ και Si. Γίνεται αντικατάσταση, επίσης, Ca^{2+} από Na^+ και K^+ χωρίς να αλλάζει η δομή του πλέγματος. Αυτή η τελευταία αντικατάσταση μπορεί να υπάρξει στους ζεόλιθους κάθε στιγμή μετά την κρυστάλλωσή τους.

Ο λόγος Si/Al ενός ζεόλιθου είναι σχεδόν καθορισμένος από τη στιγμή της κρυστάλλωσης και δεν διαμορφώνεται περιστασιακά ανάλογα με τη δυσκολία της κίνησης του Si και Al στο πλέγμα.

Μερικοί ερευνητές έχουν βρει μια σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε νερό των ζεόλιθων και το είδος του εναλλασσόμενου κατιόντος στη δομή. Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι η περιεκτικότητα σε νερό των ζεόλιθων μεγαλώνει καθώς μειώνεται η ακτίνα του κατιόντος (Kuzvart M., 1984).

Η περιεκτικότητα σε νερό είναι επίσης μεγαλύτερη για ένα δισθενές κατιόν από ότι για ένα μονοσθενές κατιόν με την ίδια ακτίνα.

Όσον αφορά στα περιβάλλοντα πετρώματα πιστεύεται ότι οι ζεόλιθοι, είναι μεταξύ των πλέον πυριτικών ορυκτών που απαντούν στα ιζηματογενή κοιτάσματα του τύπου αυτού και είναι τα μεγαλύτερα και τα πλέον ενδιαφέροντα από οικονομικής άποψης. Σχηματίζονται σε διάφορα από άποψη ηλικίας, λιθολογίας και αποθέσεως περιβάλλονται κατά τη διεργασία της διαγενετικής εξαλλοιώσεως των ιζηματογενών πετρωμάτων.

5. 2. 5. Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο

Ιαπωνία: Για πρώτη φορά το 1949 ανακαλύφθηκε κοιτάσμα ζεόλιθων με μεγάλη περιεκτικότητα σε κλινοπτινόλιθο μέσα σε συμπαγείς πράσινους τόφφους καθώς και κοιτάσματα μορντενίτη μέσα σε μειοκενικούς μπεντονίτες. Τώρα, στην Ιαπωνία υπάρχουν 14 εταιρείες που εκμεταλλεύονται τα κοιτάσματα ζεόλιθων. Δύο από αυτές παράγουν ποσότητες μεγαλύτερες από 10.000 τόνους το χρόνο. Μαζί με τους ζεόλιθους εξορύσσεται και μοντμοριλονίτης (Kuzvart M., 1984).

Η.Π.Α.: Η παραγωγή ζεόλιθων είναι πολύ μικρή παρότι έγιναν σημαντικές επενδύσεις σε αυτόν τον τομέα. Υπάρχουν τρία κοιτάσματα στην Αριζόνα, στην Καλιφόρνια και στη Νεβάδα. Το μέταλλευμα αποτελείται από χαβαζίτη, κλινοπτινόλιθο, εριονίτη. Τελευταία, έχει ξεκινήσει η χρήση των ζεόλιθων σε εμπορικές εφαρμογές (Kuzvart M., 1984).

Κούβα: Έχουν βρεθεί μεγάλα αποθέματα ζεόλιθων. Το μέταλλευμα αποτελείται από κλινοπτινόλιθο, ευλανδίτη, μορντενίτη, ανάκλιμο. Τα στρώματα μεταλλεύματος έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Ca και χαμηλή περιεκτικότητα σε Na. Στην Κούβα οι ζεόλιθοι χρησιμοποιείται στη γεωργία και στην κτηνοτροφία (Kuzvart M., 1984).

Στον υπόλοιπο κόσμο αποθέματα ζεόλιθων πλούσια σε κλινοπτινόλιθο, εργονίτη, μορντενίτη έχουν βρεθεί στην Α. Ευρώπη, στη Γερμανία, στην Τουρκία και στην Ιταλία. Στην Τουρκία και στην Ελλάδα δεν έχει αναπτυχθεί η εκμετάλλευση των ζεόλιθων, αφού χρησιμοποιούνται κυρίως σαν συστατικό στα τσιμέντα.

5. 2. 6. Ζεόλιθοι στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα η συστηματική κοιτασματολογική έρευνα για ανεύρεση ζεόλιθων άρχισε να εκτελείται από το ΙΓΜΕ περίπου στη δεκαετία του 1990. Η έρευνα αυτή είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι οι ζεόλιθοι βρίσκουν εφαρμογές σε πολυάριθμους τομείς που καθημερινά αυξάνουν και έχουν καταστεί από τα πολυτιμότερα μη μεταλλικά ορυκτά (Κοσιάρης Γ., 1991).

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο υποδιαιρούνται:

- Με βάση τα πετρώματα που συναντώνται
- Με βάση τον τρόπο γέννησής τους

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο διακρίνονται:

1. Ζεόλιθοι μέσα σε βαλσατικά πετρώματα. Μέσα σε αμυγδαλοειδή και διάκενα βαλσατικών και ανδেসιτικών λαβών αναπτύσσονται καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι φυσικών ζεόλιθων. Οι γνωστότερες περιοχές εύρεσης ζεόλιθων σε ανδесιτικές λαβές είναι:

- Το όρος Όρθρυς, όπου απαντώνται τα ορυκτά λομοντίνης, στυλβίτης και νατρόλιθος.
- Η Δυτική Θράκη (Βυρίνη), όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι στυλβίτη και λαβμονίτη
- Η Λήμνος, όπου απαντώνται κρύσταλλοι νατρόλιθου και δομσονίτη
- Η Μυτιλήνη και
- Η Σάμος, όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι νατρόλιθου και αναλκίμου

2. Ζεόλιθοι σε τοφφικά υλικά. Μόλις στα μέσα της δεκαετίας του 1970 άρχισαν να μελετώνται οι ζεόλιθοι των τοφφών με βάση διαφορετικά μοντέλα σχηματισμού. Για την Ελλάδα ισχύουν τέσσερα μοντέλα δημιουργίας:

- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας (ανοιχτού υδρολογικού συστήματος). Σε αυτό το μοντέλο ανήκουν οι περιοχές: Δυτική Θράκη, Μεταξάδες, Πεντάλοφος, Λευκίμη, Κίρκη και Φερρές όπου τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο κλινοπτινόλιθος και ο μορδενίτης. Αυτά τα ορυκτά περιέχουν σε μικρές ποσότητες καλιούχους αστρίους, χαλαζίες, βιοτίτες και σε ασήμαντη αναλογία αργιλικά ορυκτά (χλωρίτες, ιλλίτες, βερμικουλίτη).

- Ζεόλιθοι ανοιχτού υδρολογικού συστήματος. Απαντώνται στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη, Πολύαιγος. Σε αυτές τις περιοχές έχουμε όξινης σύστασης τοφφίτες πράσινου χρώματος. Τα τοφφικά υλικά εμφανίζονται πάρα πολύ λεπτομερή με αποτέλεσμα η μικροκρυσταλλική τους μάζα μερικές φορές στο μικροσκόπιο να φαίνεται άμορφη. Το μέγεθός της είναι μικρότερο από 0,02 mm. Τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο μορντενίτης και ο κλινοπτινόλιθος που συνοδεύονται από σμεκτίτη.

- Αποθέσεις αλκαλικών αλμυρών λιμνών. Το μοντέλο αυτό συναντάται στη δυτική λεκάνη της Σάμου, στο Καρλόβασι, όπου έχουμε τραχειτικής σύστασης πετρώματα με χρώματα γκρι, καφέ, πράσινα πολύ λεπτομερή, τα οποία κατατάσσονται στην ηφαιστειακή στάχτη. Τα πετρώματα αυτά έχει βρεθεί ότι περιέχουν κλινοπτινόλιθο, ανάλκιμο καθώς και σε μικρότερες ποσότητες μορντενίτη, οπάλιο C, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και μεγάλες ποσότητες αυθιγενούς K – άστριου και σμεκτίτη.

- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε υδροθερμική εξαλλοίωση. Τέτοιο μοντέλο συναντάμε στα ερείπια της Βυρίνης και στα «άσπρα χώματα» Φερρών. Τα ζεολιθικά ορυκτά που συναντάμε είναι μορδενίτης, στιλβίτης και κλινοπτινόλιθος, τα οποία περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες χαλαζία, άστριους και θραύσματα ασβεστίτη. Η υδροθερμική ζεολιθίωση στις περιοχές αυτές είναι νεότερη του Πριαμπονίου γιατί τα φλεβίδια του στιλβίτη διαπερνούν τους ηφαιστειοζηματογενείς σχηματισμούς Πριαμπονίου.

- Ζεόλιθοι σε ιζηματογενή πετρώματα. Μοντέλο σχηματισμού είναι σε λιμναίο ή θαλάσσιο περιβάλλον χωρίς απευθείας μαρτύριο για ύπαρξη αρχικού ηφαιστειακού υλικού. Οι περιοχές που ισχύει αυτό το μοντέλο είναι: η Λευκάδα, η Ζάκυνθος και η Κεφαλονιά. Το μοναδικό ζεολιθικό ορυκτό, το οποίο προσδιορίζεται μετά την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών των δειγμάτων είναι ο κλινοπτινόλιθος. Τα πετρώματα στα οποία φιλοξενείται είναι μάργες πορσελανίτες (πλούσια σε χαλκηδόνιο και οπάλιο CT). Ο κλινοπτινόλιθος προκύπτει από την υδρόλυση του βιογενούς πυριτίου. Με τον όρο βιογενές πυρίτιο εννοούμε το πυρίτιο που προέκυψε στη φύση από την αποσύνθεση των ζωντανών οργανισμών όπως είναι τα ακτινόζωα, τα διάτομα, οι βελόνες και οι σπόγγοι.

Από άποψη αποθεμάτων η περίπτωση αυτή είναι μη επιθυμητή, διότι ο ζεόλιθος αποτελεί μικρό ποσοστό του πετρώματος.

Συμπερασματικά, οι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζονται μέσα σε ηφαιστειακούς τοφφούς στο προσκήνιο σαν ένα δυναμικό κομμάτι του ορυκτού πλούτου της χώρας μας. Γι' αυτό χρειάζεται η δημιουργία όλων των προϋποθέσεων για την ολοκληρωμένη έρευνά τους.

Οι σχηματισμοί που φιλοξενούνται είναι ηφαιστειακοί τοφφοί. Η εξόρυξη και η κατεργασία τους είναι απλή και δεν απαιτεί μεγάλες δαπάνες ενώ από την άλλη πλευρά οι τομείς εφαρμογών έχουν ευρύ φάσμα με μεγάλες δυνατότητες αξιοποίησής τους προς όφελος της βιομηχανικής και οικονομικής ανάπτυξης της χώρας.

5. 2. 7. Χρήσεις ζεόλιθων

Σκοπός κάθε επιστημονικής έρευνας είναι η άντληση χρήσιμων για τον άνθρωπο πληροφοριών. Σκόπιμο λοιπόν είναι να αναφερθούμε λεπτομερώς στη χρήση των ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τον Dyer A. (1984):

Ως προσθετικά χορτομάζας. Οι ζεόλιθοι χρησιμεύουν σαν προσθετικά μάζας στην Ιαπωνία γιατί δεν υπάρχουν στη χώρα άλλα πληρωτικά όπως π.χ. ο καολίνης. Στην αγορά της Ιαπωνίας χρησιμοποιείται η μεγαλύτερη ποσότητα φυσικών ζεόλιθων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται περίπου 44.000 τόνοι το χρόνο. Η ποιότητα που χρησιμοποιείται είναι τόφφοι με κλινοπτινόλιθο. Αυτό το υλικό επεξεργασμένο αυξάνει και το πάχος του χαρτιού.

Ως εδαφοβελτιωτικό. Περίπου 5.000 – 6.000 τόνοι ζεόλιθων χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά εδαφών στην Ιαπωνία. Η χρήση αυτών των ζεόλιθων και κυρίως του κλινοπτινόλιθου είναι πολλαπλή. Συγκεκριμένα, οι ζεόλιθοι με σωστό μέγεθος δεν χρησιμοποιούνται μόνο για τον αερισμό των εδαφών και για την εξουδετέρωση των όξινων εδαφών αλλά ελέγχουν αποτελεσματικά την ελευθέρωση του αμμωνίου, του αζώτου και του καλίου από τα λιπάσματα. Έτσι, η λίπανση που συνήθως ξεπλένεται από τα επιφανειακά νερά ή από τον ήλιο παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στο έδαφος. Ο ζεόλιθος βρίσκεται στα λιπάσματα είτε ακατέργαστος είτε εμπλουτισμένος από ιόντα αμμωνίου και καλίου. Επίσης, είναι δυνατόν με τη βοήθεια του ζεόλιθου να απομακρυνθούν και κάποια άλλα στοιχεία – βαρέα μέταλλα από το έδαφος όπως π.χ. το κάδμιο, ο χαλκός, το μαγγάνιο και ο ψευδάργυρος. Η χρήση του ακατέργαστου ζεόλιθου προτιμάται λόγω χαμηλότερου κόστους.

Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά. Η χρήση του ζεόλιθου στον τομέα των απορρυπαντικών έχει συζητηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια όχι μόνο ως αποσκληρυντικό του νερού αλλά και ως απορροφητικό των βαφών των χρωστικών ουσιών. Επίσης, ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται και ως υπόστρωμα για την απόθεση των ελάχιστα διαλυτών αλάτων. Η κύρια τάση σε αυτή την εφαρμογή αφορά την αντικατάσταση του νατριούχου τριφωσφορικού άλατος το οποίο χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό του νερού. Οι υπερβολικές ποσότητες όμως του φωσφορικού άλατος προκαλούν σημαντική ρύπανση με αποτέλεσμα την ανάγκη αντικατάστασής του από άλλο συστατικό. Ο ζεόλιθος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν προσδίδει λευκό χρώμα στα απορρυπαντικά όπως το φωσφορικό άλας. Αν όμως μελλοντικά υπάρξει κάποια νομοθετική ρύθμιση τότε οι ζεόλιθοι θα είναι αυτοί που θα αντικαταστήσουν το φωσφορικό άλας. Βέβαια πρέπει να γίνει μελέτη για το μέγεθος και το μοριακό σχήμα που θα πρέπει να έχουν οι ζεόλιθοι ώστε να μην δημιουργούν πρόβλημα στην πλύση των ρούχων. Έτσι, οι ζεόλιθοι μπορούν να αποτελέσουν μια πολύ επικερδή αγορά. Ακόμη, με την προσθήκη του ζεόλιθου στο πλύσιμο, σε κατάλληλη μορφή, μπορεί να μειώσει την ποσότητα του απορρυπαντικού έως

και 70 % και να εξαλείψει την ανάγκη μαλακτικού (Herries et al., 1992). Ένα ακόμη χαρακτηριστικό είναι ότι ο ζεόλιθος αυξάνει τη διάρκεια ζωής των υφασμάτων και μειώνει τις πιθανές αλλεργίες που προκαλούν οι χημικές ουσίες των απορρυπαντικών.

Στην κτηνοτροφία. Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) ως προσθετικό στην τροφή για τις κότες, τα χοιρινά και τα βοοειδή. Με τη χρήση του ζεόλιθου ως προσθετικό στην τροφή παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων των πεπτικών οργάνων ελατώθηκαν ενώ η ίδια η ζωοτροφή προστατεύεται από το μούχλιασμα. Σε γενικές γραμμές, ο ζεόλιθος, εμφανίζεται να λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα στο στομάχι των μυρηκαστικών, όπου εξαιτίας της εκλεκτικότητας στο ιόν του αμμωνίου το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων Na^+ και K^+ που προέρχονται από το σάλιο που εισέρχεται στο στομάχι. Έτσι, το όφελος είναι μεγαλύτερο λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του ζώου. Πρέπει βέβαια να μελετηθεί η αναλογία των ζεόλιθων στις ζωοτροφές για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα. Τέλος, στις κτηνοτροφικές μονάδες εφαρμόζοντας το ζεόλιθο στο δάπεδο σε ποσότητες 2 - 3 κιλά ανά τ.μ., αφενός απορροφά την αμμωνία μειώνοντας και τις επιβλαβείς αναθυμιάσεις και αφετέρου μετά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα (Willis M., 2002).

Στις ιχθυοκαλλιέργειες. Κυρίως ο κλινοπτινόλιθος και λιγότερο ο μοντερνίτης χρησιμοποιούνται στον χώρο της ιχθυοκαλλιέργειας. Στα ιχθυοτροφεία, όπου ο χώρος είναι κλειστός και δεν υπάρχει παρατεταμένη ανανέωση των υδάτων η αποβολή αμμωνίας από το ίδιο το ψάρι μπορεί να φτάσει σε τοξικά επίπεδα. Η παρουσία του ζεόλιθου στο νερό μειώνει την περιεκτικότητα της αμμωνίας και έτσι μειώνεται η θνησιμότητα των ιχθύων. Η εφαρμογή αυτή παρουσιάζει ένα αδύνατο σημείο γιατί ο ζεόλιθος στο θαλάσσιο νερό έχει την προτίμηση να συγκρατεί τα ιόντα Na^+ αντί του αμμωνίου. Αυτή η δυσκολία μπορεί να ξεπεραστεί με τη χρήση μεμβράνης «φίλτρου» που θα επιτρέπει στα ιόντα του αμμωνίου να διαπερνούν μέσα από αυτή, σε καθαρό νερό χαμηλότερου pH, αφήνοντας πίσω τα ιόντα του Na^+ . Επίσης, ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα σημαντικό στοιχείο διατροφής που θα βοηθήσει την ανάπτυξη των φυτών.

Στον έλεγχο της ρύπανσης. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν τη ρύπανση. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεόλιθων να ανταλλάσσουν εκλεκτικά κατιόντα σε ένυδρα

διαλύματα. Σημαντικά πεδία εφαρμογών αποτελούν τα ραδιενεργά κατάλοιπα, οι ακαθαρσίες των υπονόμων, τα απόβλητα από τις γεωργικές εργασίες, η απομάκρυνση του SO₂ από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού και διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των ραδιενεργών καισίου και στροντίου από τα χαμηλού βαθμού απόβλητα των πυρηνικών εγκαταστάσεων. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Πολλοί προβλέπουν ότι οι ζεόλιθοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα. Επίσης, η απομάκρυνση του SO₂ και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεόλιθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό μερικοί μοντερνίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν περισσότερα από 200 mg SO₂ g⁻¹ ζεόλιθου διευκολύνοντας έτσι την απομάκρυνση του SO₂. Η χρήση των ζεόλιθων σε αυτή την εφαρμογή είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει σε γαιάνθρακες με υψηλό περιεχόμενο σε S να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Τέλος, στη βιομηχανία ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται στα φίλτρα για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων βλαβερών ενώσεων. Ακόμα, ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται στο φιλτράρισμα των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων δεσμεύοντας διάφορα τοξικά και ραδιενεργά ιόντα και στην ανακύκλωση των νερών που προέρχονται από την βιομηχανική δραστηριότητα.

Για τον καθαρισμό των υγρών. Οι φυσικοί ζεόλιθοι και κυρίως ο κλινοπτινόλιθος χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό και την επεξεργασία των λυμάτων από τις βιομηχανίες και τα ξενοδοχεία στην Ιαπωνία και τις Η.Π.Α. με εντυπωσιακά αποτελέσματα.

Στα οικοδομικά υλικά. Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως συστατικό στο τσιμέντο και ως συστατικό χαμηλής αντοχής στα μονωτικά υλικά. Επίσης, οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος διοξειδίου του άνθρακα από ορισμένα φυσικά αέρια για την παραγωγή μεγαλύτερης θερμότητας κατά τη καύση τους. Ακόμα, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του αζώτου και του οξυγόνου στον αέρα. Ο αέρας μετά από το διαχωρισμό αυτό περιέχει 95% οξυγόνο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα νοσοκομεία, στην επεξεργασία του νερού που θα χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό των μετάλλων και στον αποχρωματισμό του χαρτοπολτού.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να **δεσμεύουν με ιονταλλαγή τα ιόντα των βαρέων μετάλλων** όπως π.χ. του μόλυβδου, του χρωμίου, του χαλκού, του καδμίου, του μαγγανίου και να απομακρύνουν τους ρυπαντές αυτούς από βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα. Μπορούν, επίσης, να δεσμεύουν πολύτιμα και ημιπολύτιμα μέταλλα όπως ο χρυσός και ο άργυρος.

Βοηθάει στη συγκράτηση της υγρασίας ιδιαίτερα στα αμμώδη εδάφη. Ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται σε ποσότητες από 500 έως 1000 kg το στρέμμα στις υπαίθριες καλλιέργειες και σε ποσοστό 5 έως 10% στα μείγματα της ανθοκομίας. Αναμειγμένος με άμμο στα δοχεία των μικρών κατοικίδιων ο ζεόλιθος **απορροφά τις οσμές.**

Ως συνεργηστικό υλικό των χημικών λιπασμάτων για την βραδεία αποδέσμευσή τους. Ακόμη, η προσθήκη ζεόλιθου σε λίμνες αλλά και σε άλλους υδάτινους όγκους μπορεί να εμπλουτίσει το νερό σε οξυγόνο και **μειώνει το φαινόμενο του ευτροφισμού.** Συντελεί επίσης **στην ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό πολλών υδρόβιων οργανισμών** (Εφημερίδα Καθημερινή, 08/04/06). Επιπλέον, δύναται να χρησιμοποιηθεί **ως βελτιωτικό της διαύγειας του νερού.**

Να σημειωθεί ότι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από τον καθηγητή Γεωλογίας του Α.Π.Θ. Ανέστη Φιλιππίδη έδειξαν ότι η εφαρμογή του ορυκτού ζεόλιθου στον αγροτικό κάμπο της Θεσσαλονίκης είχε ευεργετικές ιδιότητες. Και αυτό γιατί τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την προσθήκη του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ) στα γεωργικά εδάφη βελτιώνεται το ριζικό σύστημα των φυτών και αυξάνεται η παραγωγή κατά 29 έως 57% στο σιτάρι, κατά 34% στο ρύζι, κατά 50% στο καλαμπόκι και κατά 52% στην ντομάτα. Μάλιστα, στην ντομάτα βελτιώθηκαν και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της κατά 4% στα διαλυτά στερεά, κατά 26% στη βιταμίνη C και κατά 46% στη συνεκτικότητα.

Ακόμη, με τη χρήση του ζεόλιθου παρατηρήθηκε ότι μειώθηκε η χρήση λιπασμάτων κατά 56 έως 100% και η χρήση ύδατος άρδευσης κατά 33 έως 67%. Επίσης, αποτράπηκε η έκπλυση επιβλαβών ουσιών από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, μειώθηκε ο ευτροφισμός των υδάτων και προστατεύτηκε η ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Στην Ελλάδα, σε αντίθεση με άλλες χώρες όπως ΗΠΑ, Καναδάς, Ρουμανία, υπολογίζεται ότι χρησιμοποιούνται μόνο περί 20.000 τόνους ζεόλιθου το χρόνο ως εδαφοβελτιωτικό για γεωργική χρήση. Ο ζεόλιθος, σύμφωνα με τους επιστήμονες, είναι ένα πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοανταλλακτική ικανότητα. Εξαιτίας της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας έχει τη δυνατότητα να φιλτράρει το νερό

«κρατώντας» μέταλλα και οργανικές ενώσεις γι' αυτό και τοποθετείται ευρέως σε φίλτρα καθαρισμού νερού.

Σημειώνεται πως αν ο ζεόλιθος βρεθεί σε υδάτινο περιβάλλον, μπορεί μέσα σε λίγο χρονικό διάστημα να μετατρέψει το pH σε ουδέτερο. Σε πειράματα που έγιναν στο παρελθόν διαπιστώθηκε ότι εάν ο ζεόλιθος είχε χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση της Κορώνειας τότε η λίμνη θα σωζόταν.

Μεταξύ άλλων η έρευνα κατέληξε ότι με τη χρήση του ζεόλιθου θα δεσμεύονταν οι επιβλαβείς ουσίες, οι αέριες φάσεις και τα βακτηρίδια. Επιπλέον θα βελτιωνόταν η διαύγεια του νερού, θα ρυθμιζόταν η τιμή του pH του νερού σε ουδέτερο, θα εμπλουτιζόταν σε οξυγόνο το νερό και θα βελτιωνόταν κατά συνέπεια η διαβίωση των οργανισμών στο υδάτινο οικοσύστημα. Ο ζεόλιθος θα μπορούσε να επαναφέρει στο φυσιολογικό την οξύτητα του νερού της λίμνης, η οποία είναι πλέον έντονα αλκαλική.

Σε ό,τι αφορά στην παραλίμνια ζώνη επρόκειτο να επέλθει βελτίωση των συνθηκών διαβίωσης και ανάπτυξης των οργανισμών και φυτών της ενώ σε περίπτωση που γινόταν κατεργασία των αστικών λυμάτων και των υγρών αποβλήτων με ζεόλιθο τότε τα νερά θα ήταν καθαρότερα πριν εισρεύσουν στη λίμνη.

Όπως διαπιστώνει κανείς οι εφαρμογές των φυσικών ζεόλιθων είναι ενδιαφέρουσες. Συνεπώς, οι επενδύσεις είναι απαραίτητες και η ευκαιρία εδραίωσης των ζεόλιθων στο εμπόριο δεν πρέπει να χαθεί.

5. 3. Μπεντονίτης

5. 3. 1. Γενικά

Ο μπεντονίτης (εικόνα 5. γ.) είναι πλαστική άργιλος που προέρχεται από την *in situ* μετατροπή ηφαιστειακής τέφρας.

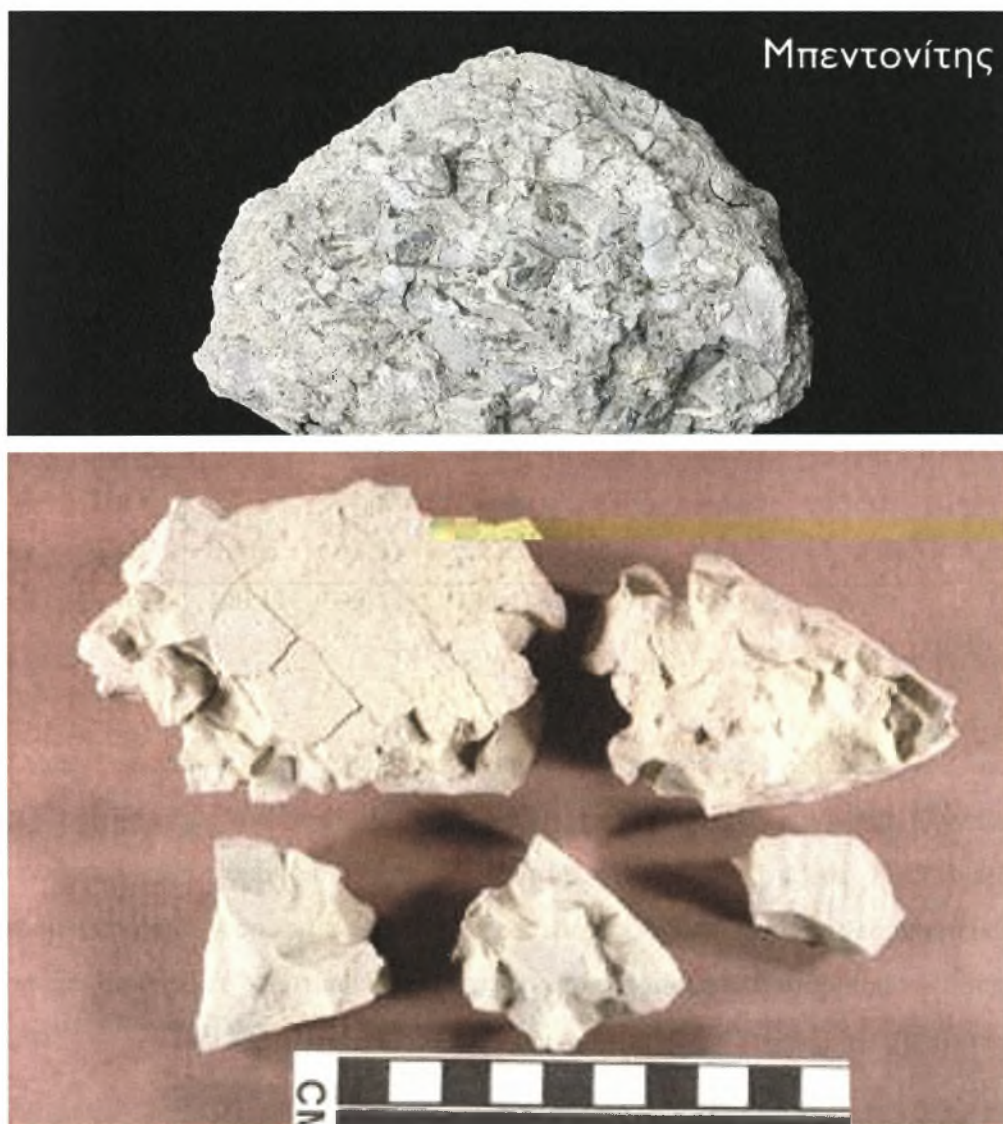
Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα με κύριο συστατικό το ορυκτό μοντμοριλλονίτη ($\text{AlO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%.

Όταν η περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη είναι μικρότερη (60-80%), το υλικό χαρακτηρίζεται ως μπεντονιτική άργιλος. Ο μπεντονίτης πήρε το όνομά του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Yoming των Η.Π.Α., όπου πρωτοανακαλύφθηκε και άρχισε να εξορύσσεται.

5. 3. 2. Δομή, φυσικές και χημικές ιδιότητες

Ο μοντμοριλλονίτης και τα ορυκτά της ομάδας του χαρακτηρίζονται ως ορυκτά δομής 2:1. Αποτελούνται δηλαδή από δύο φύλλα τετραέδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$, τα οποία εμπεριέχουν μια στρώση κατιόντων Al^{3+} , Mg^{2+} ή Fe^{2+} σε οκταεδρική διάταξη.

Όταν το Si^{4+} του κέντρου των τετραέδρων υποκατασταθεί από ιόντα μικρότερου σθένους για παράδειγμα από Al^{3+} ή όταν το Al^{3+} των οκταέδρων υποκατασταθεί από δισθενή κατιόντα για παράδειγμα Mg^{2+} και Fe^{2+} , τότε δημιουργείται περίσσεια αρνητικών φορτίων τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση άλλων κατιόντων υπό ανταλλάξιμη μορφή προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία (California Earth Minerals Corp., 2003).



Εικόνα 5. γ. Το ορυκτό μπεντονίτης.

Έτσι, ο μοντμοριλλονίτης αποκτά την τάση να προσροφά και να συγκρατεί κατιόντα (κυρίως Na^+ , Ca^{2+}) ανάλογα με την παρουσία τους στο περιβάλλον του. Ο μοντμοριλλονίτης προσροφά πολλά μόρια νερού τόσο στην επιφάνειά του όσο κυρίως και στο διαστρωματικό του χώρο λόγω των ασθενών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυστάλλων του. Επομένως, τα μόρια του νερού τα οποία εισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων προκαλούν την απομάκρυνση των κρυστάλλων αυτών μέχρι την πλήρη διασπορά τους σε ιξώδες αιώρημα.

Πίνακας 5. α. Χημικές αναλύσεις μοντμοριλλονίτη (California Earth Minerals Corp., 2003).

	1	2	3	4	5	6
SiO₂	53,98	51,14	51,52	49,90	51,90	59,75
TiO₂	0,08	-	0,48	-	0,23	-
Al₂O₃	15,97	19,76	17,15	20,23	18,61	24,41
Fe₂O₃	0,95	0,83	5,65	1,23	2,81	3,73
FeO	0,19	-	0,32	0,21	0,95	-
MnO	0,06	-	-	-	0,03	-
MgO	4,47	3,22	2,80	2,20	3,29	3,10
CaO	2,30	1,62	1,72	2,41	3,52	3,36
Na₂O	0,13	0,11	0,15	0,25	0,64	-
K₂O	0,12	0,04	0,85	0,06	1,59	1,44
H₂O⁺	9,12	7,99	8,55	8,84	6,05	3,93
H₂O⁻	13,06	14,81	11,22	14,58	10,40	-
Σύνολο	100,43	99,52	100,41	99,91	100,02	99,82

Όπως φαίνεται από διάφορες χημικές αναλύσεις (πίνακας 5. α.), ο μοντμοριλλονίτης εκτός από το Al_2O_3 και το SiO_2 , περιέχει Fe_2O_3 και MgO , εξαιτίας των υποκαταστάσεων που συμβαίνουν στο πλέγμα του. Περιέχει επίσης και K_2O , Na_2O και CaO , δεδομένου ότι προσροφά τα αντίστοιχα κατιόντα προκειμένου να εξουδετερωθεί η περίσσεια των αρνητικών φορτίων και να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία (Mitchell & Soga, 2005).

Οι φυσικοί μπεντονίτες, ανάλογα με το εάν το υπό ανταλλάξιμη μορφή επικρατούν κατιόν στο μοντμοριλλονίτη είναι το Ca^{2+} ή το Na^+ , χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- A. Τους νατριούχους μπεντονίτες ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες ή «Wyoming type», οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι και το εικοσαπλάσιο του αρχικού ξηρού όγκου τους. Σε περίσσεια H_2O οι μπεντονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα.
- B. Τους ασβεστούχους μπεντονίτες (εδώ ανήκουν και οι καλιούχοι μπεντονίτες) ή «μη διογκούμενους μπεντονίτες» ή «μεταμπεντονίτες», οι οποίοι προσροφούν περισσότερο νερό από άλλες αργίλους. Δε διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν γρήγορα στο H_2O .

Πίνακας 5. β. Χημικές αναλύσεις φυσικών μπεντονιτών διαφόρων προελεύσεων (Mitchell & Soga, 2005).

Σε ξερό δείγμα	Η.Π.Α. Wyoming	Η.Π.Α. Mississippi	Ιταλία Ponze	Γερμανία Mossburg	Μήλος (Κώμια)	Μήλος (Τρογαλάς)
SiO_2	64,32	64,00	67,42	59,42	67,46	69,68
Al_2O_3	20,74	17,10	15,83	19,08	16,10	17,09
$\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,49	4,70	0,88	4,64	3,60	2,16
TiO_2	0,14	-	-	0,26	0,26	0,20
CaO	0,52	1,50	2,64	2,14	2,62	0,96
MgO	2,30	3,80	1,09	4,72	1,40	2,18
Na_2O	2,59	0,20	0,30	0,08	0,72	0,44
H_2O	0,39	0,50	0,79	0,36	0,87	0,44
P_2O_4	0,01	-	-	ίχνη	ίχνη	ίχνη
SO_3	0,35	-	0,01	ίχνη	0,32	0,87
Απώλεια πύρωσης	5,14	8,00	10,88	9,04	6,40	5,05
Σύνολο	99,99	99,80	99,84	99,74	99,75	100,09

Στον πίνακα 5. β. δίνονται οι χημικές αναλύσεις διαφόρων τύπων μπεντονίτη. Ο πρώτος τύπος, μπεντονίτης «Wyoming» των Η.Π.Α. χαρακτηρίζεται ως νατριούχος μπεντονίτης ($\text{Na}_2\text{O}=2,59\%$, $\text{CaO}=0,52\%$), ενώ όλοι οι άλλοι είναι ασβεστούχοι μπεντονίτες (CaO : $0,96-2,64\%$, Na_2O : $0,08-0,72\%$). Οι μπεντονίτες των οποίων η περιεκτικότητα κυρίως σε Ca, αλλά και σε ανταλλάξιμο Mg, είναι υψηλή, ενώ αντίθετα η

περιεκτικότητά τους σε Na είναι χαμηλή χαρακτηρίζονται ως «μπεντονίτες κατώτερης ποιότητας».

Η ορυκτολογική σύσταση του μπεντονίτη προσδιορίζεται με πολωτικό μικροσκόπιο, με μεθόδους ακτίνων X, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, με διαφορική θερμική ανάλυση (D.T.A.), με χρωματογραφικές μεθόδους, κ.λ.π.. Ο βαθμός διόγκωσης εκτιμάται βάζοντας 2 g ξηρού και κονιοποιημένου μπεντονίτη σε 100 ml H₂O σε ένα ειδικά βαθμολογημένο σωλήνα και διαβάζοντας τον όγκο μετά τη διόγκωση.

Το χρώμα του μπεντονίτη είναι συνήθως κιτρινοπράσινο ή γκρι κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και οφείλεται στην ύπαρξη τρισθενούς σιδήρου (Fe³⁺), ενώ σε βάθος μεγαλύτερο από δέκα μέτρα το χρώμα γίνεται μπλε ή πράσινο και οφείλεται στο γεγονός ότι στα βαθύτερα στρώματα ο σίδηρος εμφανίζεται ως δισθενής (Fe²⁺). Επειδή η οξείδωση προχωράει μέσω των ρωγμών του εδάφους είναι δυνατόν να συναντήσουμε και στα βαθύτερα στρώματα μπεντονίτη με κίτρινο ή πράσινο χρώμα. Η αναλογία των ιοντοανταλλακτικών κατιόντων Na/ Ca αυξάνεται από τον μπλε προς τον κίτρινο μπεντονίτη, όπως επίσης και η ποιότητά του.

Ο μπεντονίτης συνήθως εξορύσσεται από υπαίθρια λατομεία. Αρκετές φορές εξορύσσεται και με υπόγεια έργα όπως στις Η.Π.Α και την Αγγλία. Στη συνέχεια, υφίσταται φρύξη στους 80 °C και κονιοποίηση. Ο κονιοποιημένος μπεντονίτης μεταφέρεται σε πλαστικούς σάκους για να αποφευχθεί η απορρόφηση υγρασίας.

Η μεταφορά δια θαλάσσης του ελληνικού μπεντονίτη στον ανατολικό Καναδά, όπου χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του σιδηρομεταλλεύματος σε «pellets» είναι οικονομικά περισσότερο συμφέρουσα από τη μεταφορά του σιδηροδρομικά από το πολύ πιο κοντινό Wyoming των Η.Π.Α.. Γι' αυτό σήμερα οι έρευνες για μπεντονίτη γίνονται κοντά σε λιμάνια σε όλες τις ηπείρους.

5. 3. 3. Χρήσεις μπεντονίτη

Ο μπεντονίτης είναι γνωστός από τις αρχές του αιώνα μας. Από το 1930 χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη διύλιση, στη διήθηση, στον καθαρισμό και στον αποχρωματισμό του πετρελαίου.

Κύρια εφαρμογή βρίσκει στις γεωτρήσεις πετρελαίου, ειδικά ο νατριούχος μπεντονίτης, ο οποίος αποτελείται κατά 70-90% από υλικό με διάμετρο κόκκων μικρότερο των 0,0005 mm (0,5 μm). Αυτό το υλικό δημιουργεί με το νερό σταθερό αιώρημα με

υψηλό ιξώδες και μεγάλη θιξοτροπία, εξαιτίας του ότι σπάνε οι ασθενείς ηλεκτρικοί δεσμοί και δημιουργείται διασπορά. Το αιώρημα αυτό δρα σαν λειαντικό στα γεωτρήματα και στεγανοποιεί τα τοιχώματα της γεώτρησης.

Στις Η.Π.Α. το $\frac{1}{3}$ της κατανάλωσης του νατρίουχου μπεντονίτη και το 10% του ασβεστόχου μπεντονίτη χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό. Το είδος του υλικού που χρησιμοποιείται για τον πολφό της γεώτρησης (drilling mud) εξαρτάται από το βάθος, τη γεωγραφική θέση όπως και το είδος του πετρώματος που συναντά η γεώτρηση. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιείται και βαρύτης προκειμένου να αυξηθεί το ειδικό βάρος του πολφού ενώ σε πολύ βαθιές γεωτρήσεις ή σε γεωτρήσεις γεωθερμίας χρησιμοποιείται ο σηπιόλιθος ($2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$) επειδή το ορυκτό αυτό είναι σταθερό σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Επίσης, το ορυκτό μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως και στη γεωργία για την αποκατάσταση των επιβαρυσμένων εδαφών με βαρέα μέταλλα (Cu, Zn, Cr, Cd, Mn, κ.α.). Παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων λόγω της ιδιότητας του να παρουσιάζει ενεργή επιφάνεια και πορώδες στο οποίο μπορούν να προσροφηθούν κατιόντα και ανιόντα. Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του είναι τα εναλλάξιμα κατιόντα, τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα, όπως βαρέα μέταλλα με ιοντοεναλλαγή.

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται και σε υδρογεωτρήσεις όπου, εκτός από τη στεγανοποίηση, συντελεί και στον καθαρισμό των τοιχωμάτων της γεώτρησης λόγω της θιξοτροπίας του. Ακόμα, χρησιμοποιείται ευρέως ως συνδετικό υλικό στη σφαιροποίηση κονιοποιημένου σιδηρομεταλλεύματος (τακονιτικού σιδηρομεταλλεύματος).

Επιπλέον, στη βιομηχανία χυτηρίων, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σαν συνδετική ύλη για να προσδίδει πλαστικότητα σε άμμους χυτηρίων. Σ' αυτές τις περιπτώσεις θα πρέπει να πληροί ορισμένες προδιαγραφές όσον αφορά στην αντοχή, στη συμπίεση, όπως επίσης και στη ρευστότητα και στη διαπερατότητα (<http>⁸).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση του στην απομάκρυνση των ραδιενεργών αποβλήτων. Λόγω της πυροσυσσωμάτωσης που παρουσιάζει ο μοντμοριλλονίτης κατά την πύρωση στους 900-1000 °C χάνει την ιοντοανταλλακτική του ικανότητα και έτσι συγκρατεί σταθερά τα ραδιενεργά κατιόντα, τα οποία έχει προσλάβει λόγω ιοντοανταλλαγής σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Επίσης, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων.

Αυτή η χρήση του οφείλεται κυρίως:

1. Στην πλαστική παραμόρφωση την οποία παρουσιάζει με την οποία εμποδίζεται η μετάδοση υπερβολικών πιέσεων στα δοχεία με τα ραδιενεργά απόβλητα.
2. Στην υδατοστεγανότητα του. Η υδατοστεγανότητα του μπεντονίτη περιορίζει την προσβολή των δοχείων που περιέχουν τα ραδιενεργά απόβλητα από το νερό για πάνω από 1000 χρόνια (η τοξικότητα των αποβλήτων ελαττώνεται στο 1% της αρχικής τους τιμής).
3. Στην ιοντοανταλλακτική του ικανότητα. Λόγω της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας αυξάνεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε οι ραδιενεργές ουσίες να διασχίσουν το στρώμα του μπεντονίτη (από 104 χρόνια σε 106 χρόνια). Έτσι, η τοξικότητα των περιεχομένων αποβλήτων μετά παρέλευση χρονικού διαστήματος 10000 ετών αντιστοιχεί σ' αυτή των φυσικών κοιτασμάτων.

Επιπροσθέτως, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στη στεγανοποίηση φραγμάτων με στεγανοποιητικές τσιμεντενέσεις, στην παρασκευή διαυγαστικών και αποχρωστικών γαιών προκειμένου να προσροφά λίπη, έλαια και χρωστικές ουσίες βάσει της ικανότητας του μοντοριλλονίτη να προσροφά οργανικά μόρια μεταξύ των στρωμάτων του, στη χαρτοποιία, στη σταθεροποίηση γαλακτωμάτων στα καλλυντικά και σε προϊόντα οικιακής χρήσης, σε ηλεκτρικά κεραμικά και ως μαλακτικό σε απολυμαντικά.

Στην κεραμική δε μπορούν να κατασκευαστούν προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε μπεντονίτη λόγω της μεγάλης του πλαστικότητας. Σε ορισμένα ειδικά κεραμικά είναι δυνατόν η περιεκτικότητα σε μπεντονίτη να φτάσει το 5% προκειμένου να βελτιστοποιηθούν ορισμένες ιδιότητές τους. Ένα ποσοστό μπεντονίτη, περίπου 0,5% προστιθέμενος σε βιοκεραμικά, βελτιστοποιεί σημαντικά την πλαστικότητά και την αντοχή αυτών. Ακόμα, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα του κεραμικού σε μπεντονίτη αλλοιώνει το χρώμα του δεδομένου ότι ο μπεντονίτης περιέχει σίδηρο, ο οποίος σε υψηλή θερμοκρασία σχηματίζει σκούρα καφέ υαλώματα.

Επιπλέον, ο μπεντονίτης βρίσκει εφαρμογές ως προσροφητικό για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες και για την προσρόφηση των προσθέτων στα προϊόντα, ως καταλύτης σε χημικές αντιδράσεις και ως σταθεροποιητικό του αναμορφωμένου εδάφους και ως πηγή αποθήκευσης των θρεπτικών συστατικών και της υγρασίας (<http>⁸).

Η ευρεία χρήση του ακατέργαστου ή κατεργασμένου μπεντονίτης οφείλεται στις παρακάτω χαρακτηριστικές του ιδιότητες:

- μεγάλη προσροφητική ικανότητα,
- υψηλή πλαστικότητα,
- δυνατότητα ιοντοανταλλαγής,
- θιξοτροπία σε ιξώδη αιωρήματα,
- δυνατότητα να δρα σαν συνδετικό υλικό, κ.λ.π.

Τις ιδιότητες του αυτές τις οφείλει κύρια στο βασικό ορυκτολογικό του συστατικό τον μοντμοριλλονίτη, όπως και στα άλλα συνυπάρχοντα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών μπαϊντελλίτη (beidellite), νοντρονίτη (nontronite), εκτορίτη (Li-hectorite) και σαπονίτη (saponite) ([http⁹](#)).

5. 3. 4. Παραγωγή μπεντονίτη

Η παγκόσμια παραγωγή του μπεντονίτη το 2003 ήταν 12.000.000 τόνοι. Η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή μπεντονίτη είναι οι Η.Π.Α. με την Ελλάδα να ακολουθεί. Η Ευρώπη έχει το 30,7% της παγκόσμιας παραγωγής μπεντονίτη με την Ελλάδα να παράγει το 32,5% της συνολικής παραγωγής στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

– ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ –

6. 1. Υλικά προσρόφησης

6. 1. 1. Γκαιίτης

Ο γκαιίτης (FeOOH) παρασκευάστηκε εργαστηριακά κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες με την μέθοδο Schwertmann και Cornell (2000) και τα δύο συστήματα ζεόλιθου - γκαιίτη με την μέθοδο Dimirkou et al. (2009).

Παρασκευή γκαιίτη από συστήματα Fe³⁺

Για την παρασκευή του γκαιίτη ακολουθήθηκε η παρακάτω μέθοδος. Αρχικά παρασκευάστηκαν τα παρακάτω διαλύματα:

A) 1M νιτρικού σιδήρου το οποίο παρασκευάζεται διαλύοντας ένυδρο νιτρικό σίδηρο σε δισαπεσταγμένο νερό.

B) 5M KOH

Από το διάλυμα A λαμβάνονται 50 ml και τοποθετούνται σε φιάλη από πολυαιθυλένιο χωρητικότητας 1 Lt και εν συνεχεία προστίθενται γρήγορα 90 ml από το διάλυμα B. Αμέσως εμφανίζεται κεραμέρυθρο ίζημα. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπασταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση του ενός λίτρου και αφήνεται στους 70 °C για εξήντα ώρες. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου, το καστανέρυθρο ίζημα του σιδηρο-υδρίτη μετατρέπεται σε ένα συμπαγές ωχροκίτρινο ίζημα οξειδίου του σιδήρου.



Εικόνα 6. α. Γκαιίτης από συστήματα Fe³⁺.

Στη συνέχεια το ίζημα αυτό διηθείται και στη ξεπλένεται με δισαπεσταγμένο νερό, ώσπου το νερό που διηθείται να είναι εντελώς καθαρό. Το στερεό που προκύπτει από τη διήθηση αφήνεται να στεγνώσει και στη συνέχεια ομογενοποιείται με την χρήση γουδιού. Το τελικό προϊόν έχει τη μορφή ενός ωχροκίτρινου λεπτόκοκκου υλικού (εικόνα 6. α.).

6. 1. 2. Ζεόλιθος

Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιείται στο πείραμα είναι της εταιρίας S & B και προέρχεται από το ορυκτό κλινοπτινόλιθο. Έχει Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων 2,35 meq g⁻¹, ειδική επιφάνεια 310 m² g⁻¹ και μέγεθος κόκκων μικρότερο των 2 mm. Έχει χρώμα γκρι-γαλάζιο και είναι σε μορφή πούδρας. Στον παρακάτω πίνακα (6. α.) δίνονται τα χαρακτηριστικά του κλινοπτιλόλιθου.

Πίνακας 6. α. Τα χαρακτηριστικά του κλινοπτιλόλιθου.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SSA
66,98%	13,31%	0,98%	0,87%	3,43%	0,53%	0,78%	30,7 m ² g ⁻¹

A. Σύστημα I (εν τω γενάσθαι)

Για την παρασκευή του συστήματος I αρχικά ζυγίζονται 20 g ζεόλιθου, τα οποία τοποθετούνται σε φιάλη 1 Lt μαζί με 50 ml Fe(NO₃)₃ 1M και 80 ml KOH 5M. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση όγκου ενός λίτρου. Το σύστημα αφήνεται στους 70 °C για 310 ώρες. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρονικού διαστήματος, το διάλυμα διηθείται και ξεπλένεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού. Τέλος, το διήθημα αφήνεται να στεγνώσει για τρεις ημέρες στους 40 °C και στη συνέχεια παραλαμβάνεται το στερεό σύστημα. Το σύστημα I έχει χρώμα καστανέρυθρο (εικόνα 6. β.).

B. Σύστημα II

Για την παρασκευή του συστήματος II αρχικά προστίθενται 50 ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ και 90 ml KOH σε φιάλη 1 Lt και συμπληρώνεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι συμπλήρωσης ενός λίτρου. Το μείγμα αφήνεται στους 70 °C για 92 ώρες. Στη συνέχεια αφαιρούνται 100 ml καθαρού υπερκείμενου από την φιάλη και προστίθενται 20 g ζεόλιθου. Το μείγμα αφήνεται για άλλες 100 ώρες στην ίδια θερμοκρασία και στη συνέχεια διηθείται. Το διήθημα ξεπλένεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού και στη συνέχεια αφήνεται στο πυραντήριο για άλλες δύο μέρες στους 40 °C. Το διήθημα που προκύπτει είναι χρώματος κίτρινου (εικόνα 6. γ.).



Εικόνα 6. β. Σύστημα I.



Εικόνα 6. γ. Σύστημα II.

6. 1. 3. Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αγοράστηκε έτοιμος από την εταιρεία Argilometalic Lot. Στον παρακάτω πίνακα (6. β.) παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του μπεντονίτη.

Πίνακας 6. β. Τα χαρακτηριστικά του μπεντονίτη.

E.C.	Specific Surface	Cu	Mn	Ca	Mg
65,57 Mmol ⁻¹ g ⁻¹	616,4 m ² g ⁻¹	27,1 ppm	972 ppm	2,12%	1,51%

6. 2. Πειράματα προσρόφησης τρισθενούς χρωμίου από εδαφοβελτιωτικά

6. 2. 1. Διαλύματα

Για τη διεκπεραίωση του πειράματος χρησιμοποιείται διάλυμα τρισθενούς χρωμίου. Για την παρασκευή του συγκεκριμένου διαλύματος αρχικά ζυγίζονται 0,769 g Cr(NO₃)₃ στερεού και στη συνέχεια η ποσότητα αυτή προστίθεται σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου και συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι την χαραγή.

6. 2. 2. Διαδικασία πειράματος

Αρχικά ζυγίζονται 1 g ζεόλιθου, 1 g μπεντονίτη, 1 g ζεόλιθου-μπεντονίτη σε τρεις διαφορετικές αναλογίες, 0,2 g γκαιίτη και 0,2 g των συστημάτων I και II και τοποθετούνται σε πλαστικά φιαλίδια των 100 ml. Στη συνέχεια προστίθεται και το τρισθενές χρώμιο σε 10 διαφορετικές συγκεντρώσεις, οι οποίες είναι 5, 10, 15, 30, 50, 70, 100, 150 και 200 ppm.

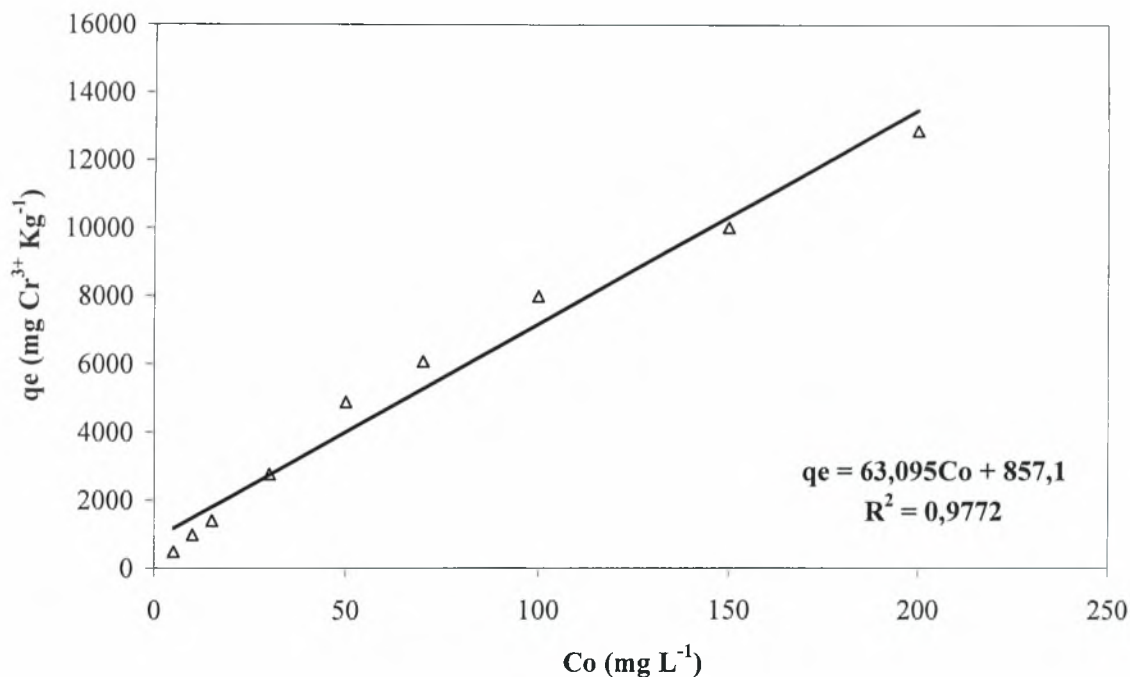
Τα φιαλίδια τοποθετούνται για ανακίνηση 24 ωρών σε μηχανικό ηλεκτροκινητήρα. Μετά το πέρας της ανακίνησης τα δείγματα φυγοκεντρώνται και διηθούνται. Στο διήθημα προσδιορίζεται η ποσότητα του τρισθενούς χρωμίου με τη βοήθεια φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης του οίκου Perkin Elmer 3300.

Το ποσό του προσροφημένου χρωμίου από κάθε υλικό υπολογίζεται από τη διαφορά του προστιθέμενου χρωμίου και του χρωμίου στο διήθημα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

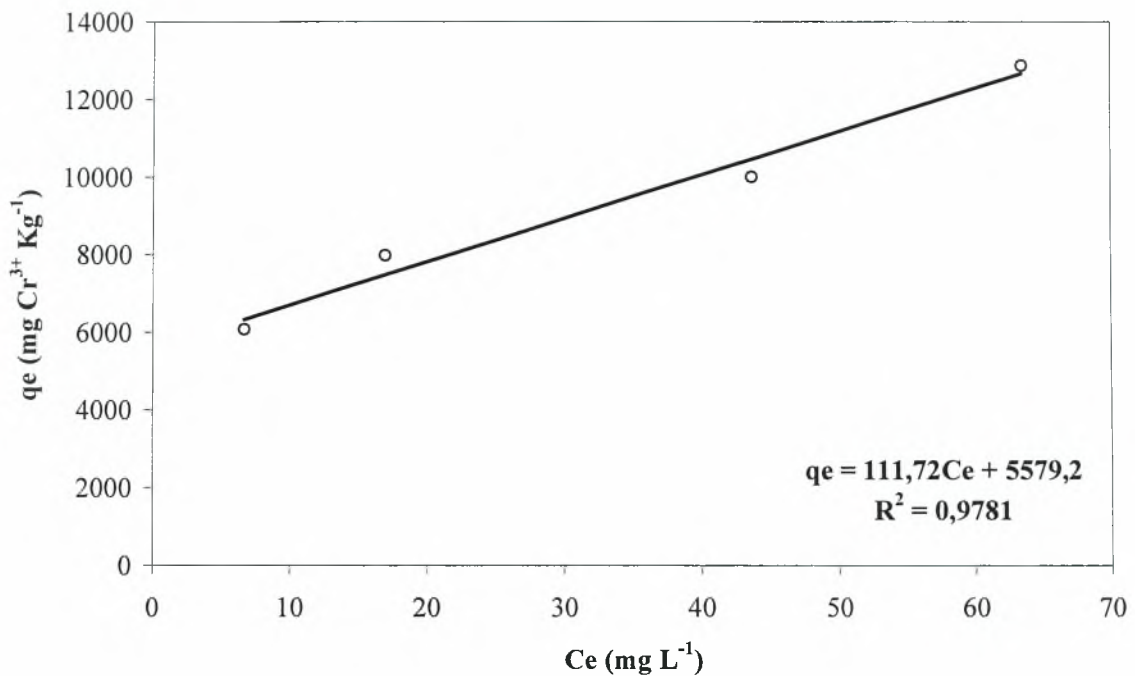
– ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ –

7. 1. Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης ιόντων τρισθενούς χρωμίου από τον ζεόλιθο στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin



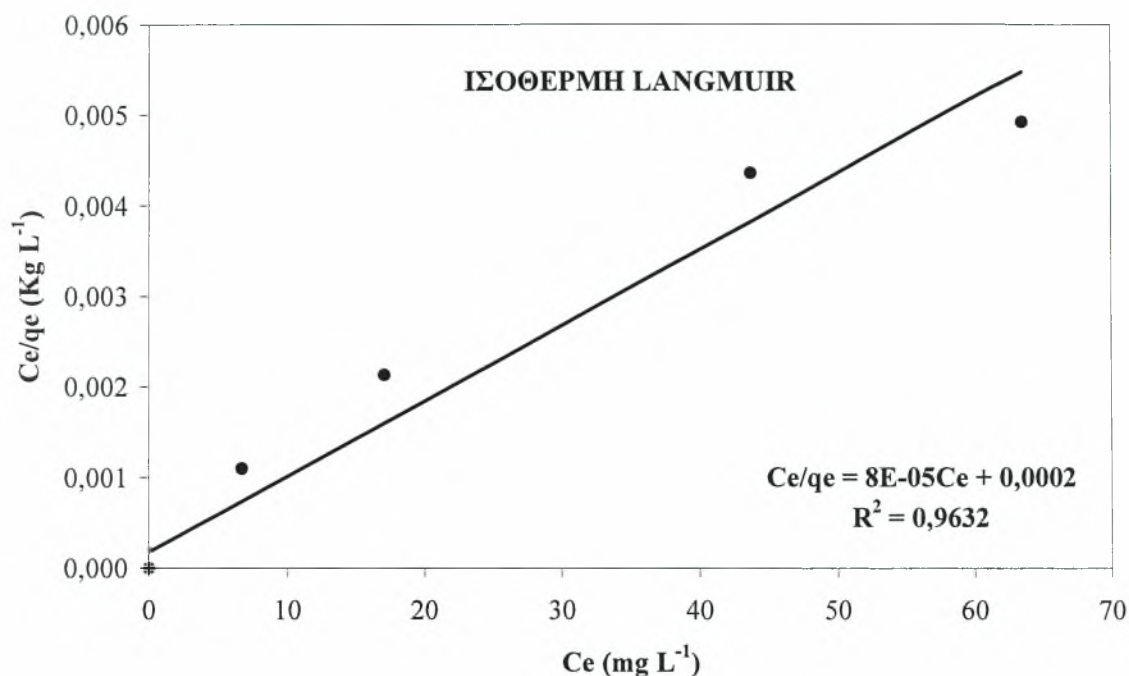
Διάγραμμα 7. 1. α.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ ζεόλιθου) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

Από το διάγραμμα (7. 1. α.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από τον ζεόλιθο σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωσή τους στο διάλυμα, προκύπτει ότι όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο. Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 0,9772$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 63,095C_o + 857,1$.

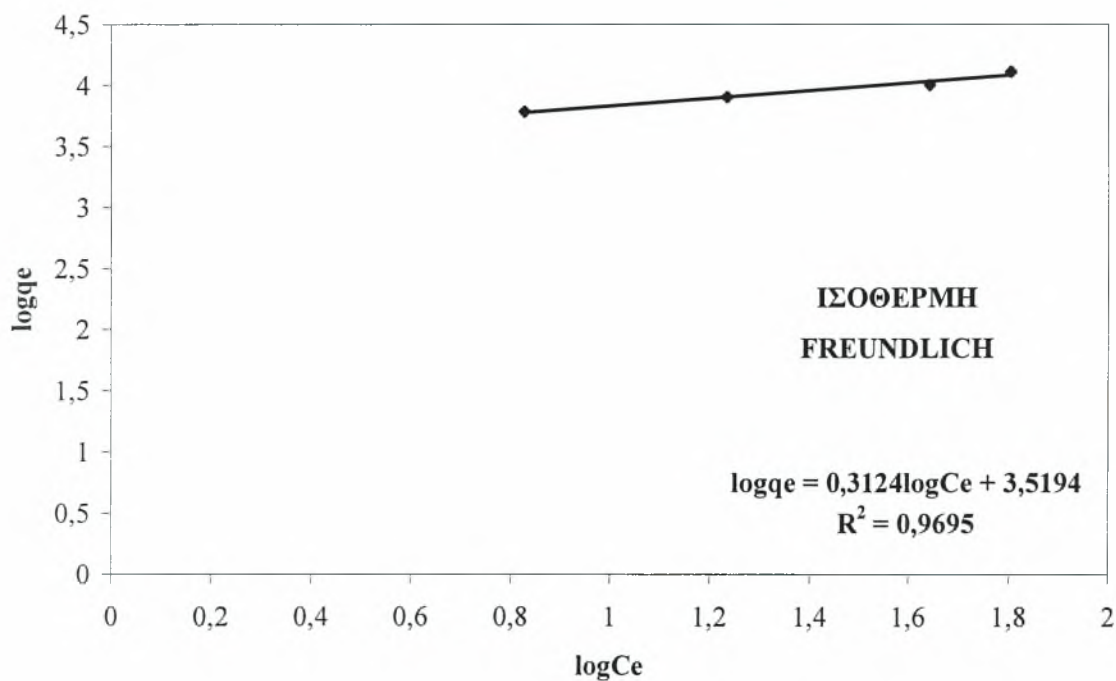


Διάγραμμα 7. 1. β: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ ζεόλιθου) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

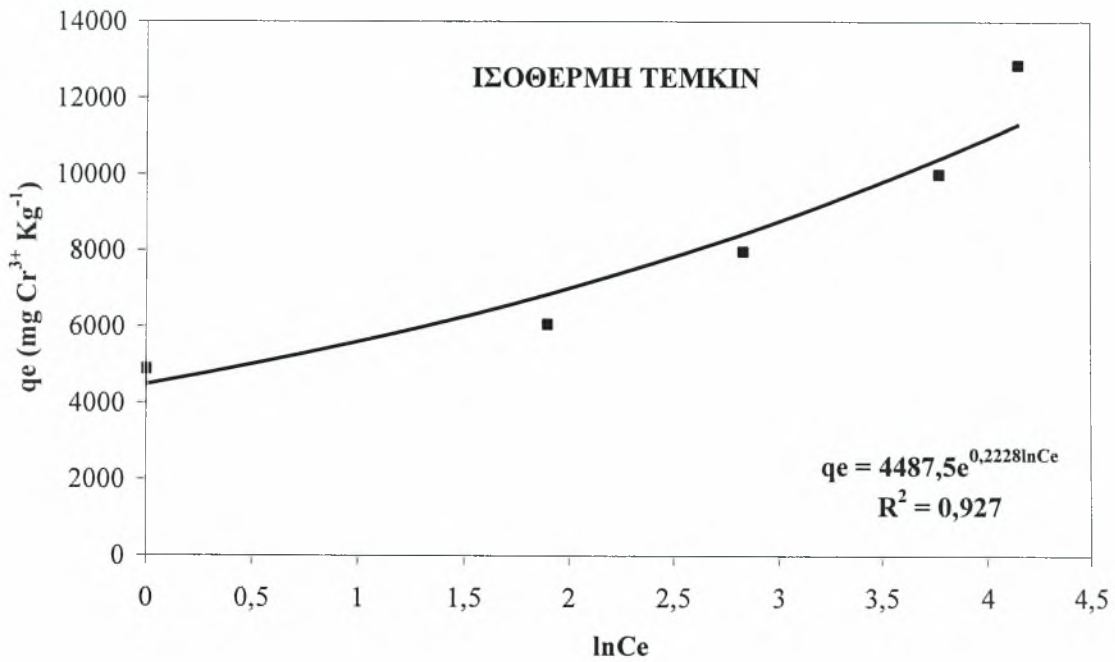
Από το διάγραμμα (7. 1. β.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο σε συνάρτηση με τη συγκέντρωσή τους στην ισορροπία, προκύπτει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση στην ισορροπία, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο. Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 0,9781$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 111,72C_e + 5579,2$.



Διάγραμμα 7. 1. γ.: Η συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία προς την ποσότητα προσροφημένου τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο (Kg L⁻¹) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία (mg Cr³⁺ L⁻¹).



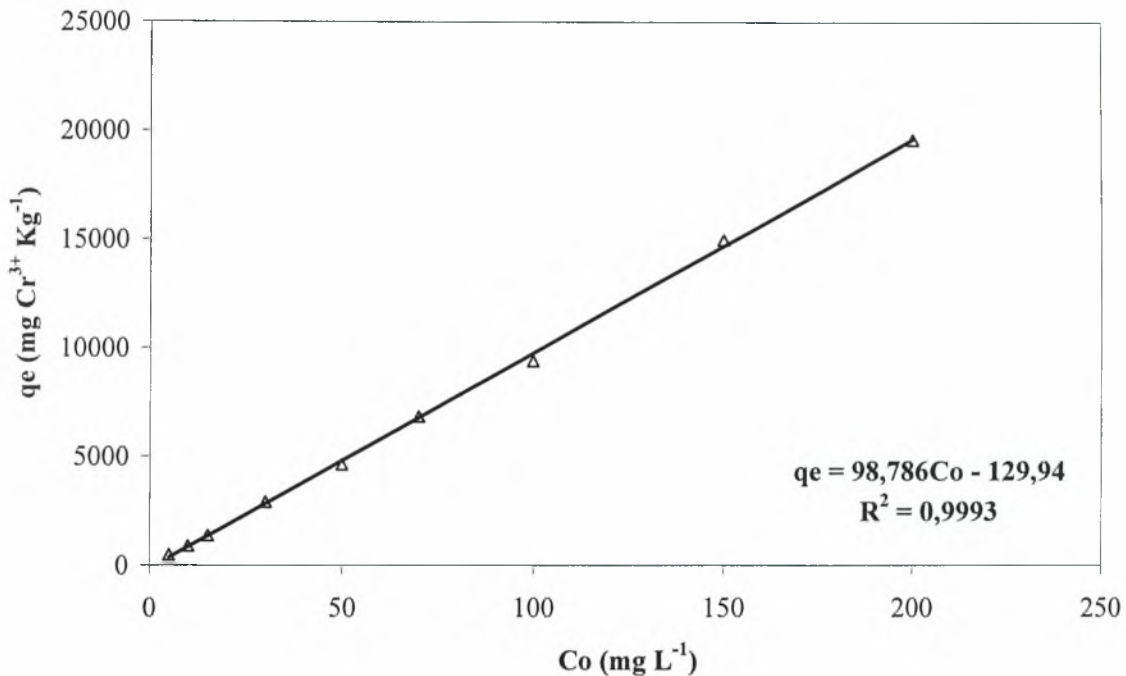
Διάγραμμα 7. 1. δ.: Ο λογάριθμος της ποσότητας του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται από κάθε γραμμάριο ζεόλιθου σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης στην ισορροπία.



Διάγραμμα 7. 1. ε.: Ο φυσικός λογάριθμος της συγκέντρωσης του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία σε συνάρτηση με την ποσότητα του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται ανά γραμμάριο ζεόλιθου ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ ζεόλιθου).

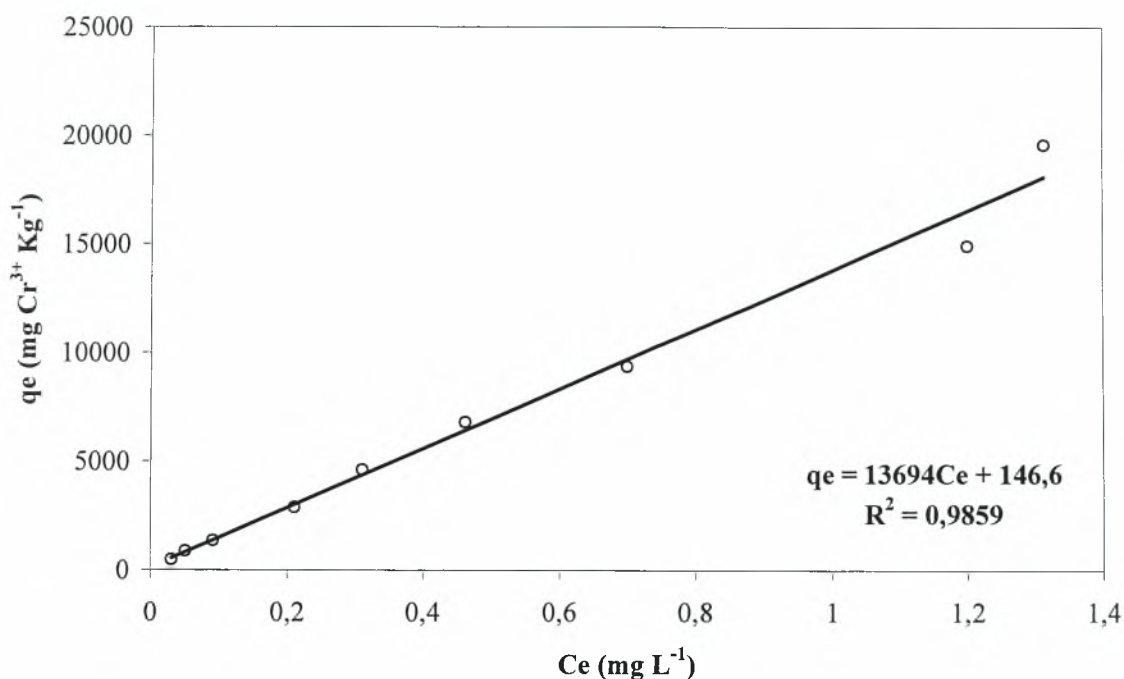
Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Langmuir, Freundlich και Temkin (Διαγράμματα 7. 1. γ., 7. 1. δ., 7. 1. ε.) προκύπτει ότι τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζουν πολύ καλή προσαρμογή στη Freundlich ($R^2 = 0,9695$) και στη Langmuir ($R^2 = 0,9632$) και καλή στην Temkin ($R^2 = 0,927$).

7. 2. Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης ιόντων τρισθενούς χρωμίου από τον μπεντονίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin



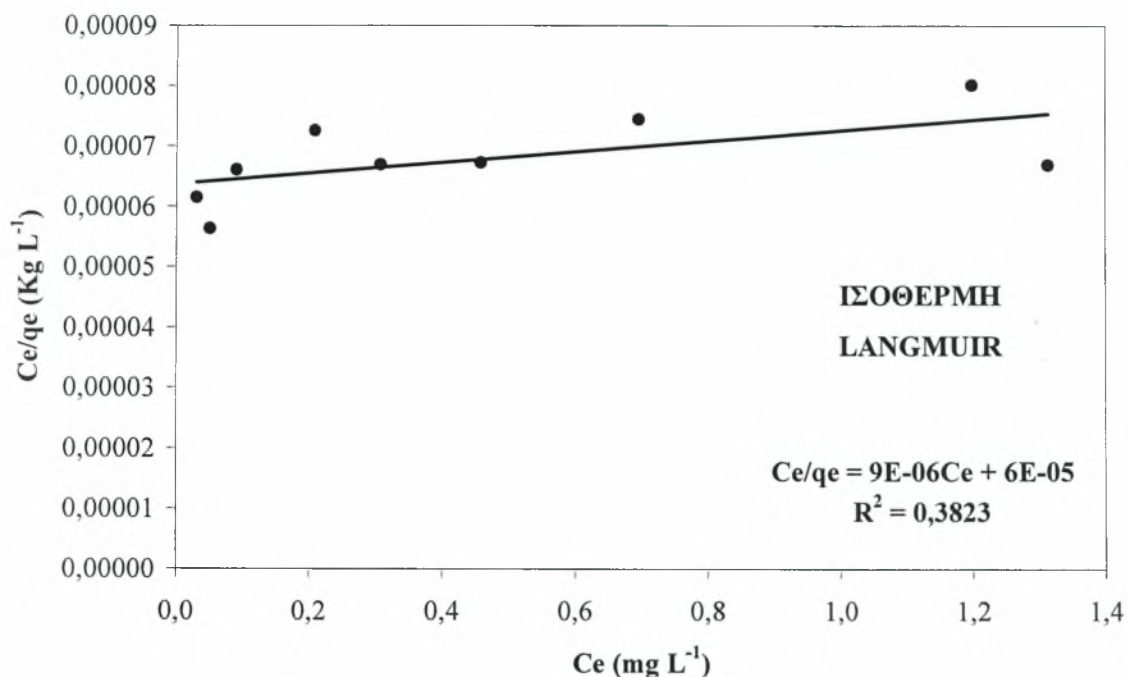
Διάγραμμα 7. 2. α.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από τον μπεντονίτη ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ μπεντονίτη) συναρτίζει της αρχικής συγκέντρωσης του τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

Από το διάγραμμα (7. 2. α.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από τον μπεντονίτη σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωσή τους στο διάλυμα, προκύπτει ότι όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από τον μπεντονίτη. Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 0,9993$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 98,786C_o - 129,94$.

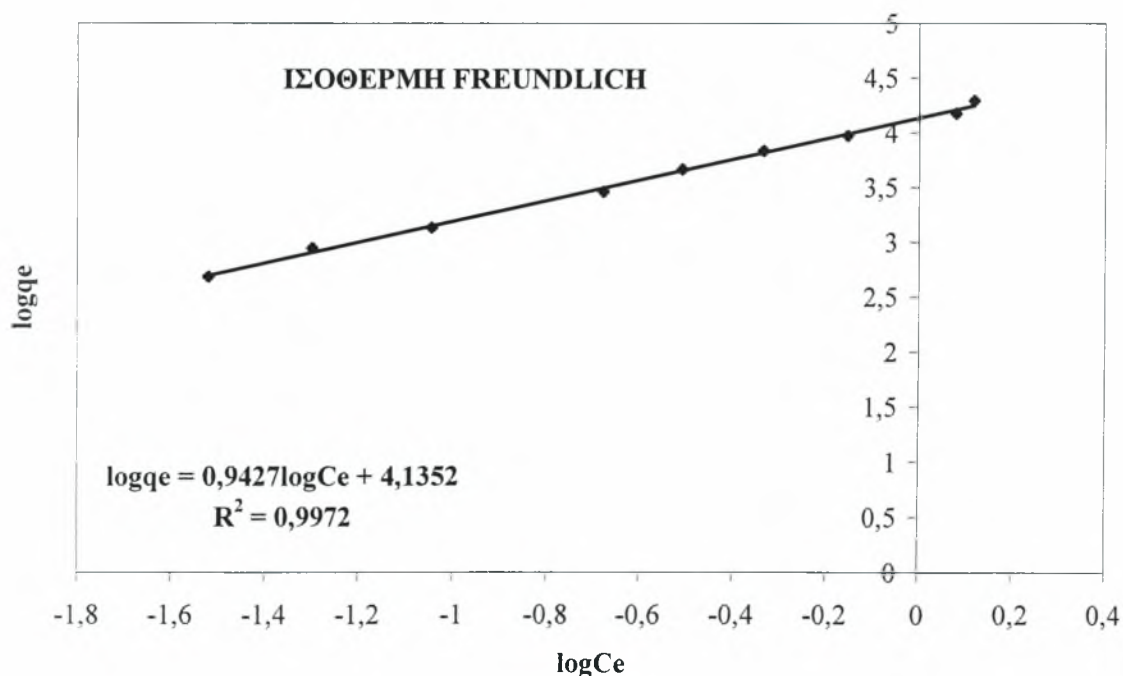


Διάγραμμα 7. 2. β.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από τον μπεντονίτη ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ μπεντονίτη) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

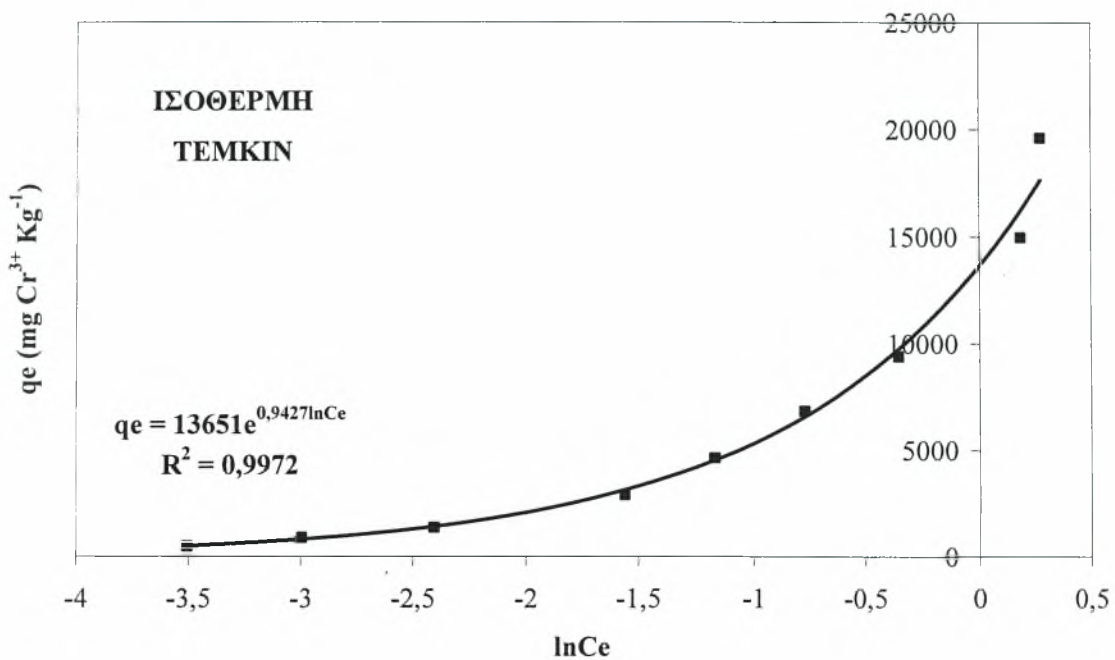
Από το διάγραμμα (7. 2. β.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από τον μπεντονίτη σε συνάρτηση με τη συγκέντρωσή τους στην ισορροπία, προκύπτει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση στην ισορροπία, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από τον μπεντονίτη. Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 0,9859$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 13694C_e + 146,6$.



Διάγραμμα 7. 2. γ.: Η συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία προς την ποσότητα προσροφημένου τρισθενούς χρωμίου από το μπεντονίτη (Kg L^{-1}) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία ($\text{mg Cr}^{3+} \text{L}^{-1}$).



Διάγραμμα 7. 2. δ.: Ο λογάριθμος της ποσότητας του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται από κάθε γραμμάριο μπεντονίτη σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης στην ισορροπία.

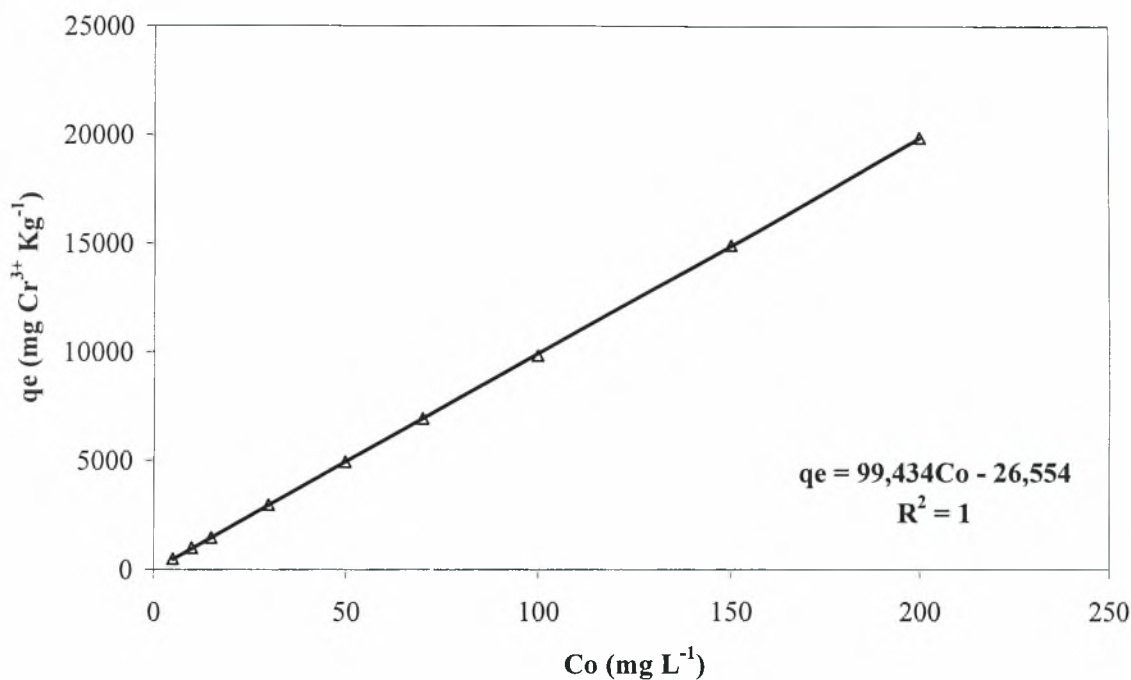


Διάγραμμα 7. 2. ε.: Ο φυσικός λογάριθμος της συγκέντρωσης του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία σε συνάρτηση με την ποσότητα του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται ανά γραμμάριο μπεντονίτη (mg Cr³⁺ Kg⁻¹ μπεντονίτη).

Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από τον μπεντονίτη στα μοντέλα Langmuir, Freundlich και Temkin (Διαγράμματα 7. 2. γ., 7. 2. δ., 7. 2. ε.) προκύπτει ότι τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζουν πολύ καλή προσαρμογή στη Freundlich ($R^2 = 0,9972$) και στην Temkin ($R^2 = 0,9972$) και κακή στη Langmuir ($R^2 = 0,3823$).

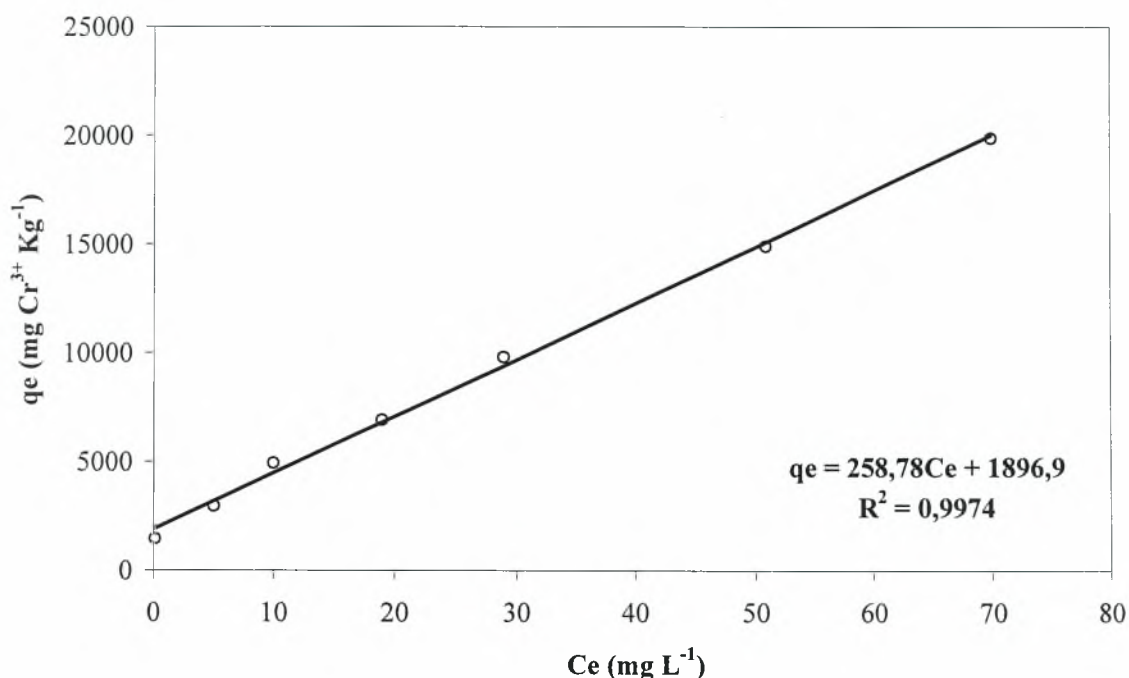
7. 3. Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης ιόντων τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin

Μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (0,25g-0,75g)



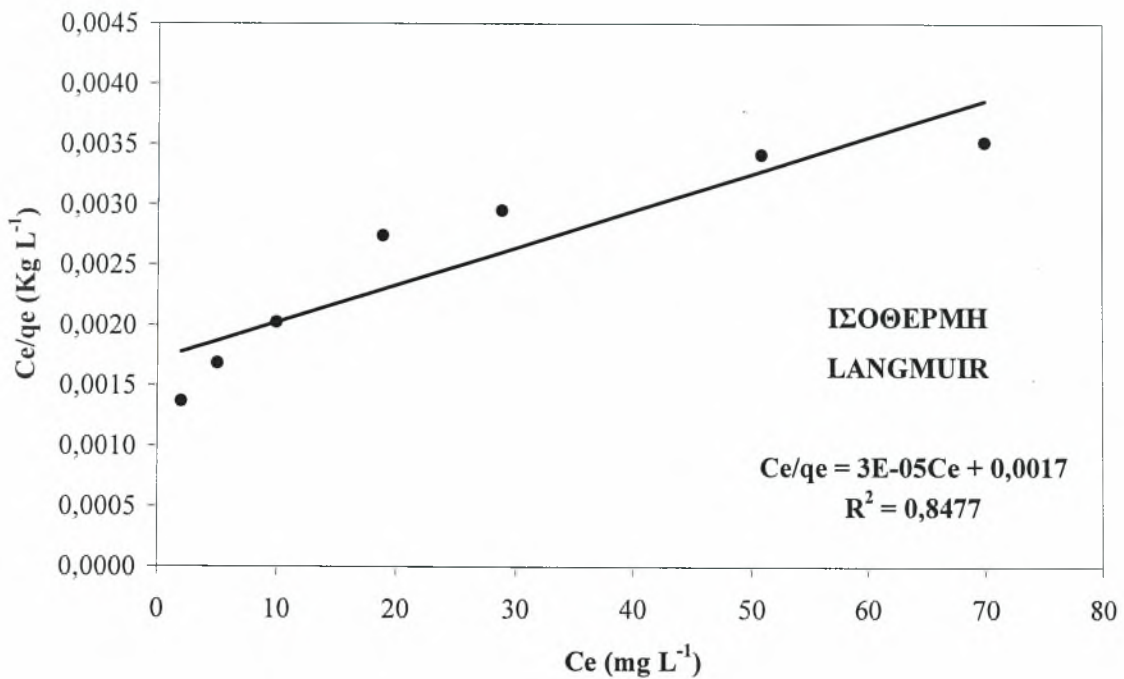
Διάγραμμα 7. 3. α.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:3 ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:3) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

Από το διάγραμμα (7. 3. α.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (1:3) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωσή τους στο διάλυμα, προκύπτει ότι όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (1:3). Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 1$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 99,434C_o - 26,554$.

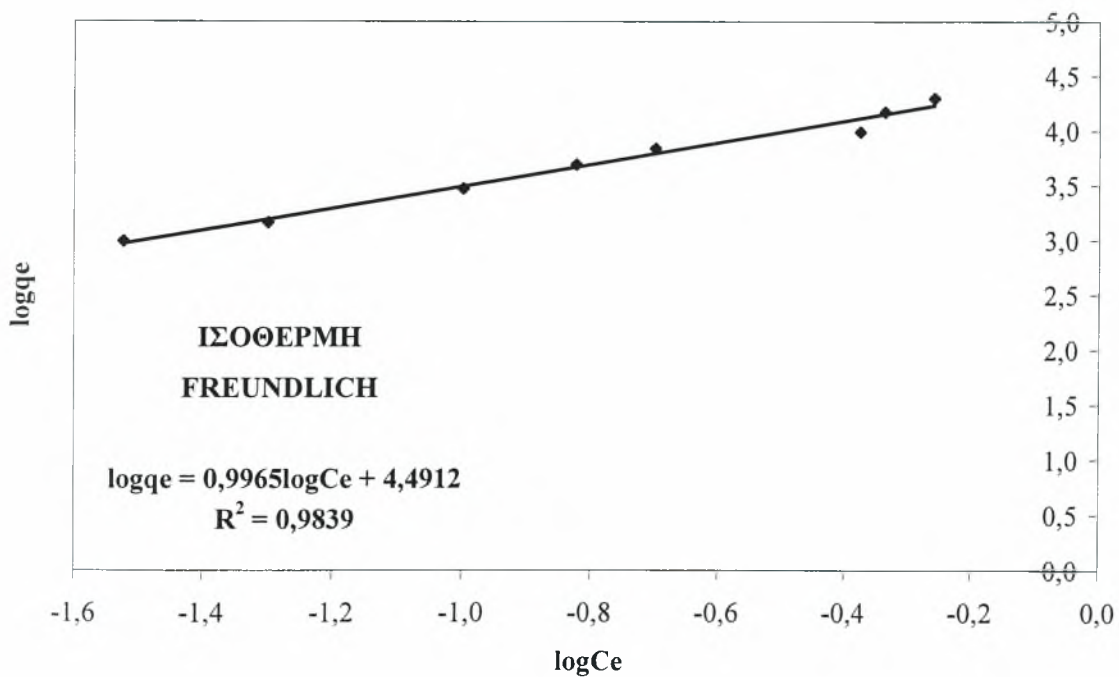


Διάγραμμα 7. 3. β.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:3 ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$) συναρτήσεως της συγκέντρωσης του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

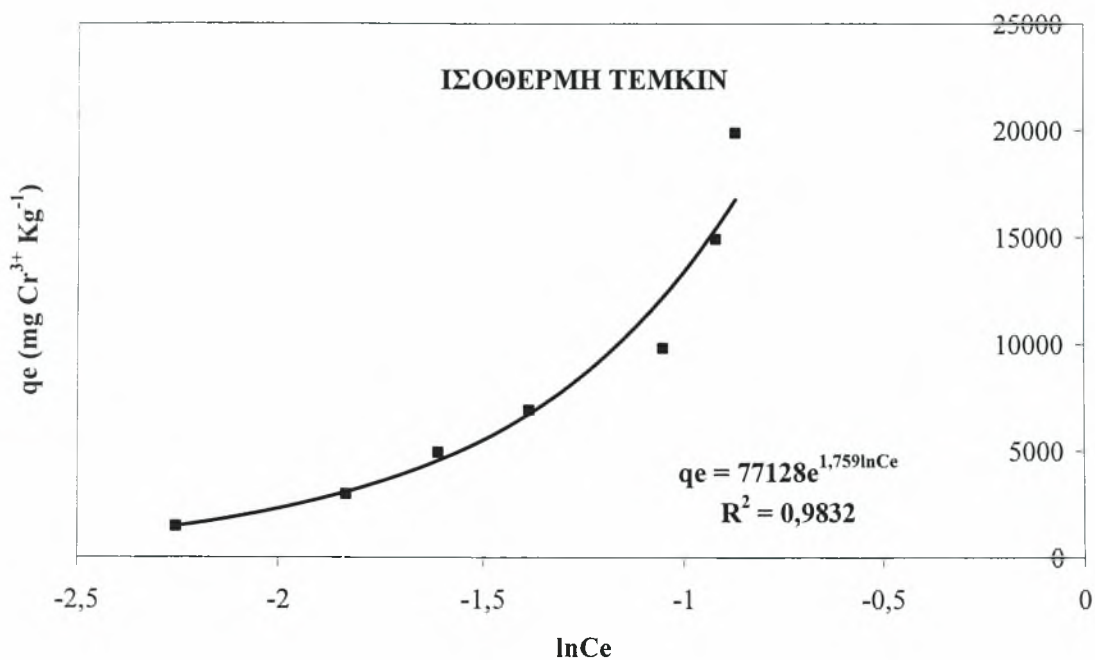
Από το διάγραμμα (7. 3. β.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (1:3) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωσή τους στην ισορροπία, προκύπτει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση στην ισορροπία, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (1:3). Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 0,9974$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 258,78C_e + 1896,9$.



Διάγραμμα 7. 3. γ.: Η συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία προς την ποσότητα προσροφημένου τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:3 (Kg L⁻¹) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία (mg Cr³⁺ L⁻¹).



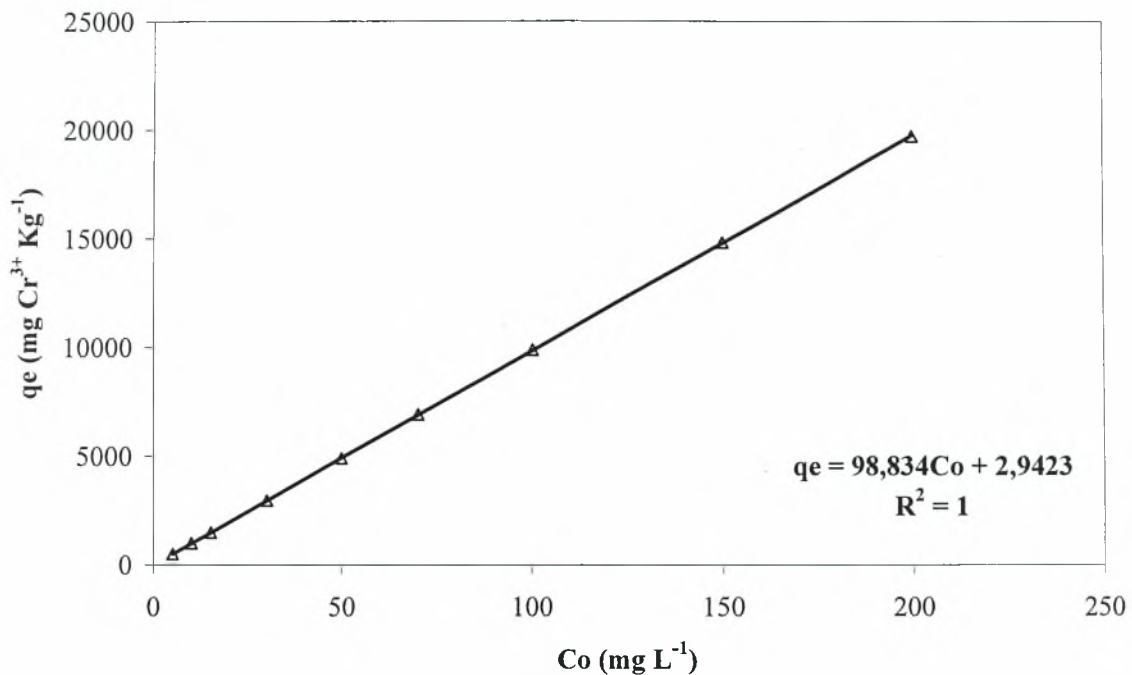
Διάγραμμα 7. 3. δ.: Ο λογάριθμος της ποσότητας του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται από κάθε γραμμάριο του μίγματος ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:3 σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης στην ισορροπία.



Διάγραμμα 7. 3. ε.: Ο φυσικός λογάριθμος της συγκέντρωσης του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία σε συνάρτηση με την ποσότητα του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται ανά γραμμάριο από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:3 (mg Cr³⁺ Kg⁻¹ ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:3).

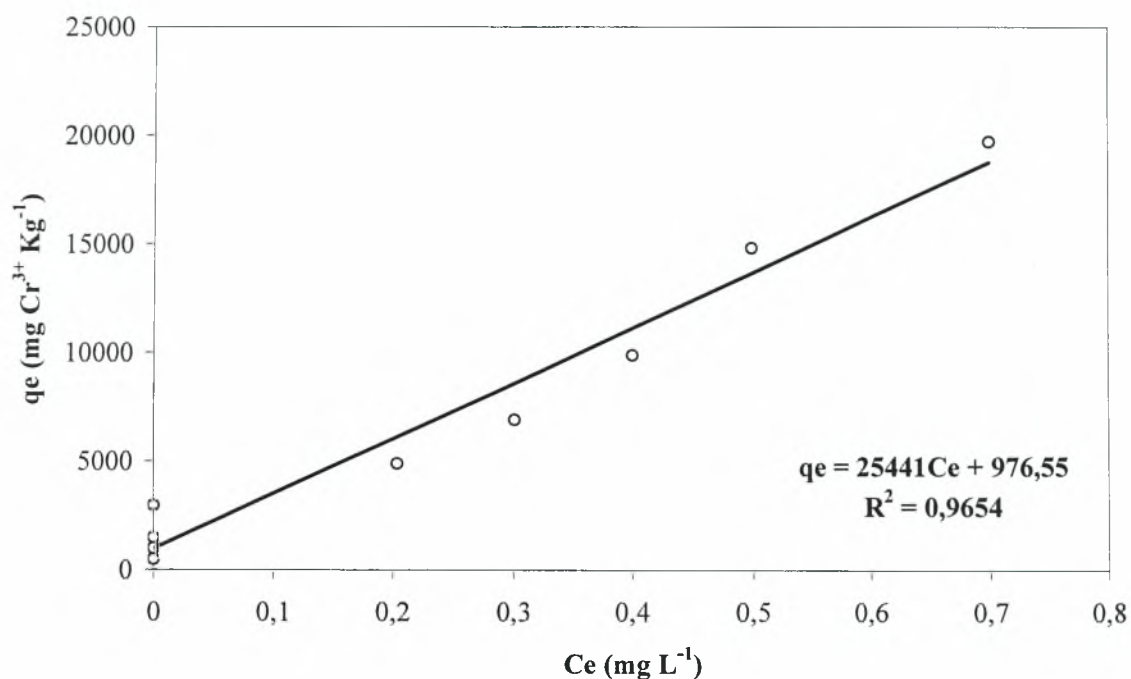
Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Langmuir, Freundlich και Temkin (Διαγράμματα 7. 3. γ., 7. 3. δ., 7. 3. ε.) προκύπτει ότι τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται πολύ καλά στη Freundlich ($R^2 = 0,9839$) και στην Temkin ($R^2 = 0,9832$) και αρκετά καλά στη Langmuir ($R^2 = 0,8477$).

Μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (0,5g-0,5g)



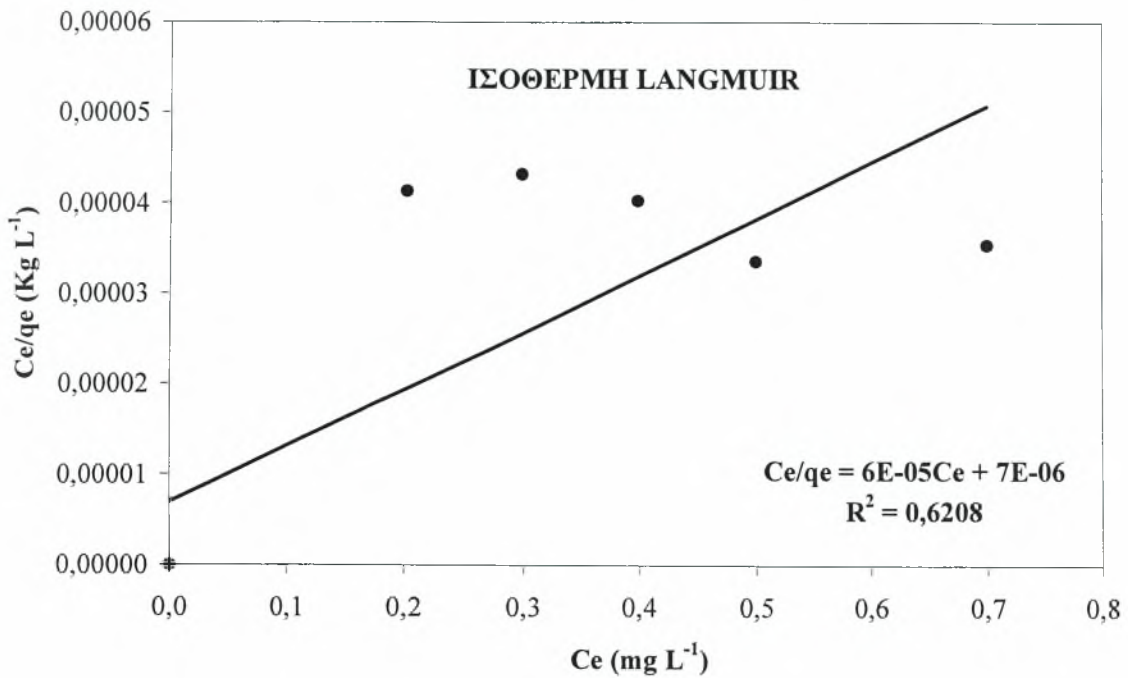
Διάγραμμα 7. 3. στ.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:1 (mg Cr³⁺ Kg⁻¹ ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:1) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα (mg Cr³⁺ L⁻¹).

Από το διάγραμμα (7. 3. στ.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (1:1), προκύπτει ότι όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (1:1). Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 1$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 98,834C_o + 2,9423$.

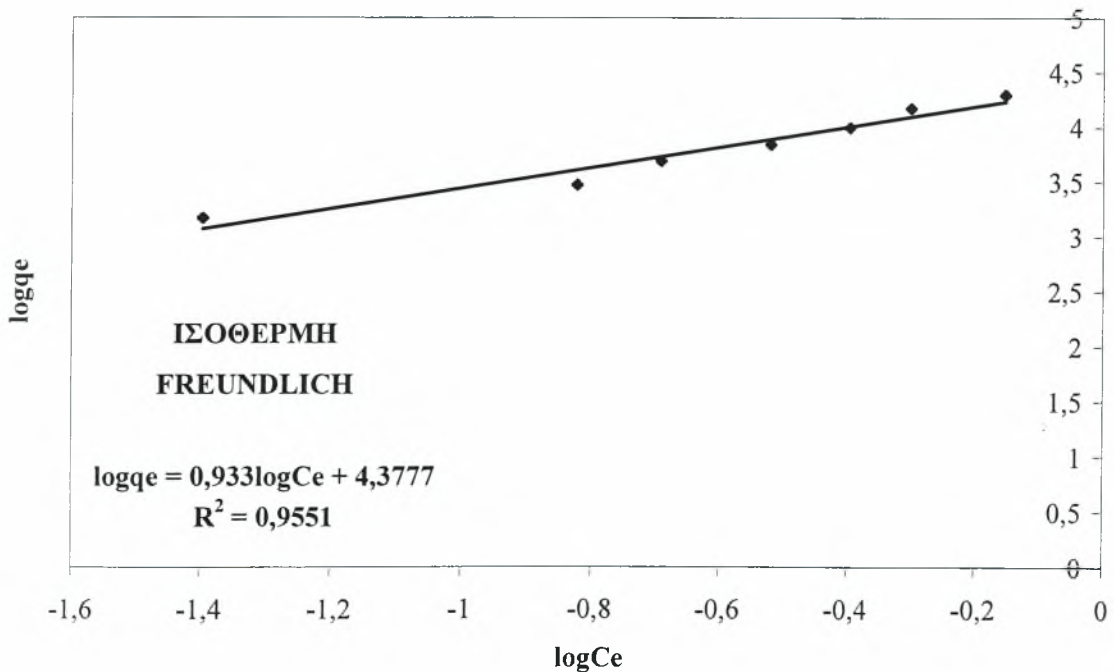


Διάγραμμα 7. 3. ζ.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:1 ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:1) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

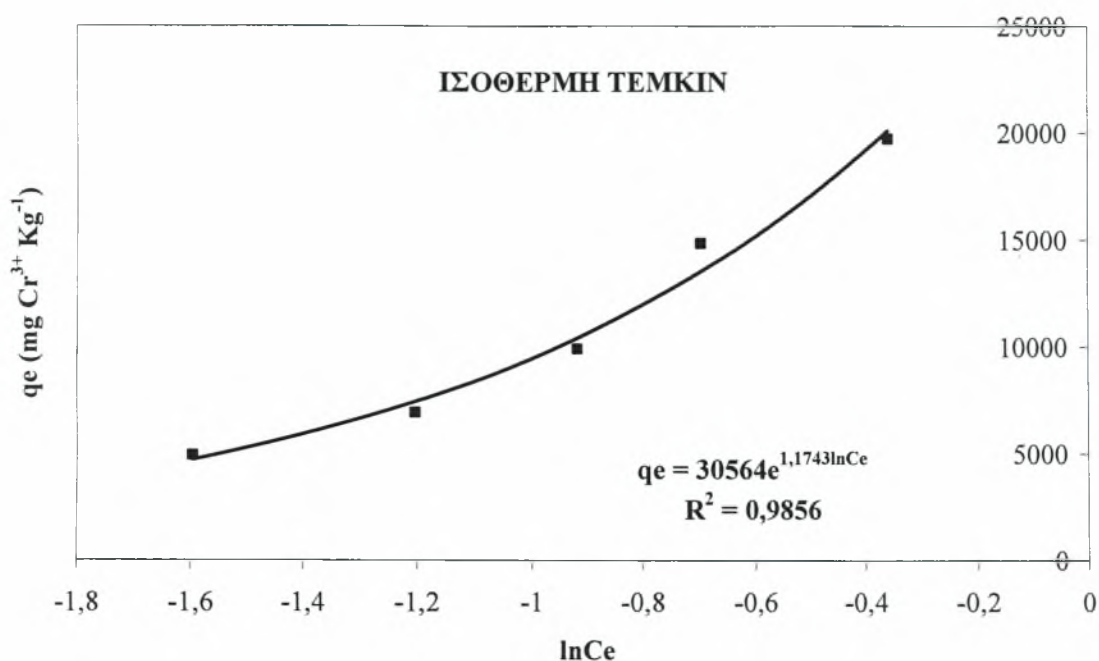
Από το διάγραμμα (7. 3. ζ.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (1:1), προκύπτει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση στην ισορροπία, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (1:1). Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 0,9654$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 25441C_e + 976,55$.



Διάγραμμα 7. 3. η.: Η συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία προς την ποσότητα προσροφημένου τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:1 (Kg L⁻¹) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία (mg Cr³⁺ L⁻¹).



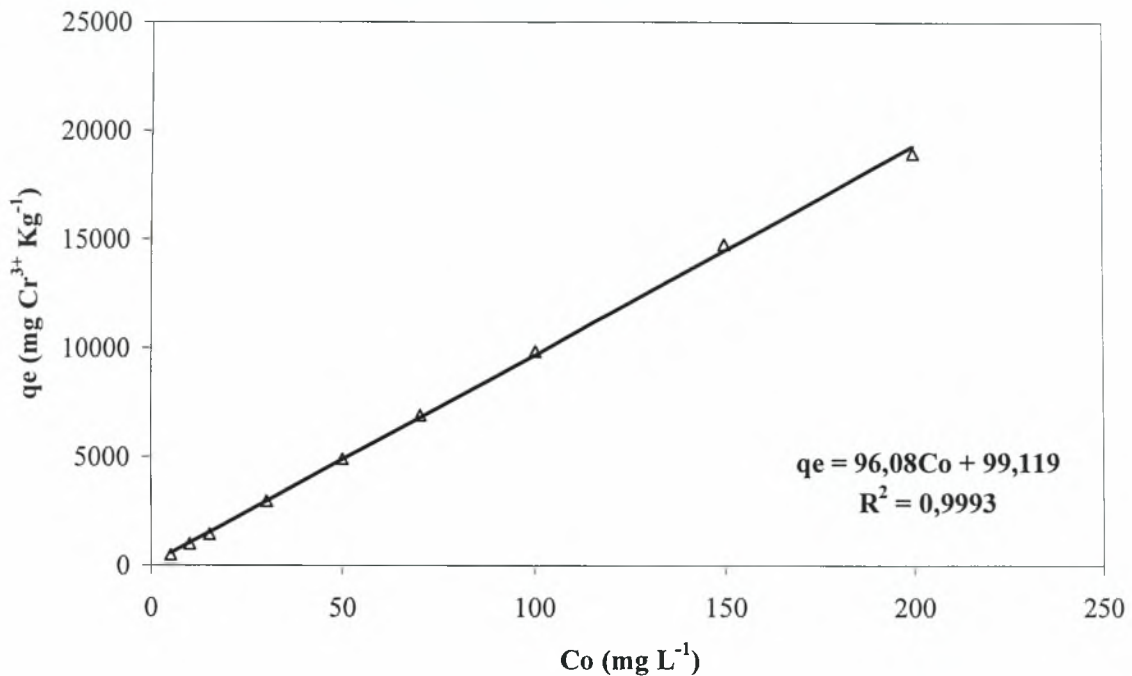
Διάγραμμα 7. 3. θ.: Ο λογάριθμος της ποσότητας του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται από κάθε γραμμάριο του μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:1 σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης στην ισορροπία.



Διάγραμμα 7. 3. ι.: Ο φυσικός λογάριθμος της συγκέντρωσης του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία σε συνάρτηση με την ποσότητα του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται ανά γραμμάριο από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:1 (mg Cr³⁺ Kg⁻¹ ζεόλιθου-μπεντονίτη 1:1).

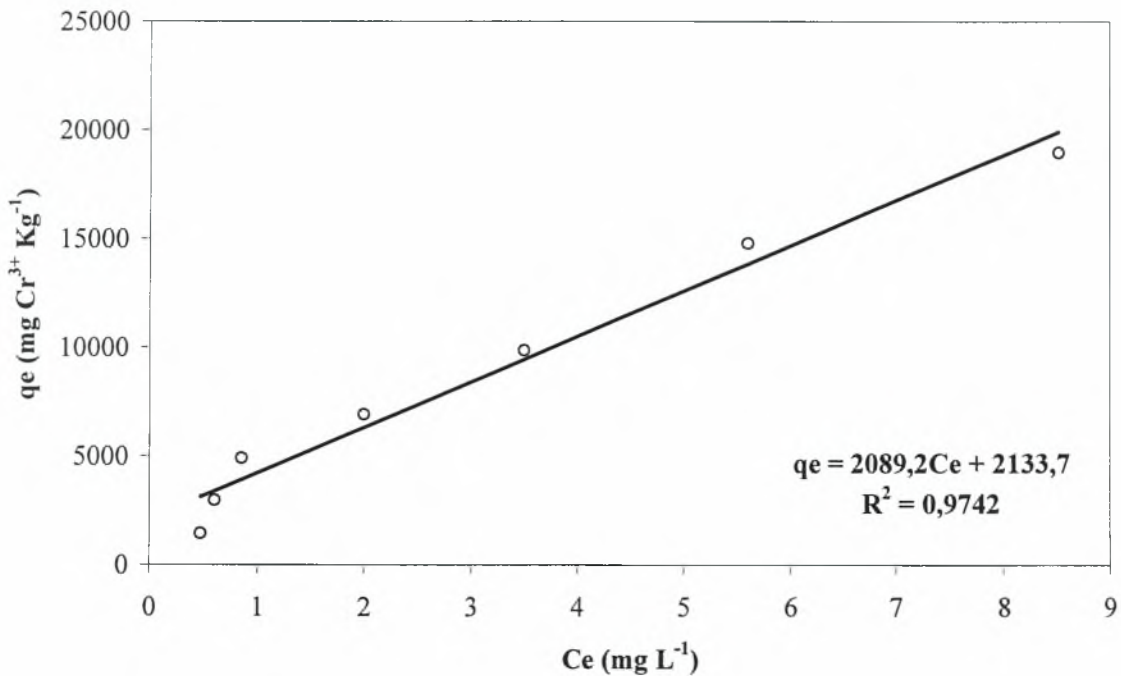
Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Langmuir, Freundlich και Temkin (Διαγράμματα 7. 3. η., 7. 3. θ., 7. 3. ι.) προκύπτει ότι τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται πολύ καλά στην Temkin ($R^2 = 0,9856$), αρκετά καλά στη Freundlich ($R^2 = 0,9551$) και καλά στη Langmuir ($R^2 = 0,6208$).

Μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (0,75g-0,25g)



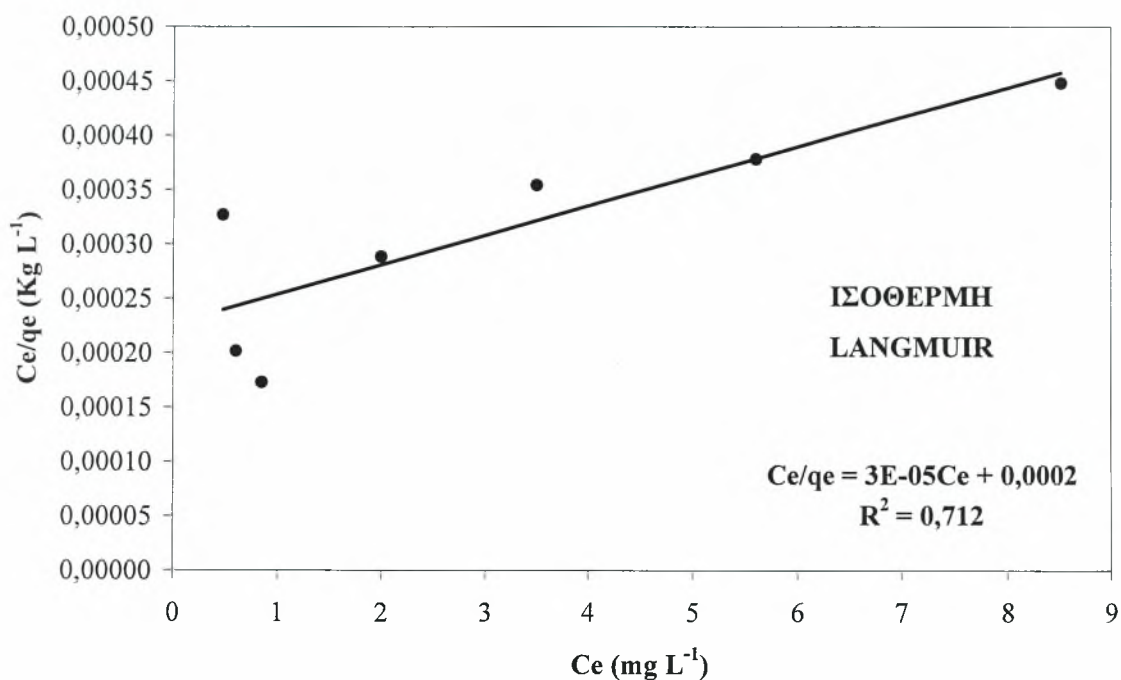
Διάγραμμα 7. 3. α.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 3:1 (mg Cr³⁺ Kg⁻¹ ζεόλιθου-μπεντονίτη 3:1) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα (mg Cr³⁺ L⁻¹).

Από το διάγραμμα (7. 3. α.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (3:1) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωσή τους στο διάλυμα, προκύπτει ότι όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (3:1). Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 0,9993$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 96,08C_o + 99,119$.

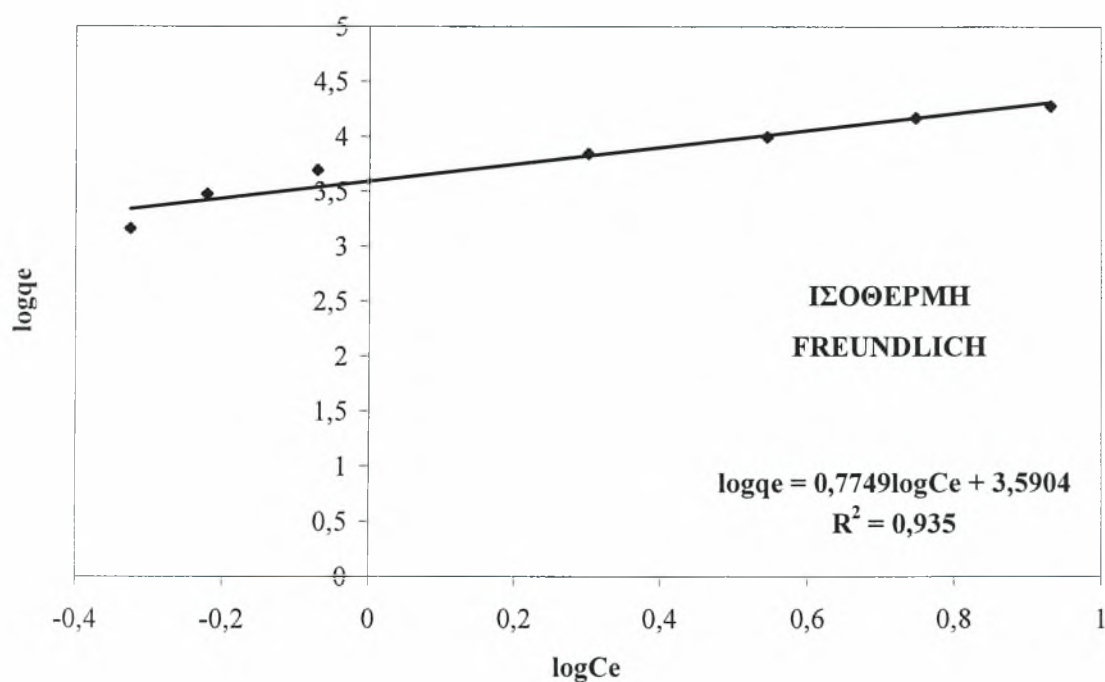


Διάγραμμα 7. 3. ιβ.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 3:1 ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ ζεόλιθου-μπεντονίτη 3:1) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

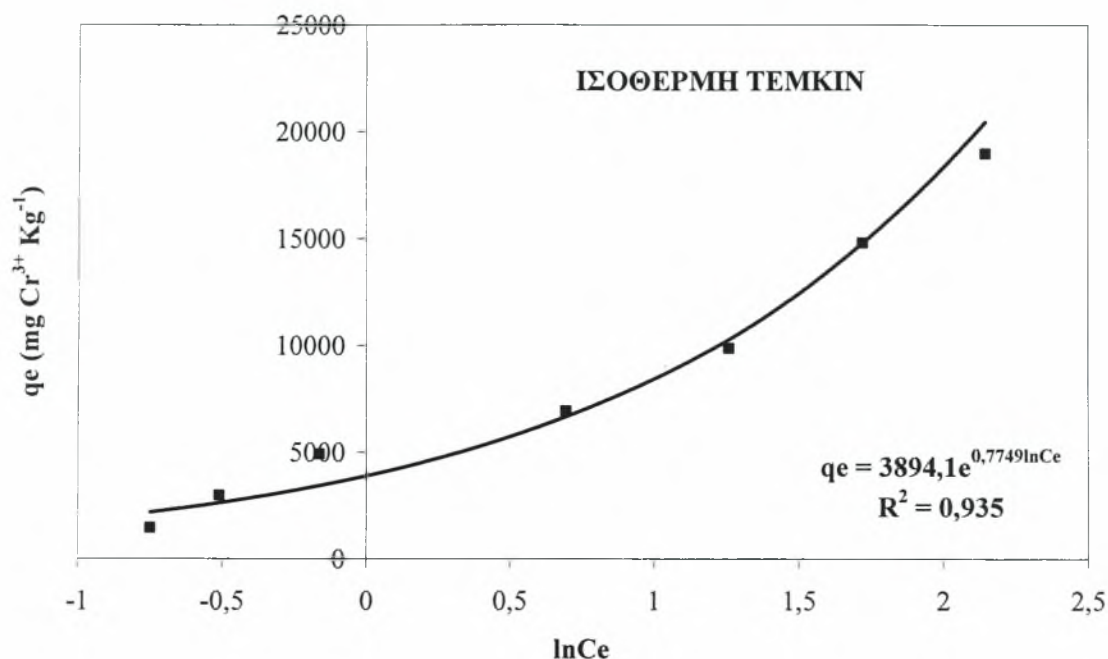
Από το διάγραμμα (7. 3. ιβ.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (3:1) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωσή τους στην ισορροπία, προκύπτει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση στην ισορροπία, τόσο μειώνεται η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη (3:1). Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 0,9742$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 2089,2C_e + 2133,7$.



Διάγραμμα 7. 3. ιγ.: Η συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία προς την ποσότητα προσροφημένου τρισθενούς χρωμίου από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 3:1 (Kg L^{-1}) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία ($\text{mg Cr}^{3+} \text{L}^{-1}$).



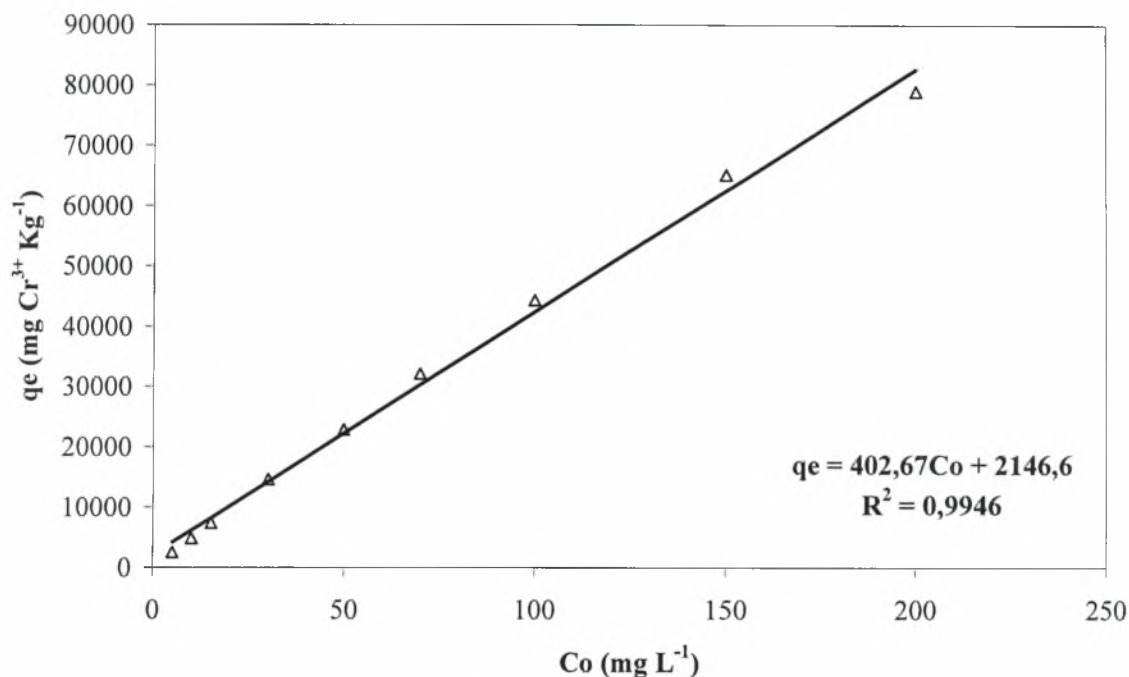
Διάγραμμα 7. 3. ιδ.: Ο λογάριθμος της ποσότητας του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται από κάθε γραμμάριο του μίγματος ζεόλιθου-μπεντονίτη 3:1 σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης στην ισορροπία.



Διάγραμμα 7. 3. ιε.: Ο φυσικός λογάριθμος της συγκέντρωσης του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία σε συνάρτηση με την ποσότητα του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται ανά γραμμάριο από το μίγμα ζεόλιθου-μπεντονίτη 3:1 ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ ζεόλιθου-μπεντονίτη 3:1).

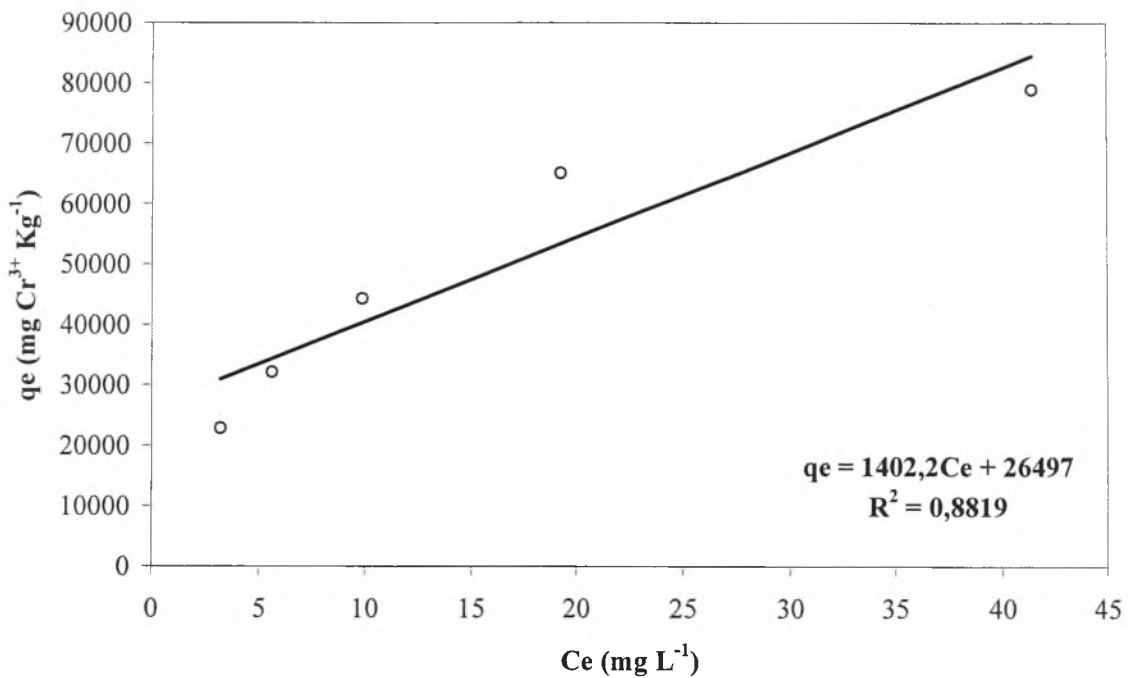
Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Langmuir, Freundlich και Temkin (Διαγράμματα 7. 3. ιγ., 7. 3. ιδ., 7. 3. ιε.) προκύπτει ότι τα πειραματικά δεδομένα φαίνεται να έχουν πολύ καλή προσαρμογή στη Freundlich ($R^2 = 0,935$) και στην Temkin ($R^2 = 0,935$) και καλή στη Langmuir ($R^2 = 0,712$).

7. 4. Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης ιόντων τρισθενούς χρωμίου από τον γκαιτίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin



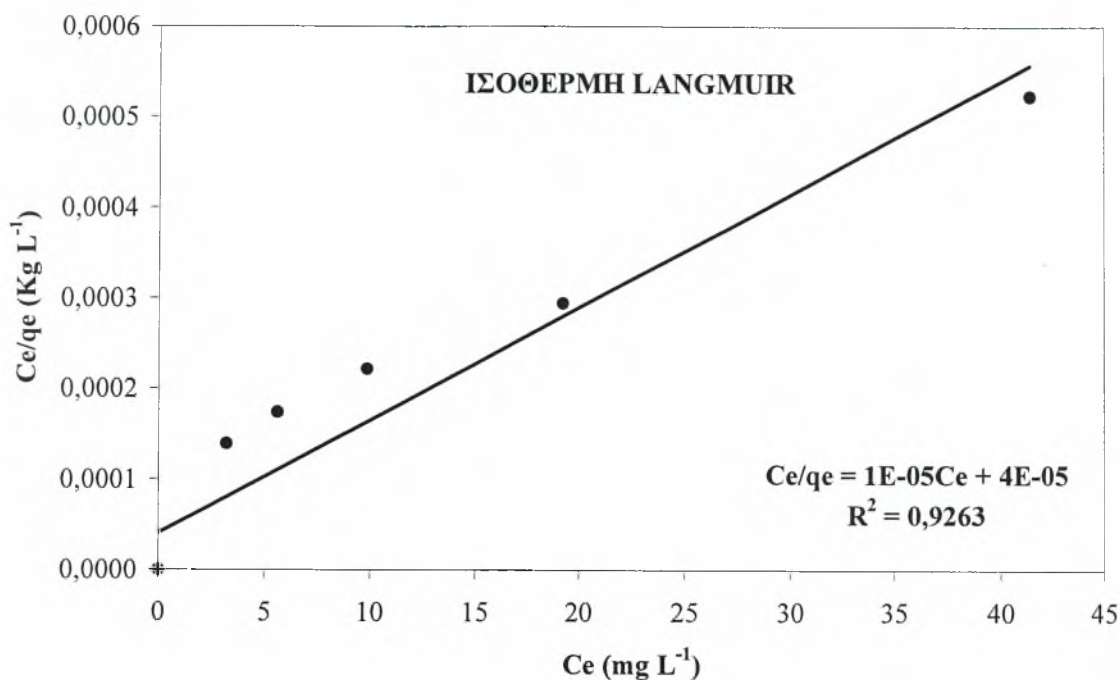
Διάγραμμα 7. 4. α.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από τον γκαιτίτη ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ γκαιτίτη) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

Από το διάγραμμα (7. 4. α.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωσή τους στο διάλυμα, προκύπτει ότι όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από τον γκαιτίτη. Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 0,9946$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 402,67C_o + 2146,6$.

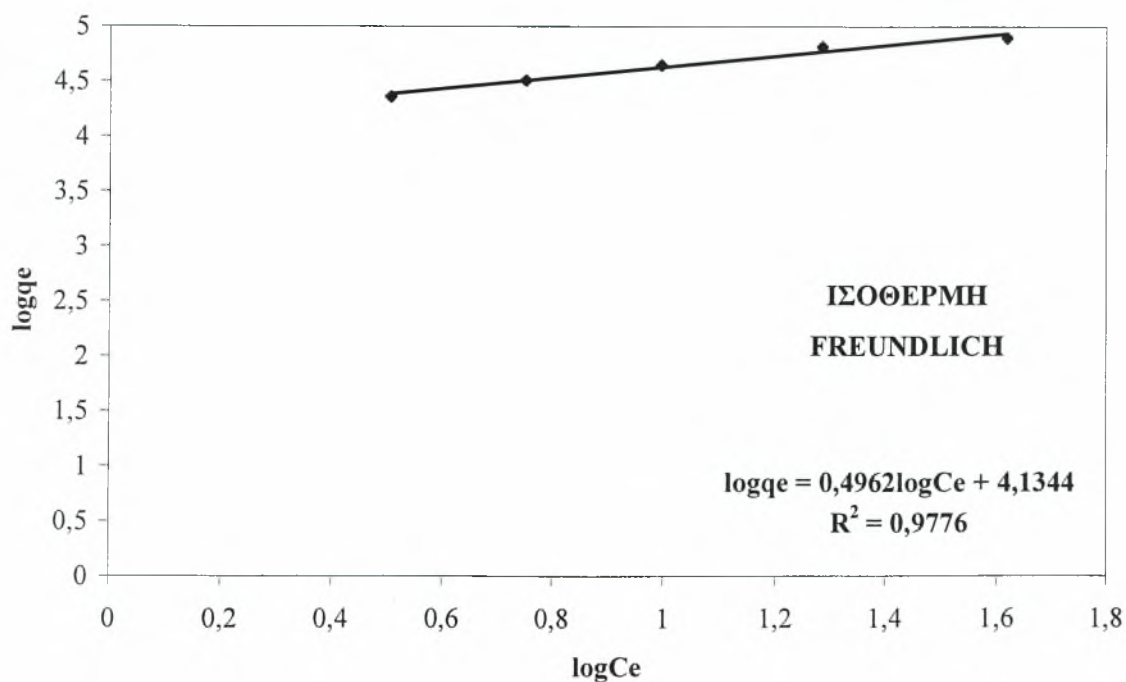


Διάγραμμα 7. 4. β.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από τον γκαιτίτη ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ γκαιτίτη) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

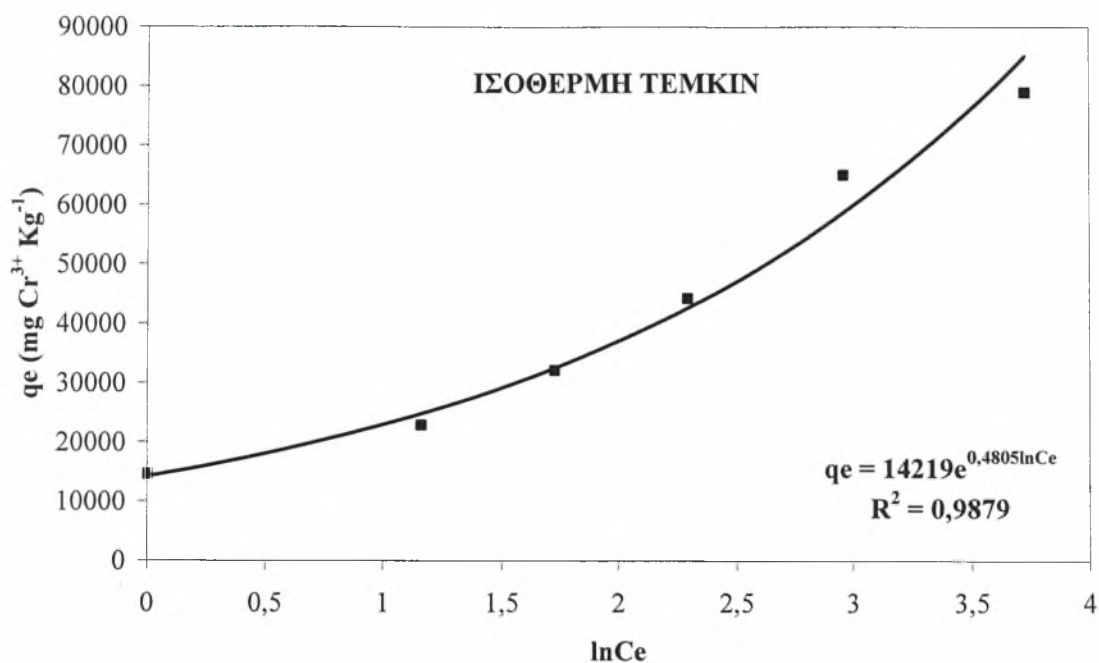
Από το διάγραμμα (7. 4. β.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από τον γκαιτίτη σε συνάρτηση με τη συγκέντρωσή τους στην ισορροπία, προκύπτει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση στην ισορροπία, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από τον γκαιτίτη. Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 0,8819$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 1402,2C_e + 26497$.



Διάγραμμα 7. 4. γ.: Η συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία προς την ποσότητα προσροφημένου τρισθενούς χρωμίου από τον γκαιτίτη ($Kg L^{-1}$) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία ($mg Cr^{3+} L^{-1}$).



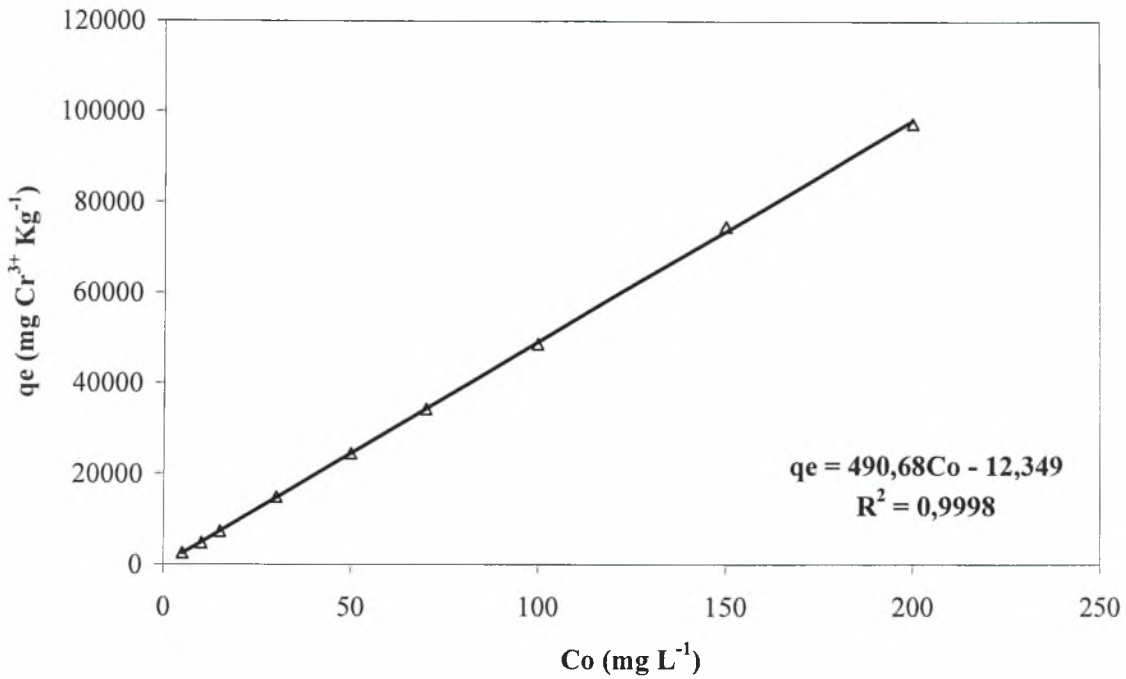
Διάγραμμα 3. 4. δ.: Ο λογάριθμος της ποσότητας του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται από κάθε γραμμάριο γκαιτίτη σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης στην ισορροπία.



Διάγραμμα 7. 4. ε.: Ο φυσικός λογάριθμος της συγκέντρωσης του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία σε συνάρτηση με την ποσότητα του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται ανά γραμμάριο από τον γκαιτίτη ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ γκαιτίτη).

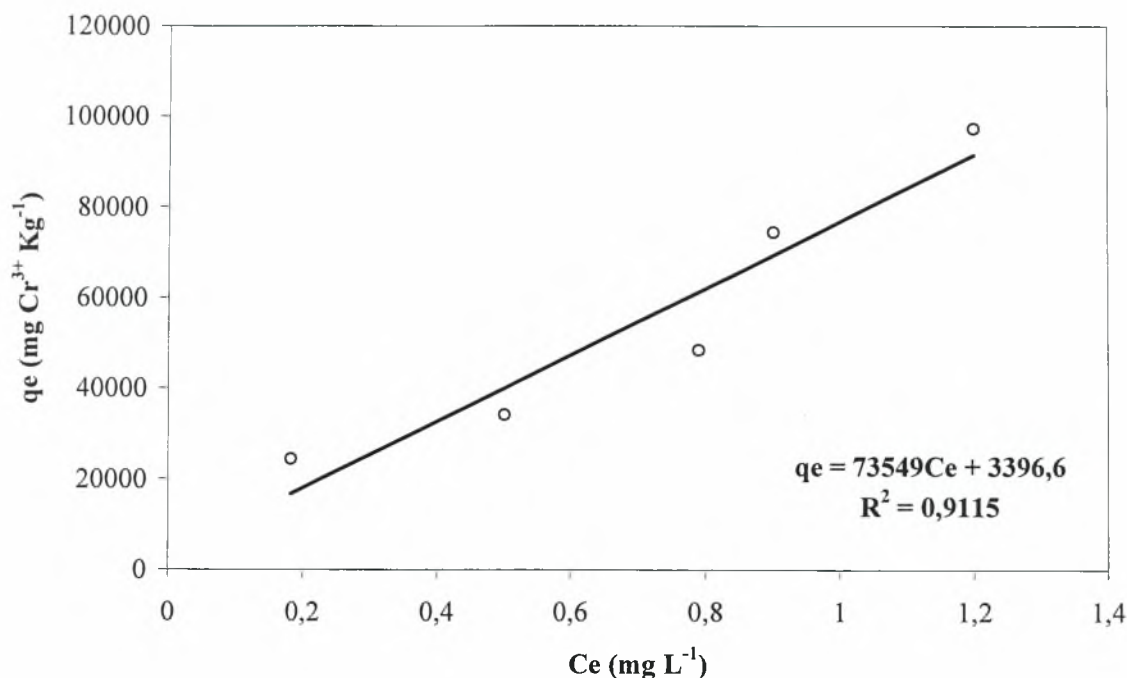
Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης του τρισθενούς χρωμίου από τον γκαιτίτη στα μοντέλα Langmuir, Freundlich και Temkin (Διαγράμματα 7. 4. γ., 7. 4. δ., 7. 4. ε.) προκύπτει ότι τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζουν πολύ καλή προσαρμογή στην Temkin ($R^2 = 0,9879$) και στη Freundlich ($R^2 = 0,9776$), αρκετά καλή στη Langmuir ($R^2 = 0,9263$).

7. 5. Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης ιόντων τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα I (ζεόλιθος-γκαιτίτης κίτρινος) στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin



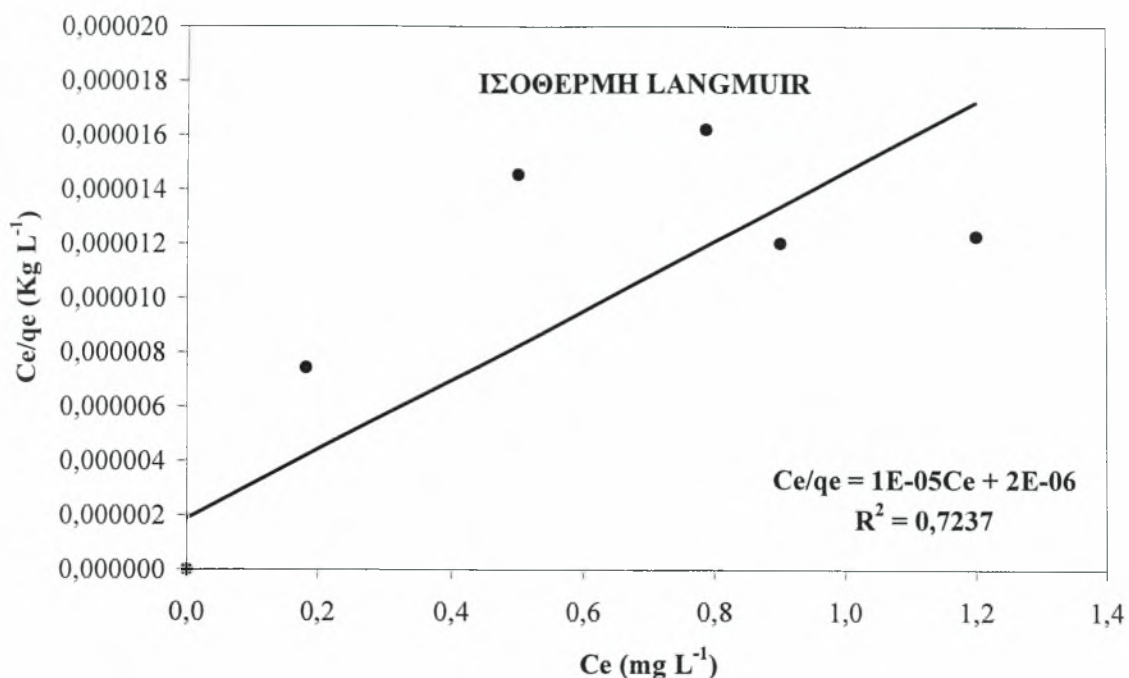
Διάγραμμα 7. 5. α.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα I ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ ζεόλιθου-γκαιτίτη κίτρινου) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

Από το διάγραμμα (7. 5. α.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα I σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωσή τους στο διάλυμα, προκύπτει ότι όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα ζεόλιθου-γκαιτίτη κίτρινου. Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 0,9998$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 490,68C_0 - 12,349$.

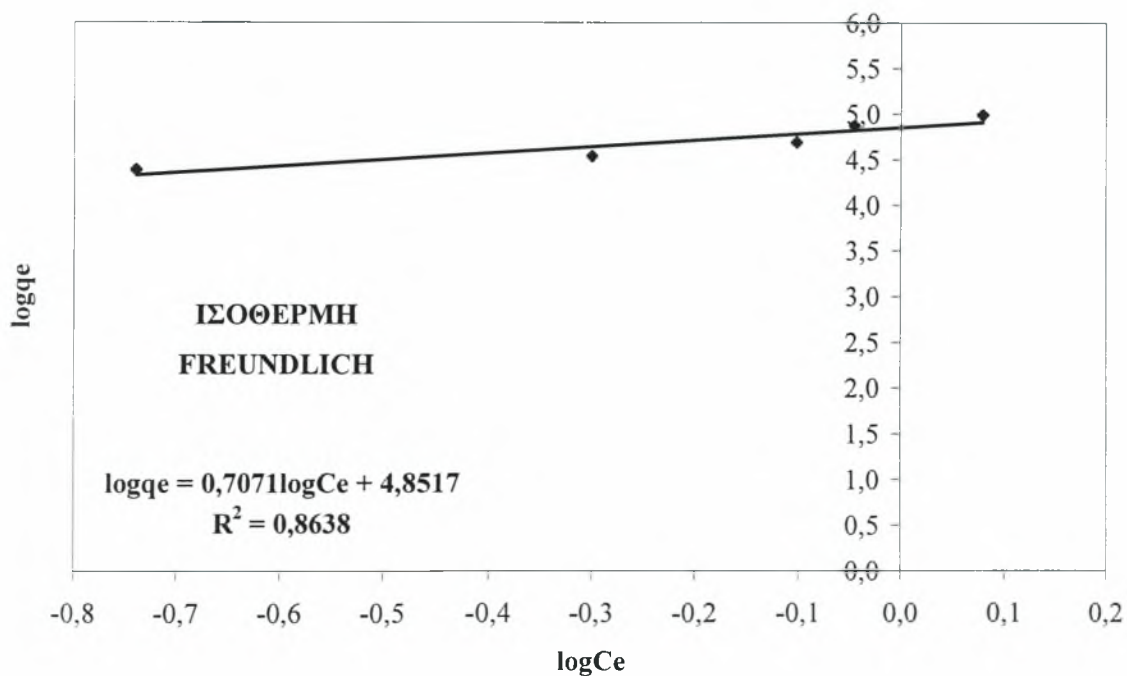


Διάγραμμα 7. 5. β.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα I (mg Cr³⁺ Kg⁻¹ ζεόλιθου-γκαιίτη κίτρινου) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία (mg Cr³⁺ L⁻¹).

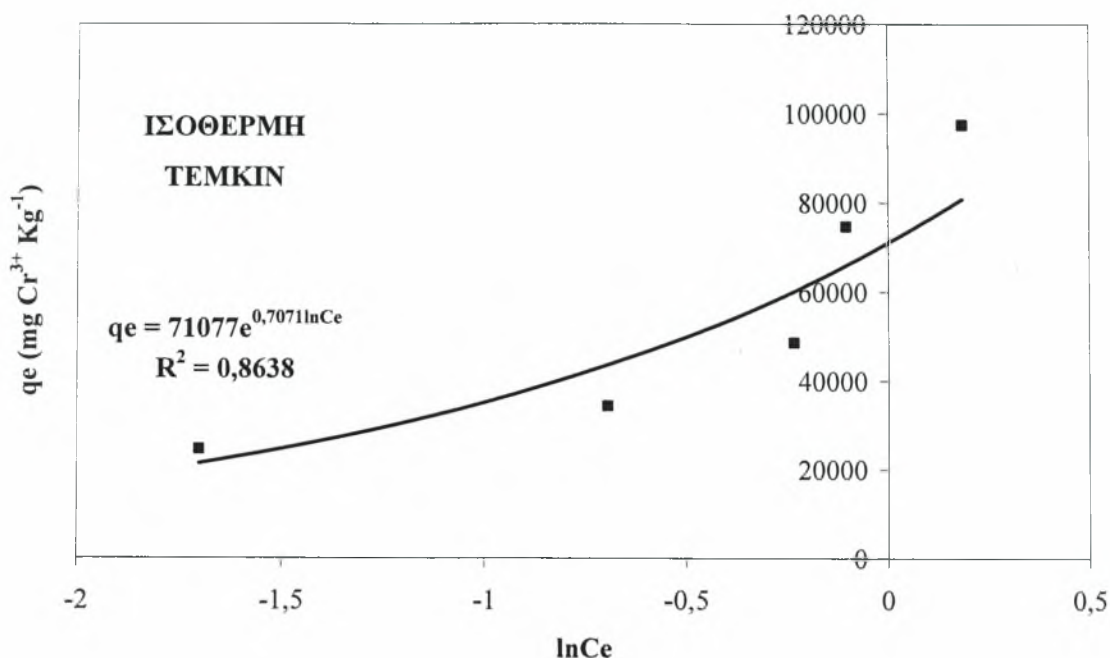
Από το διάγραμμα (7. 5. β.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα I σε συνάρτηση με τη συγκέντρωσή τους στην ισορροπία, προκύπτει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση στην ισορροπία, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα ζεόλιθου-γκαιίτη κίτρινου. Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 0,9115$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 73549C_e + 3396,6$.



Διάγραμμα 7. 5. γ.: Η συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία προς την ποσότητα προσροφημένου τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα I (Kg L⁻¹) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία (mg Cr³⁺ L⁻¹).



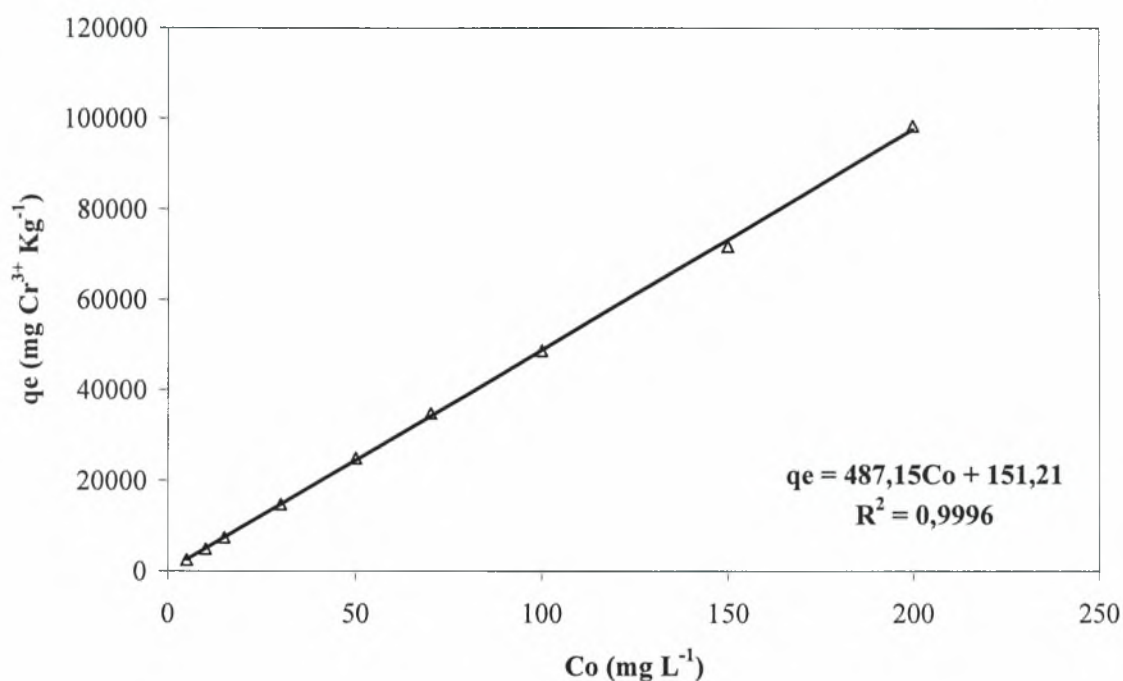
Διάγραμμα 7. 5. δ.: Ο λογάριθμος της ποσότητας του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται από κάθε γραμμάριο του συστήματος I σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης στην ισορροπία.



Διάγραμμα 7. 5. ε.: Ο φυσικός λογάριθμος της συγκέντρωσης του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία σε συνάρτηση με την ποσότητα του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται ανά γραμμάριο από το σύστημα Ι (mg Cr³⁺ Kg⁻¹ ζεόλιθου-γκαιίτη κίτρινου).

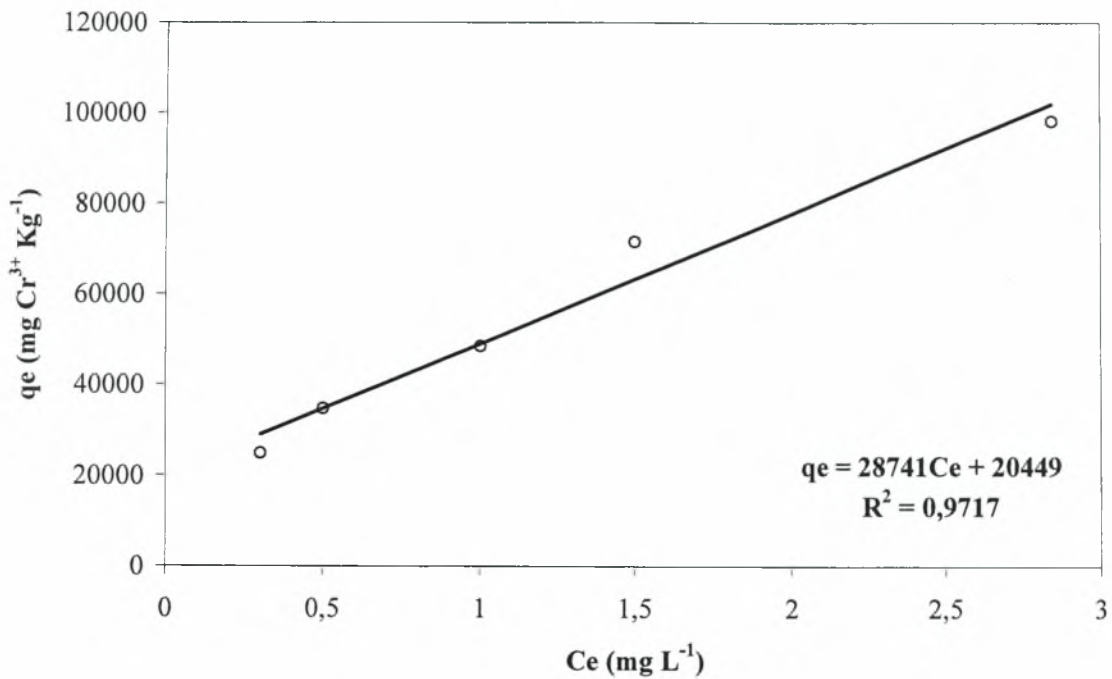
Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Langmuir, Freundlich και Temkin (Διαγράμματα 7. 5. γ., 7. 5. δ., 7. 5. ε.) προκύπτει ότι τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζουν αρκετά καλή προσαρμογή στη Freundlich ($R^2 = 0,8638$) και στην Temkin ($R^2 = 0,8638$) και καλή στη Langmuir ($R^2 = 0,7237$).

7. 6. Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης ιόντων τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα II (ζεόλιθος-γκαιιτίτη κόκκινος) στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin



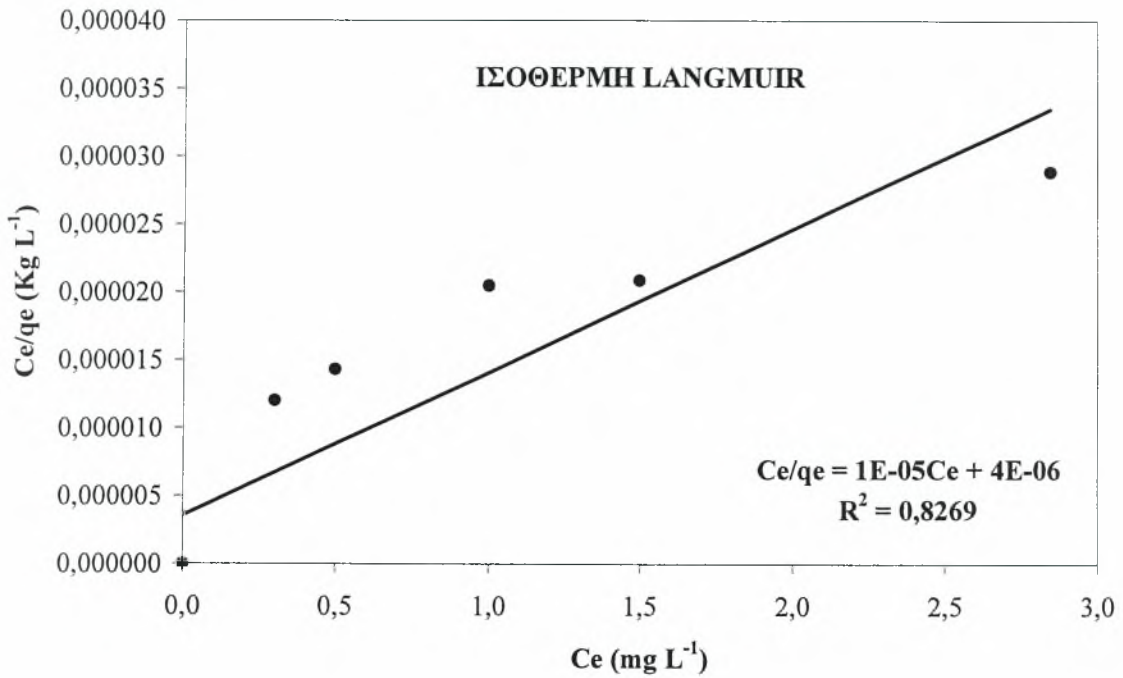
Διάγραμμα 7. 6. α.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα II ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ ζεόλιθου-γκαιιτίτη κόκκινου) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

Από το διάγραμμα (7. 6. α.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα II σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωσή τους στο διάλυμα, προκύπτει ότι όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα ζεόλιθου-γκαιιτίτη κόκκινου. Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 0,9996$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 487,15C_o + 151,21$.

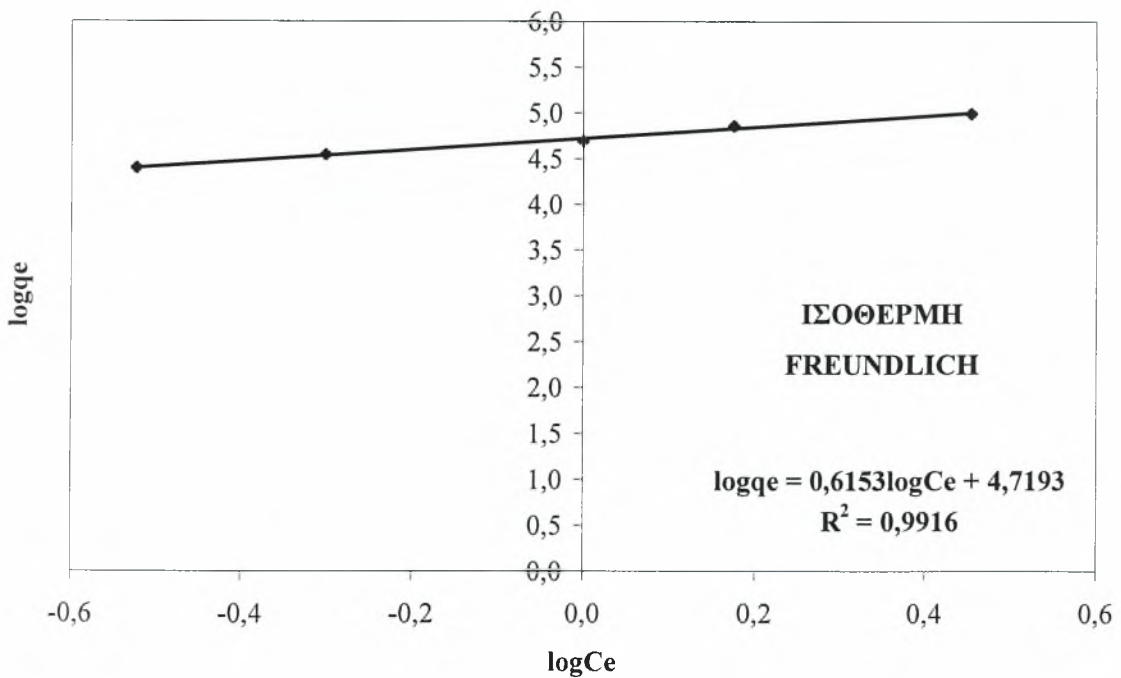


Διάγραμμα 7. 6. β.: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα II ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ ζεόλιθου-γκαιίτη κόκκινου) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

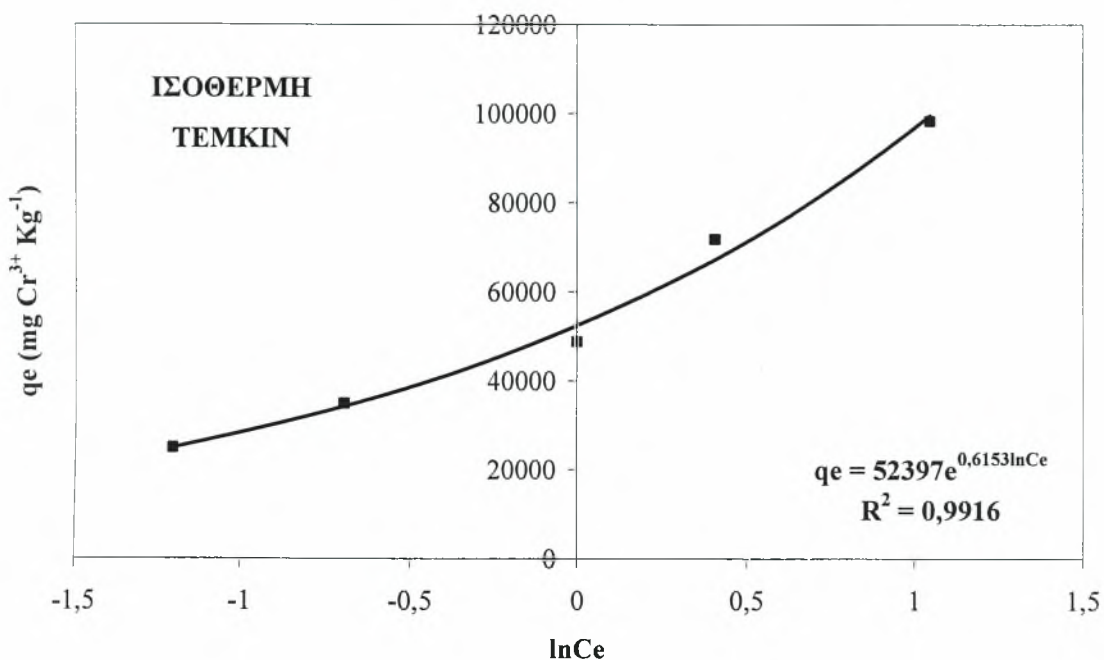
Από το διάγραμμα (7. 6. β.) το οποίο παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα II σε συνάρτηση με τη συγκέντρωσή τους στην ισορροπία, προκύπτει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση στην ισορροπία, τόσο αυξάνει και η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα ζεόλιθου-γκαιίτη κόκκινου. Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική με συντελεστή γραμμικότητας $R^2 = 0,9717$ και δίδεται από την εξίσωση $q_e = 28741C_e + 20449$.



Διάγραμμα 7. 6. γ.: Η συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία προς την ποσότητα προσροφημένου τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα Π (Kg L⁻¹) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία (mg Cr³⁺ L⁻¹).



Διάγραμμα 7. 6. δ.: Ο λογάριθμος της ποσότητας του τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται από κάθε γραμμάριο του συστήματος Π σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης στην ισορροπία.



Διάγραμμα 7. 6. ε.: Ο φυσικός λογάριθμος της συγκέντρωσης του τρισθενούς χρωμίου στην ισορροπία σε συνάρτηση με την ποσότητα των ιόντων τρισθενούς χρωμίου που προσροφάται ανά γραμμάριο από το σύστημα II ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$ ζεόλιθου-γκαιίτη κόκκινου).

Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Langmuir, Freundlich και Temkin (Διαγράμματα 7. 6. γ., 7. 6. δ., 7. 6. ε.) προκύπτει ότι τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζουν πολύ καλή προσαρμογή στη Freundlich ($R^2 = 0,9916$) και στην Temkin ($R^2 = 0,9916$) και αρκετά καλή στη Langmuir ($R^2 = 0,8269$).

Πίνακας 7. α. Μέγιστη προσρόφηση X_{max} , σταθερά k και συντελεστής γραμμικής συσχέτισης της ισόθερμης Langmuir.

- Langmuir -

	X_{max} (mg Kg ⁻¹)	k	R^2
Zeolite	12500	0,4	0,9632
Bentonite	11111,11	0,15	0,3823
Geothite	100000	0,25	0,9263
Z-B (3:1)	33333,33	0,15	0,712
Z-B (1:1)	16666,67	8,57	0,6208
Z-B (1:3)	33333,33	0,018	0,8477
Z-G (R)	100000	2,5	0,8269
Z-G (Y)	100000	5	0,7237

Πίνακας 7. β. Σταθερές α (σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα Y) και β (κλίση της ευθείας Y) και συντελεστής γραμμικής συσχέτισης της ισόθερμης Freundlich.

- Freundlich -

	α	β	R^2
Zeolite	3,5194	0,3124	0,9695
Bentonite	4,1352	0,9427	0,9972
Geothite	4,1344	0,4962	0,9776
Z-B (3:1)	3,5904	0,7749	0,935
Z-B (1:1)	4,3777	0,933	0,9551
Z-B (1:3)	4,4912	0,9965	0,9839
Z-G (R)	4,7193	0,6153	0,9916
Z-G (Y)	4,8517	0,7071	0,8638

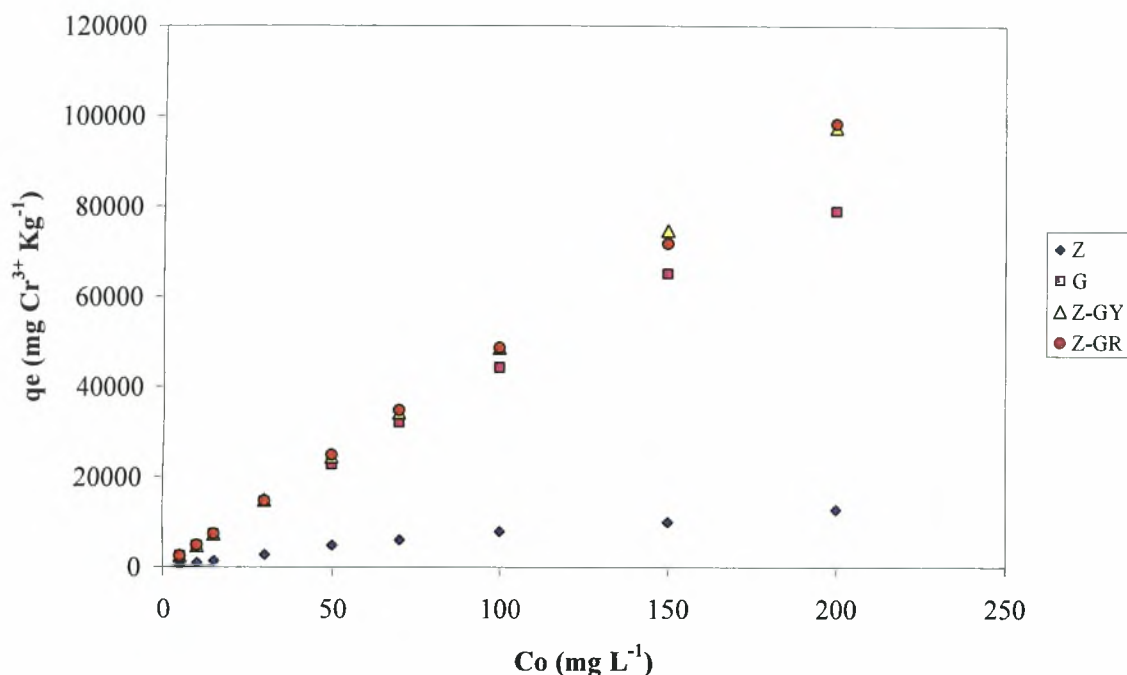
Πίνακας 7. γ. Συντελεστής γραμμικής συσχέτισης της ισόθερμης Temkin.

– Temkin –

	R^2
Zeolite	0,927
Bentonite	0,9972
Geothite	0,9879
Z-B (3:1)	0,935
Z-B (1:1)	0,9856
Z-B (1:3)	0,9832
Z-G (R)	0,9916
Z-G (Y)	0,8638

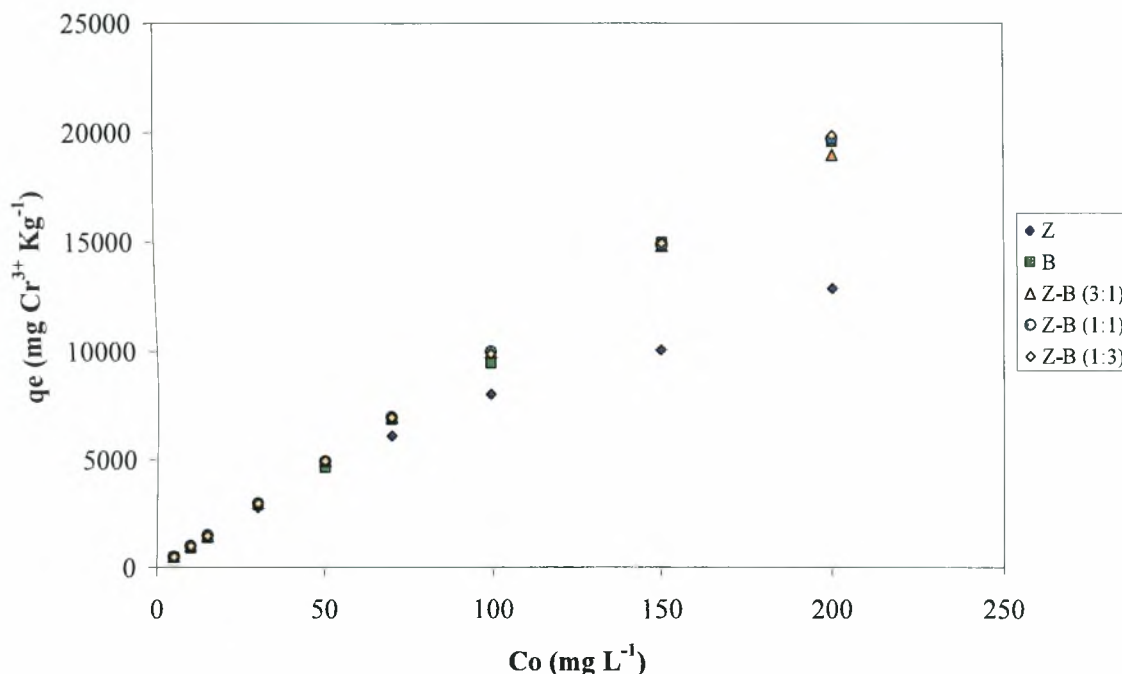
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

– ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ –



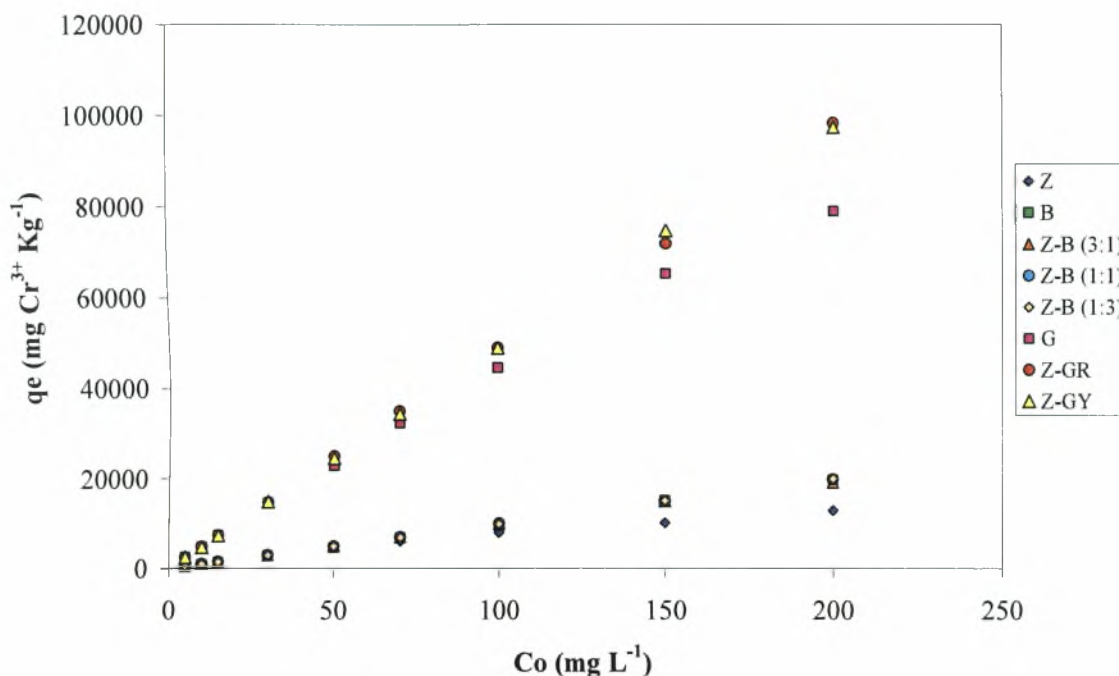
Διάγραμμα 8. 1.: Η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη, το σύστημα I (ζεόλιθος-γκαϊτίτης κόκκινος) και το σύστημα II (ζεόλιθος-γκαϊτίτης κίτρινος), ($\text{mg Cr}^{3+} \text{Kg}^{-1}$) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα ($\text{mg Cr}^{3+} \text{L}^{-1}$).

Το διάγραμμα (8. 1.) παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον γκαϊτίτη, το σύστημα I (ζεόλιθος-γκαϊτίτης κόκκινος) και το σύστημα II (ζεόλιθος-γκαϊτίτης κίτρινος) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα I (Z-GR) είναι μεγαλύτερη από τα υπόλοιπα συστήματα. Ωστόσο, με ελάχιστη διαφορά ακολουθεί η προσρόφηση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα II (Z-GY) και η προσρόφηση από τον γκαϊτίτη (G), ενώ, με μεγάλη διαφορά ακολουθεί η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου από τον ζεόλιθο (Z).



Διάγραμμα 8. 2.: Η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μίγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1 και 3:1 ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$) συναρτήσεως της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

Το διάγραμμα (8. 2.) παριστάνει την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τα μίγματα ζεόλιθου-μπεντονίτη (0,25g-0,75g), ζεόλιθου-μπεντονίτη (0,5g-0,5g) και ζεόλιθου-μπεντονίτη (0,75g-0,25g) συναρτήσεως της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου παρατηρείται από το σύστημα ζεόλιθου-μπεντονίτη (1:3). Ακολουθεί με μεγάλη διαφορά η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα ζεόλιθου-μπεντονίτη (1:1), το σύστημα ζεόλιθου-μπεντονίτη (3:1), τον μπεντονίτη και από τον ζεόλιθο αντίστοιχα.



Διάγραμμα 8. 3.: Η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη, τον γκαιτίτη, τα συστήματα ζεόλιθου-μπεντονίτη σε αναλογίες 1:3, 1:1, 3:1, το σύστημα I (ζεόλιθος-γκαιτίτης κόκκινος) και το σύστημα II (ζεόλιθος-γκαιτίτης κίτρινος) ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ Kg}^{-1}$) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα ($\text{mg Cr}^{3+} \text{ L}^{-1}$).

Το διάγραμμα (8. 3.) παριστάνει συγκριτικά την προσρόφηση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου από το ζεόλιθο, τον μπεντονίτη, τον γκαιτίτη, τα συστήματα ζεόλιθου-μπεντονίτη (0,25g-0,75g), ζεόλιθου-μπεντονίτη (0,5g-0,5g) και ζεόλιθου-μπεντονίτη (0,75g-0,25g), ζεόλιθου-γκαιτίτη κόκκινου και ζεόλιθου-γκαιτίτη κίτρινου συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα.

Όπως παρουσιάζεται στο παραπάνω διάγραμμα, η μεγαλύτερη προσρόφηση ιόντων τρισθενούς χρωμίου παρατηρείται από το σύστημα I (ζεόλιθος-γκαιτίτης κόκκινος), ακολουθεί με μικρή διαφορά η προσρόφηση από το σύστημα II (ζεόλιθος-γκαιτίτης κίτρινος), ενώ με μικρή διαφορά ακολουθούν οι προσροφήσεις από τον γκαιτίτη και το σύστημα ζεόλιθο-μπεντονίτη (1:3).

Στα ίδια περίπου επίπεδα, αλλά με μεγάλη διαφορά από τις τέσσερις προηγούμενες, κυμαίνεται η προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου από το σύστημα ζεόλιθο-μπεντονίτη (1:1). Ακολουθούν οι προσροφήσεις από το σύστημα ζεόλιθο-μπεντονίτη (3:1) και τον μπεντονίτη που επίσης κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με

μικρές όμως αποκλίσεις. Τελευταία, εμφανίζεται η προσρόφηση από το ζεόλιθο δίχως όμως να διαφέρει πολύ από τις δύο τελευταίες.

Συμπερασματικά, βάσει των αποτελεσμάτων, σε περίπτωση που τίθεται πρόβλημα βελτίωσης υδάτων επιβαρυνμένων με υψηλές συγκεντρώσεις τρισθενούς χρωμίου, προτείνεται η χρήση φίλτρων από τα συστήματα ζεόλιθο-γκαιτίτη κίτρινο και ζεόλιθο-γκαιτίτη κόκκινο με προτίμηση το πρώτο λόγω μικρότερου κόστους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

– ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ –

Ξενογλώσση

- Adriano, D. C. 1986.** Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag. New York. Chapter 12.
- Adriano, D. C. 1986.** Trace Elements in Terrestrial Environments. Springer-Verlag. New York, Berlin, Tokyo.
- Adriano, D. C. 2001.** Trace Elements in Terrestrial Environments: Biochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd edition. Springer-Verlag. New York.
- Alloway, B. J. 1995.** Soil processes and the behavior of heavy metals. In Heavy Metals in Soils. 2nd edition. B. J. Alloway. Eds. Blackie Academic and Professional. London. England. pp. 11-38.
- Alloway, B. J. 1995.** Heavy Metals in Soils. 2nd edition. Blackie Academic and Professional. London-Glasgow-Weinhein-New York-Tokyo-Melbourne.
- Alloway, B. J. 1995.** Soil processes and the behaviour of metals. In: Alloway, B. J. (Ed.), Heavy Metals in Soils. Blackie Academic & Professional. London. pp. 11-37.
- Alvarez-Ayuso, E. and A. Garcia-Sanchez. 2003.** Removal of heavy metals from wastewaters by natural and Naexchanged bentonites. Clays and Clay Minerals, 51(5): 475-480.
- Anderson, R. A. 1981.** Sci. Total Environ. 17: 13-29.
- Barros, M., E. A. Silva, P. A. Arroyo, C. R. G. Tavares, R. M. Schneider, M. Suszek, J. C. Baxter, M. Aguilar and K. Brown. 1983.** J. Environ. Qual. 12: 311-316.
- Beckett, P. H. T. 1989.** The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge – treated soils. Adv. In Soil Sci. 10: 147-76.
- Bowen, H. J. M. 1979.** Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press. London.
- Breeze, V. G. J. 1973.** Appl. Ecol. 10. pp 513.
- Cannon, H. L. and H. C. Hopps. 1970.** Geol. Soc. Am. Spec. 140. Boulder, Col.
- Cannon, H. L. 1978.** Geochem. Environ. 3: 17-31.

- Cary, E. E. 1982.** Biological and Environmental Aspects of Chromium, ed. Langard, S. Elsevier, Amsterdam. pp 49-64.
- Cary, E. E., W. H. Allaway, and O. E. Olsen. 1977.** J. Agric. Food Chem. 25: 300-304.
- Cary, E. E., W. H. Allaway, and O. E. Olsen. 1977.** J. Agric. Food Chem. 25: 305-309.
- Chakir A., J. Bessiere, K. E. Kacemi and B. Marouf. 2002.** A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. Journal of Hazardous Materials, B95: 29-46.
- Chang, A. C., T. C. Granato and A. L. Page. 1992.** J. Environ. Qual. 2: 521-536.
- Chao, T. T. and P. K. Theobald. 1972.** The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. U.S. Geol. Surv., Denver, Colo., United States.
- Christensen, T. H. 1984.** Determination of low concentrations of Zn, Cu and Cd. Water, Air and Soil Pollution. 21: 105-114.
- Commission of the European Communities. 1986.** Council directive on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. Official Journal of the European Communities No. L 181, Annex 1 A, p. 10.
- De Kimple, C. R. and J. F. Morel. 2000.** Urban soil management: a growing concern. Soil Sci. 165: 31-40.
- Dou, Z., C. F. Ramberg, J. D. Toth, Y. Wang, A. N. Sharpley, S. E. Boyd, C. R. Chen, D. Williams and Z. H. Xu. 2009.** Phosphorus speciation and sorption-desorption characteristics in heavily manured soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 73: 93-101.
- Dyer, A. 1984.** Uses of natural zeolites. Chemistry and Industry, 7: 241- 245.
- Fuller, W. H. 1977.** Movement of selected metals, asbestos, and Cyanide in Soil: Applications to Waste Disposal Problems.
- Gambrell, R. P. and W. H. Patrick Jr. 1978.** Chemical and microbiological properties of anaerobic soils and sediments. In: D.D. Hook, and R.M.M. Crawford eds., Plant life in anaerobic environments. Ann. Arbor., Michigan, pp. 375-423.
- Gasparatos, D., C. Haidouti, F. Adrinopoulos and O. Areta. 2005.** Chemical speciation and bioavailability of Cu, Zn and Pb in soils from the Nation Garden of Athens, Greece. pp. 438-444. In T. D. Lekkas (Ed.) Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece.
- Gottardi, G. 1985.** Natural zeolites. Minerals and Rocks, 18.

- Guo Z., G. Zhang, J. Fang and X. Dou. 2005.** Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. *Journal of Cleaner Production*, In Press.
- Guthrie, B. E. 1982.** *Biological and Environmental Aspects of Chromium*, ed. Langard, S. Elsevier. Amsterdam. Chapter 6.
- Davis, R. D., C. H. Carlton-Smith, J. H. Stark, and J. A. Cambell. 1988.** *Environ. Pollut.* 49: 99-115.
- Haghiri, F. 1973.** Cadmium uptake by plants. *J. Environ. Qual.*, 2, pp. 93-96.
- Hutchinson, T. C. 1981.** In *Effect of Heavy Metal Pollution on Plants*. I ed. N.W. Lepp. Applied Science Publishers, London. Chapter 6.
- Inter-Departmental Committee on the Redevelopment of Contaminated Land. 1987.** *Guidance on the Assessment and Redevelopment of Contaminated Land*. 59/83, 2nd edition. Department of the Environment, London.
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 1992.** *Trace Elements in Soils and Plants* 2nd edition, CRC Press, Boca Ration.
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 2001.** *Trace Elements in Soils and Plants* 3rd edition, CRC Press, New York. p. 413.
- Khan, S. A., R. Rehman and M. A. Khan. 1995.** Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Management*, 15(4), 271-282.
- Kirkham, M. B. 1977.** Organic matter and heavy metal uptake. *Compost Sci., Journal* Volume 18: 1, United States.
- Klein, D. H. and P. Russel. 1973.** *Environ. Sci. Technol.* 1. pp 357.
- Korte, W. E., J. Skope, W. H. Fuller, E. E. Niebla and B. A. Alesii. 1976.** *Soil Science*.
- Krejpcio, Z. 2001.** Essentiality of chromium for human nutrition and health. *Polish J. of Environ. Studies*, 10 (6): 399-404.
- Kuzvart, M. 1984.** *Industrial Minerals and Rocks. Developments in Economic Geology*. Elsevier. Amsterdam. p. 454.
- Lindsay, W. L. 1979.** *Chemical Equilibria in Soils*. Wiley, New York.
- Loizidou M., K. J. Haralambous, D. Loukatos and D. Dimitrakopoulos. 1992.** *J. Environ. Sci. Health*, A27 (7), 1759-1769.
- Lu, Y., Z. Gong, G. Zhang and W. Burghardt. 2003.** Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China. *Geoderma* 115: 101-111.

- Lyva-Ramos, R., L. Fuentes-Rubio, R. M. Guerrero-Coronado and J. Mendoza-Barron. 1995.** *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62, 64-67.
- Madrid, L., E. Diaz-Barrrientos and F. Madrid. 2002.** Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville. *Chemosphere* 49: 1301-1308.
- Manta, D. S., M. Angelone, A. Bellanca, R. Neri and M. Sprovieri. 2002.** Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Sci. Total Environ.* 300: 229-243.
- McGrath, S. P. 1987.** In: *Pollutant Transport and Fate in Ecosystems*. Special Publication No. 6 of the British Ecology Society. Blackwell Scientific. Oxford. pp 301-317.
- Mench, M., J. Vangronsveld, V. L. Didier and H. Clijsters. 1994.** Evaluation of Metal Mobility, Plant Availability and Immobilization by Chemical Agents in a Limed-Silty Soil. *Environmental Pollution*. 86: 279-286.
- Mench, M. J., V. L. Didier, M. Loffler, A. Gomez, and P. Manson. 1994.** A Mimicked In-Situ Remediation Study of Metal-Contaminated Soils with Emphasis on Cadmium and Lead. *J. Envir. Qual.* 23: 58-63.
- Mertz, W. and K. Schwarz. 1995.** *Arch. Biochem. Biophys.* 58: 504-508.
- Morozova A. A. 1995.** *Russian J. Appl. Chem.*, 68, 673-676.
- Mortvedt, J. J. and P. M. Giordano. 1975.** *J. Environ. Qual.* 4: 170-174.
- National Reasearch Council. 1974.** Committee on Biological Effects of Atmospheric Pollutants, Chromium. National Academy of Science, Washington D. C.
- National Research Council of Canada. 1976.** Effects of Chromium in the Canadian Environment. NRCC/ CNRC. Ottawa.
- Nieboer E. and A. A. Jusys. 1988.** Chromium in the natural and human environments. New York, Wiley, 25.
- Nriagu, J. O. 1979.** In *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*. Ed. Nriagu, J. O. Elsevier. Amsterdam. Chapter 2.
- Nriagu, J. O. and J. M. Pacyna. 1988.** *Nature Land.* 333: 134-139.
- Nriagu, J. O., J. M. Pacyna, J. B. Milford and C. L. Davidson. 1988.** In: *Chromium in the Natural and Human Environmental*, eds. Nriagu, J. O. and Nieboer, E. John Wiley, New York. Chapter 5.
- Papastergios, G., A. Filippiadis, J. L. Fernandez-Turiel, D. Gimeno and C. Sikalidis. 2010a.** Surface soil geochemistry for environmental assessment in Kavala area, northern Greece. *Water Air Soil Poll.* doi: 10.1007/s11270-010-0522-x.

- Papastergios, G., A. Filippiadis, J. L. Fernandez-Turiel, D. Gimeno and C. Sikalidis. 2010b.** Distribution of potentially toxic elements in sediments of an industrialized coastal zone of the northern Aegean Sea. *Environ. Forensics*. 11: 282-292.
- Papp, J. F. 1988.** In US Bureau of Mines Minerals Yearbook 1986. Metals and Minerals. US Dept of Interior, Washington. DC 1: pp 225-244.
- Petrotou, A. K. Skordas, G. Papastergios and A. Filippiadis. 2010.** Concentrations and bioavailability of potentially toxic elements in soils of an industrialized area of northwestern Greece. *Fresen. Environ. Bull.* 19: in press.
- Phipps, D. A. 1981.** In Effects of Heavy Metal Pollution on Plants, ed. Lepp, N.W. Applied Science Publishers, London, 1-54.
- Santos, A., J. L. Santos, I. Aparicio and E. Alonso. 2010.** Fractionation and Distribution of Metals in Guadiamar River Sediments (SW Spain). *Water Air Soil Poll.* 207: 103-113.
- Shin, E. W., J. S. Han, M. Jan, S-H. Min, J. K. Park and R. M. Rowell. 2004.** Phosphate adsorption on aluminium-impregnated mesoporous silicates: Surface structure and behaviour of absorbents. *Environ. Sci. Technol.* 38: 912-917.
- Singh, D. B., D. C. Rupainwar and G. Prasad. 1992.** Studies on the removal of Cr (VI) from wastewater by feldspar. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 53, 127-131.
- Skordas, K. and A. Kelepertsis. 2005.** Soil contamination by toxic metals in the cultivated region of Agia, Thessaly, Greece. Identification of sources of contamination. *Environ. Geol.* 48: 615-624.
- Skordas, K., D. Pateras, G. Papastergios, A. Lolas and A. Filippiadis. 2010.** Spatial distribution and concentrations of Fe, Mg, Co, Cr and Ni in surface soils of central Greece as affected by parent rocks. *Geochemistry, Mineralogy, Petrology*: in press.
- Song, Z., C. J. Williams and R. G. J. Edyvean. 2000.** Sedimentation of tannery wastewater. *Wat. Res.*, 34 (7), 2171-2176.
- Stern, R. M. 1982.** In Biological and Environmental Aspects of Chromium, ed. Langard, S. Elsevier, Amsterdam. Chapter 2.
- Stevenson, F. J. 1982.** Humus chemistry: Genesis, Composition, reactions. Wiley – Interscience, New York.
- Ure, A. M. and M. L. Berrow. 1982.** In Environmental Chemistry. 2. Royal Society of Chemistry, London. Chapter 3.

- Valsami-Jones, E. 2001.** Mineralogical controls on phosphorus recovery from wastewaters. *Mineralogical Magazine*. 65: 611-620.
- WHO, International Agency for Research on Cancer. 1997.** Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. vol. 49: chromium, nickel and welding.
- Williams, J. H. 1988.** Chromium in Sewage Sludge Applied to Agricultural Land. Commission of the European Communities, Brussels.

Ελληνική

- Ζαλίδης, Γ. 2007.** Σημειώσεις του μαθήματος Ρύπανση και Υποβάθμιση Εδαφών. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.
- Κοσιάρης, Γ. 1991.** Τα ορυκτά των φυσικών ζεόλιθων και προστασία του περιβάλλοντος. Ξάνθη Ι.Γ.Μ.Ε. p. 5.
- Λουκίδου, Μ. 2003.** Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από αραιά διαλύματα με την εφαρμογή της βιορρόφησης. Διδακτορική διατριβή: Τμήμα Χημείας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Μήτσιος, Ι. Κ. 2004.** Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα.
- Παναγιωτόπουλος, Κ. Π. 2008.** Εδαφολογία. Εκδόσεις Γαρταγάνη. Θεσσαλονίκη.

Διαδικτυακές αναφορές

- ¹ Ecosystems Database Observatory. 2007. Ανθρωπογενείς πηγές μετάλλων.
http://www.ecodonet.gr/metals_heavy_sources3_greek.php
- ² Ecosystems Database Observatory. 2007. Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων.
http://www.ecodonet.gr/metals_heavy_toxicity_greek.php
- ³ Foregs Geochemical Atlas of Europe. Statistical data of analytical results.
<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/article.php?id=15>
- ⁴ Κουλούρης, Γ. Εργοερευνητική Μ. Κ. Ο. 2008. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.
<http://www.ergoerevnitiki.gr/chromium%20health.htm>
- ⁵ Εργοερευνητική Μ. Κ. Ο. 2008. Χρώμιο.
<http://www.ergoerevnitiki.gr/chromio.htm>

⁶ Foodinfo.net. Chromium.

<http://www.foodinfo.net/gr/metal/chromium.htm>

⁷ Mineralogy Database. Goethite.

<http://www.mindat.org/min-1719.html>

⁸ Γαλαδάς, Α. 2009. Μήλος: Όμορφο νησί από каоλίνη, περλίτη, μπεντονίτη. ΤΟ ΒΗΜΑ science.

[http://www.tovima.gr/default.asp? pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009](http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009)

⁹ Μεταλλευτικό Μουσείο Μήλου. 2005. Μπεντονίτης.

<http://www.isocon.gr/uplds/File/betonitis.pdf>



~ ~ ~



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000110358