

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΟΡΙΟ, ΣΙΔΗΡΟΣ, ΑΡΣΕΝΙΚΟ ΚΑΙ ΜΑΓΓΑΝΙΟ ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ

ΚΥΡΙΑΚΟΥ ΧΑΡΙΖΑΝΗΣ ΑΕΜ 3272
ΚΩΣΤΑΡΕΛΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΑΕΜ 3347

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Κ. ΚΩΝ/ΝΟΣ ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2009

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΟΡΙΟ, ΣΙΔΗΡΟΣ, ΑΡΣΕΝΙΚΟ ΚΑΙ ΜΑΓΓΑΝΙΟ ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ

ΚΥΡΙΑΚΟΥ ΧΑΡΙΖΑΝΗΣ ΑΕΜ 3272
ΚΩΣΤΑΡΕΛΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΑΕΜ 3347

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Κ. ΚΩΝ/ΝΟΣ ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2009



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί τη διπλωματική εργασία των φοιτητών Κωσταρέλα Κωνσταντίνου και Κυριακού Χαριζάνη του τμήματος Γεωλογίας, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Πρόκειται για μια βιβλιογραφική εργασία με θέμα την παρουσία των στοιχείων Βόριο, Αρσενικό, Σίδηρος και Μαγγάνιο στα υπόγεια ύδατα. Σε κάθε κεφάλαιο της γίνεται αναφορά στις φυσικοχημικές ιδιότητες, στην προέλευση των στοιχείων, στους τρόπους απομάκρυνσής τους από τα υπόγεια ύδατα και σε χαρακτηριστικά παραδείγματα εμφάνισης τους.

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον υπεύθυνο καθηγητή κ Βουδούρη Κωνσταντίνο, επίκουρο καθηγητή τμήματος Γεωλογίας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, για τις πληροφορίες και τη βοήθεια που μας παρείχε.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
ΒΟΡΙΟ	
1.1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΚΑΙ ΕΤΥΜΟΛΟΓΙΑ	1
1.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	2
1.2.1 Γενικά χαρακτηριστικά των στοιχείων της 13ης Ομάδας	2
1.2.2 Διαγνωστικά τεστ ύπαρξης Βορίου	3
1.3 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΟΡΙΟΥ	4
1.4 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ, ΔΙΑΝΟΜΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ	7
1.4.1 Νερό και πετρώματα	7
1.4.2 Έδαφος	7
1.5 ΕΠΙΤΡΕΠΤΑ ΟΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΒΟΡΙΟ	8
1.6 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ	11
1.7 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΒΟΡΙΟΥ	13
1.7.1 Απομάκρυνση βορίου με την μέθοδο της αντίστροφης όσμωσης (RO, reverse osmosis)	13
1.7.2 Απομάκρυνση βορίου από τα φυσικά νερά με την μέθοδο του ηλεκτροαπιονισμού (εκτός από το Β χρησιμοποιείται και για το πυρίτιο)	14
1.7.3 Απομάκρυνση του Βορίου με ηλεκτροδιαλυτική αντιστροφή	14
1.7.4 Μετακίνηση του Βορίου από βιομηχανικά απόβλητα με ιοντοανταλλαγή	15
1.7.5 Απομάκρυνση βορίου με τη μέθοδο της ηλεκτρικής πήξης (Αναφέρεται κυρίως σε λύματα βιομηχανιών)	15
1.7.6 Απομάκρυνση Β από ύδατα με τη μέθοδο της αργίλου και τροποποιημένης αργίλου.	16
1.8 Απομάκρυνση Β από ύδατα με τη μέθοδο της αργίλου και τροποποιημένης αργίλου	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	19
ΑΡΣΕΝΙΚΟ	
2.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	19
2.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΦΥΣΗ	21
2.3 ΕΠΙΤΡΕΠΤΑ ΟΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΑΡΣΕΝΙΚΟ	23
2.4 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ	24
2.4.1 Συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας νερού και διεργασίες ρόφησης	24
2.4.2 Διεργασίες χημικής αποσκλήρυνσης	29
2.4.3 Διεργασίες μεμβράνης	30
2.4.4 Απομάκρυνση αρσενικού με συνδυασμό βιολογικής και Φυσικοχημικής κατεργασίας	30
2.4.5 Μελέτη της απομάκρυνσης του αρσενικού από το υπόγειο νερό της πηγής της Ευαγγελίστριας στη Θεσσαλονίκη, με βιολογική οξείδωση του σιδήρου	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	36
ΣΙΔΗΡΟΣ-ΜΑΓΓΑΝΙΟ	
3.1 ΣΙΔΗΡΟΣ	36
3.1.1 Γενικά	36
-Ισότοπα σιδήρου	37



-Μορφές σιδήρου	37
-Χημική συμπεριφορά του σιδήρου	38
-Ο ρόλος του σιδήρου στο σύστημα «ακόρεστη - κορεσμένη» ζώνη	38
3.1.2 ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	40
3.1.3 Η ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΗΝ ΦΥΣΗ, ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΥΤΟΥ	41
3.1.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ	42
-Απομάκρυνση του σιδήρου και του μαγγανίου από το υπόγειο νερό με οξείδωση και φιλτράρισμα	43
-Απομάκρυνση του σιδήρου από υπόγεια νερά πλούσια σε υδρογονάνθρακα	45
-Μέθοδος αντίστροφης όσμωσης	45
3.2 ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ	46
3.2.1 Γενικά	46
3.2.2 Η ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΤΗ ΦΥΣΗ ΚΑΙ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΥΤΟΥ	48
3.2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ	50
-Βιολογική απομάκρυνση του μαγγανίου από το υπόγειο νερό	50
-Απομάκρυνση του μαγγανίου από το υπόγειο νερό με οξείδωση και φιλτράρισμα	52
-Μέθοδος φιλτραρίσματος με τη βοήθεια βυθιζόμενης μεμβράνης	53
-Μέθοδος αντίστροφης όσμωσης	53
3.3 ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΑΛΛΑ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΥΠΟΛΟΙΠΗ ΕΛΛΑΔΑ	54
-1 ^ο παράδειγμα	54
-2 ^ο παράδειγμα	58
-3 ^ο παράδειγμα	60
-4 ^ο παράδειγμα	64
-5 ^ο παράδειγμα	69
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	71



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΒΟΡΙΟ

1.1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΚΑΙ ΕΤΥΜΟΛΟΓΙΑ

Το βόριο είναι γνωστό εδώ και 6000 χρόνια. Πρώτοι που έκαναν λόγο για αυτό ήταν οι Βαβυλώνιοι. Επίσης οι Αιγύπτιοι, οι Κινέζοι και οι Άραβες αναφέρεται ότι χρησιμοποιούσαν αυτό το στοιχείο. Οι Άραβες έκαναν χρήση του όρου Bauraq (= borax = βόρακας) για έναν αριθμό από ορυκτά περιλαμβανομένου και του σημερινού βόρακα ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$).

Το 1702 ο Wilhelm Homberg χρησιμοποίησε το βόρακα, ένα υλικό που θεωρούνταν ότι παρασκευαζόταν τεχνητά με σκοπό την παραγωγή μιας λευκής σκόνης επονομαζόμενης ως "sedative salt" (καταπραυντικό άλας) το οποίο ήταν ουσιαστικά βορικό οξύ (HBO_2). Το 1747 ο Theodore Baron de Henouville απέδειξε ότι ο βόρακας είναι σύνθεση του "sedative salt" (καταπραυντικό άλας) και σόδας (Na_2O).

Το 1808 ο Gay-Lussac και ο Thenard στη Γαλλία καθώς και ο Davy στην Αγγλία απομονώσαν ένα στοιχείο μέσα στο "sedative salt" (καταπραυντικό άλας). Στις 21 Ιουνίου 1808, οι ίδιοι επιστήμονες ανακοίνωσαν την ανασύνθεση και αποσύνθεση βορικού οξέος. Ονόμασαν το νέο στοιχείο "bore" και συμπέραναν ότι πρέπει να κατέχει μια θέση όπως ο άνθρακας, το φωσφόρο και το θείο. Τον επόμενο χρόνο ο Gay-Lussac πρότεινε ότι τα αέρια πρέπει να συνδυάζουν απλές αναλογίες όγκου.

Εννέα μέρες αργότερα στην Αγγλία, στις 30 Ιουνίου 1808 ο sir Humphry Davy παρουσίασε μια εργασία στο ίδρυμα "Royal Society" ανακοινώνοντας την ανακάλυψη του μεταλλικού βορίου από τη θέρμανση βορικού οξέος και καλίου μέσα σε χάλκινο σωλήνα για 15 λεπτά της ώρας. Στις 15 Δεκεμβρίου 1808 ο Davy σε μια διάλεξη πρότεινε ένα νέο όνομα για αυτό το νέο υλικό που ήταν Boracium λέγοντας χαρακτηριστικά: *"υπάρχει ισχυρός λόγος να θεωρήσουμε το βορικό βασικό συστατικό σαν μεταλλικό στη βάση του και για αυτό επιχειρώ να προτείνω το όνομα boracium."*

1.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το βόριο ανήκει στην 13η ομάδα του περιοδικού συστήματος (ή III A) μαζί με τα στοιχεία Αργίλιο, Γάλλιο, Ίνδιο, Θάλλιο.

1.2.1 Γενικά χαρακτηριστικά των στοιχείων της 13ης ομάδας

Από τα στοιχεία της 13ης ομάδας B, Al, Ga, In, Tl, μόνο το βόριο μπορεί να χαρακτηριστεί αμέταλλο, ενώ στα υπόλοιπα επικρατεί βαθμιαία ο μεταλλικός χαρακτήρας. Έτσι το βόριο σχηματίζει το οξεογόνο οξείδιο του B_2O_3 , τα οξείδια του αργιλίου και του γαλλίου είναι επαμφοτερίζοντα ενώ τα οξείδια του ινδίου και του θαλλίου είναι βασεογόνα.

Από την ηλεκτρονική διαμόρφωση της στιβάδας σθένους ns^2, np^1 και από τις τιμές του δυναμικού ιονισμού προκύπτει ότι το πρώτο ηλεκτρόνιο, το np^1 , απομακρύνεται πολύ ευκολότερα από τα επόμενα ns^2 τα οποία είναι ενεργειακά ισότιμα. Επομένως τα στοιχεία της 13ης ομάδας θα πρέπει να δίνουν (και δίνουν εκτός του βορίου) ιόντα M^+ και M^{3+} .

Το βόριο δεν υπάρχει σαν ιόν B^+ ή B^{3+} , γιατί η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση των τριών ηλεκτρονίων του βορίου (άθροισμα των τριών δυναμικών ιονισμού) είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια του κρυσταλλικού πλέγματος, σχηματίζει όμως ομοιοπολικές ενώσεις όπως π.χ. το BF_3 στις οποίες ο αριθμοί οξείδωσης του βορίου είναι +3. Το βόριο έχει μικρή τάση σχηματισμού συμπλοκών ενώ στα υπόλοιπα στοιχεία η τάση αυτή είναι αυξημένη, επίσης είναι κακός αγωγός του ηλεκτρισμού. Τα στοιχεία Al, Ga, In, Tl, είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού, σχηματίζουν επίσης άλατα με AO^{+3} που διαλύονται στο ύδωρ και δίνουν ενυδατωμένα τρισθενή ιόντα του τύπου $[M^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, όπου M^{III} είναι το τρισθενές μέταλλο.

Τα ιόντα Al και Ga είναι γνωστά μόνο σε τήγματα, ενώ τα ιόντα In⁺ και Tl⁺ βρίσκονται ακόμη και σε υδατικά διαλύματα, ειδικά το Tl⁺ είναι το πιο σταθερό από το Tl³⁺. Οι χημικές ιδιότητες του Tl⁺ έχουν πολλές ομοιότητες με τα ιόντα K⁺ και Ag⁺ επειδή έχουν περίπου τις ίδιες ακτίνες ιόντων:

$$K^+=1.33 \text{ \AA}, Ag^+=1,13 \text{ \AA}, Tl^+=1,49 \text{ \AA}$$

Το βόριο δεν βρίσκεται ποτέ ελεύθερο στη φύση, τα σπουδαιότερα ορυκτά του βορίου είναι ο κολεμανίτης $C_2B_6O_{11}$ και το βορικό οξύ H_3BO_3 ή $B(OH)_3$ με το όνομα σασσολίνης και τα άλατα του

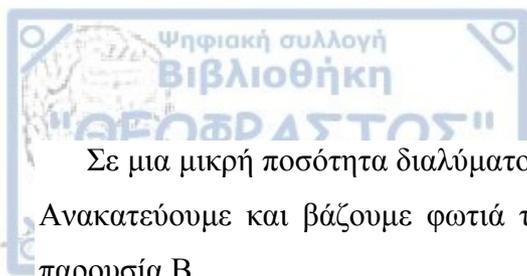
βορικού οξέος, οι μεγαλύτερες όμως ποσότητες του βορίου εξάγονται από το ορυκτό βόρακας $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Πίνακας 1.1 Χαρακτηριστικές ιδιότητες Βορίου.

Ιδιότητα	B
Ατομικός αριθμός	5
Ηλεκτρ. διαμόρφωση	$(2)2s^22p^1$
Ατομικό βάρος	10,81
Ατομική ακτίνα Å	0,88
II Ιοντική ακτίνα M^{3+} Å	(0,20)
Πυκνότητα (20°C), g/cm^3	2,4
Σημείο ζέσης (°C)	4100
Σημείο τήξης (°C)	2060
1ο δυναμ. ιονισμού (eV)	8,30
3ο δυναμ. ιονισμού (eV)	37,8
E° (Volt) ($M \rightarrow M^{3+} + 3e$)	0,87

1.2.2 Διαγνωστικά τεστ ύπαρξης Βορίου

Πολλές ενώσεις που περιέχουν B καίνε την δοκιμαστική φλόγα με ένα έντονο κιτρινοπράσινο. Αυτό το φαινόμενο εμποδίζεται εάν το ορυκτό περιέχει Na. Το τεστ χρώματος φλόγας διαρκεί μόνο μια στιγμή και μπορεί να μπερδευτεί με την πράσινη φλόγα που παράγεται από ορυκτό του Ba.



Σε μια μικρή ποσότητα διαλύματος θειικού οξέος, προσθέτουμε 10 σταγόνες μεθολικής αλκοόλης. Ανακατεύουμε και βάζουμε φωτιά το μίγμα. Η πρώτη λάμψη πράσινης φλόγας επιβεβαιώνει την παρουσία Β.

Πίνακας 1.2 Φυσικά ισότοπα του Βορίου

Σύμβολο	Ισότοπη Μάζα	Ισότοπη πυρηνική μάζα	Ισότοπος αριθμός	Φυσική αφθονία	Μονάδες Ημίσειας ζωής
B	10,012937	10	5	19,9%	Σταθερές
B	11,009305	11	5	80,1%	Σταθερές

1.3 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΟΡΙΟΥ

Το Β είναι παντού στο περιβάλλον, δημιουργείται φυσικά σε πάνω από 80 ορυκτά και αποτελεί το 0,001% του φλοιού της γης. Αν και ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν περισσότερο Β από ότι τα igneous πετρώματα, το στοιχείο είναι περισσότερο σύννηθες να βρίσκεται σε γρανιτικά πετρώματα και πηγματίτες. Ηφαιστειακές εκπομπές απελευθερώνουν βορικό οξύ (ορθοβορικό οξύ, $B(OH)_3$ και τριφθοριούχο Β (BF_3). Επομένως, οι συγκεντρώσεις του Β στο νερό σε ηφαιστειακές περιοχές είναι υψηλές. Το νερό των ωκεανών επίσης περιέχει βορικό οξύ: η εξάτμιση του θαλάσσιου νερού από κλειστές λεκάνες είναι μια εμπορική πηγή.

Μελέτες που έχουν γίνει για την παρουσία του βορίου παράλληλα με τα χλωρικά, θειικά και νιτρικά ιόντα, επέτρεψαν να γίνουν γνωστοί οι παράγοντες που καθορίζουν την πηγή γένεσής του. Σε ανθρακικά πετρώματα, το βόριο σχετίζεται με θαλάσσια διείδυση. Σε Πλειοτεταρτογενή υδροφόρο, η προέλευσή του είναι σύνθετη και σχετίζεται με τρεις διαδικασίες :

- Θαλάσσια διείδυση, όπου παρατηρείται υψηλή περιεκτικότητα σε Cl^- και η αναλογία B/Cl είναι σχεδόν όμοια με αυτή του θαλασσινού νερού.
- Ανθρωπογενής ρύπανση σε σημεία με υψηλές συγκεντρώσεις Β και NO_3^- και όπου η αναλογία B/Cl είναι υψηλότερη από αυτή του θαλασσινού νερού.
- Διάλυση αποθέσεων εβαποριτών, όπου η αναλογία SO_4^{2-}/Cl^- αυξάνεται και η περιεκτικότητα σε βόριο είναι υψηλή.

Το περιεχόμενο Β στα εδάφη κυμαίνεται από 0,002 μέχρι 0,1 mg/g ξηρού βάρους: είναι εξαιρετικά ευκίνητο σ' αυτό το μέσο και εύκολα διυλίζεται. Παράγοντες που επηρεάζουν την απορρόφηση Β στο έδαφος περιλαμβάνουν το pH εδάφους, την υφή, την οργανική ύλη, την χωρητικότητα ανταλλαγής κατιόντων, την υγρασία και τη θερμοκρασία.

Το βόριο εισέρχεται στο περιβάλλον κυρίως μέσω της αποσύνθεσης των πετρωμάτων, εξάτμιση του βορικού οξέος από τη θάλασσα και της ηφαιστειακής δραστηριότητας. Το Β επίσης αποβάλλεται από ανθρωπογενείς πηγές σε λιγότερο βαθμό. Αυτές περιλαμβάνουν αγροτικές, απορρίμματα και καύση ξύλου, παραγωγή ενέργειας από γαιάνθρακα και πετρέλαιο, παραγωγή γυαλιού, χρήση βορικών και υπερβορικών στο σπίτι και στη βιομηχανία, εξόρυξη και επεξεργασία βορικών, δύλιση επεξεργασμένου ξύλου και χαρτιού και απόθεση λυμάτων και αποβλήτων. Πολλές από αυτές τις πηγές είναι δύσκολο να μετρηθούν ποσοτικά.

Ατμοσφαιρικές εκπομπές βορικών και βορικού οξέος σε σωματιδιακή και αέρια μορφή γίνονται ως αποτέλεσμα της εξάτμισης από τη θάλασσα, από την ηφαιστειακή δραστηριότητα και, σε μικρότερο βαθμό, από την λειτουργία των ορυχείων, κατασκευή γυαλιού και κεραμικών, την εφαρμογή αγροτικών χημικών και από εργοστάσια παραγωγής ενέργειας με πρώτη ύλη τον άνθρακα. Το βόριο δεν εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα σε σημαντικά επίπεδα παρόλα αυτά, το συνολικό ποσό που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα σε οποιαδήποτε στιγμή είναι σημαντικό λόγω του τεράστιου όγκου της ατμόσφαιρας. Εξ' αίτιας της διαλυτότητας τους στο νερό, τα βορικά δεν αναμένονται να εμφανίζονται σε σημαντικό βαθμό στην ατμόσφαιρα.

Το βόριο μπορεί να αποδεσμευτεί στο νερό και το έδαφος μέσω διεργασιών αποσάθρωσης και σε μικρότερο βαθμό, μέσω ανθρωπογενών αποθέσεων όπως εκβολή λυμάτων. Αντιδράσεις εισρόφησης εκρόφησης αναμένονται να είναι ο μοναδικός σημαντικός μηχανισμός που επηρεάζει την τύχη του βορίου στο νερό. Η έκταση της απορρόφησης του βορίου εξαρτάται από το pH του νερού και την συγκέντρωση του βορίου στο διάλυμα.

Το Β απορροφάται πάνω στα σωματίδια εδάφους και ο βαθμός της απορρόφησης εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους, το pH, την αλμυρότητα, το περιεχόμενο οργανικής ύλης, το περιεχόμενο οξειδίου του Fe και Al, το περιεχόμενο υδροξειδίου του Fe και του Al και το περιεχόμενο του αργιλίου. Η απορρόφηση του Β μπορεί να ποικίλει από να είναι τελείως αντιστρεπτή μέχρι μη αναστρέψιμη, ανάλογα με το τύπο εδάφους και τις συνθήκες.

Τα βορικά ιόντα στο υδατικό διάλυμα βρίσκονται κυρίως στην ανώτατη οξειδωτική τους βαθμίδα. Καμία αεροβική διαδικασία δεν είναι πιθανόν να επηρεάζει την διαφοροποίηση τους και

καμία βιολογική μεταμόρφωση δεν έχει αναφερθεί. Επομένως είναι απίθανο να υπάρχει κάποια διαφορά στα είδη του Β λόγω βιολογικής μεταμόρφωσης.

Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης /νερού του βορικού οξέος έχει μετρηθεί 0,175, δείχνοντας ένα μικρό δυναμικό βιοσυσσώρευσης. Εργαστηριακά πειράματα με υδάτινους οργανισμούς έχουν επαληθεύσει αυτό το δυναμικό. Τα φυτά βιοσυσσωρεύουν Β παράλα αυτά, η λήψη επηρεάζεται από το pH του εδαφικού διαλύματος, τη θερμοκρασία, την ένταση του φωτός και την συγκέντρωση άλλων στοιχείων (π.χ. Ca και K). Τα αποτελέσματα των ερευνών της βιοσυσσώρευσης του Β στα φυτά, έντομα και ψάρια έχει δείξει ότι το Β βιοσυσσωρεύεται στα φυτά αλλά δεν βιομεγεθυνείται σε υδατικές τροφικές αλυσίδες.

Το Β εμφανίζεται στα εδάφη σε συγκεντρώσεις από 10 μέχρι 300 mg/g (μέσος όρος 30 mg/g), ανάλογα με το τύπο εδάφους και υπεδάφους, το ποσό οργανικής ύλης και την ποσότητα της βροχόπτωσης. Οι συγκεντρώσεις του Β στα επιφανειακά νερά εξαρτώνται από παράγοντες όπως η γεωχημική φύση της περιοχής αποστράγγισης, η αμεσότητα σε παραθαλάσσιες περιοχές και οι εισαγωγές βιομηχανικών και αστικών λυμάτων. Οι συγκεντρώσεις του Β στα επιφανειακά νερά ποικίλουν ευρέως, από 0,001 μέχρι και 360 mg/litre. Εξάλλου οι μέσες συγκεντρώσεις για τα νερά της Ευρώπης, Πακιστάν, Ρωσία και Τουρκία είναι συνήθως κάτω από 0,6 mg/litre. Οι συγκεντρώσεις του Β στο νερό στην Ιαπωνία, Ν. Αφρική και Ν. Αμερική είναι γενικά κάτω από 0,3 mg/litre. Οι τυπικές συγκεντρώσεις του Β στο νερό στην Β. Αμερική είναι κάτω από 0,1 mg/litre, με το 90% να είναι στο ή κάτω από 0,4 mg/litre.

Οι συγκεντρώσεις Β στον περιβάλλοντα αέρα κυμαίνονται από <0,5 μέχρι σχεδόν 80ng/m³, με μέσο όρο στις ηπείρους 20ng/m³.

Οι κοντινές ομοιότητες των συγκεντρώσεων Β στα υπόγεια νερά, γλυκά επιφανειακά νερά και πόσιμο νερό δείχνουν ότι το Β δεν απομακρύνεται στην κατεργασία των υπογείων και γλυκών επιφανειακών νερών που χρησιμοποιούνται για το πόσιμο νερό.

Η λήψη του Β για τους ανθρώπους αναμένεται να είναι 0,44 μg/μέρα από τον περιβάλλοντα αέρα, 0,2 – 0,6 mg/μέρα από το πόσιμο νερό και 1,2 mg/μέρα από τη διατροφή. Η μέση λήψη Β από το θεωρείται ότι είναι 0,5 μg/μέρα.

1.4 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ, ΔΙΑΝΟΜΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ

1.4.1 Νερό και πετρώματα

Το βόριο που σχηματίζει στο νερό μπορεί να απορροφάται από τα εδάφη και τα πετρώματα. Οι απορρόφησης – εκρόφησης αντιδράσεις αναμένεται να είναι ο μόνος σημαντικός μηχανισμός που επηρεάζει την τύχη του βορίου στο νερό. Η έκταση της απορρόφησης του B εξαρτάται από το pH του νερού και της συγκέντρωσης του B στο διάλυμα. Η μεγαλύτερη απορρόφηση παρατηρείται κυρίως σε pH 7,5-9,0.

Ο Corwin (1986) υπέθεσε ότι η απορρόφηση του βορίου στα πετρώματα παρέχει ένα μέσο με το οποίο το B μπορεί να παραμείνει για μεγάλες χρονικές περιόδους στα υδάτινα συστήματα. Η εκρόφηση (ή διύλιση) του B από τα πετρώματα θα παρέχει μια μακροχρόνια πηγή μέχρι μια ισορροπία συστήματος να επιτευχθεί, ανάλογα με τη διαφορά συγκεντρώσεων B στην υδάτινη στήλη και στο πέτρωμα στη διεπιφάνεια νερού-πετρώματος και με την αύξηση του βάθους κάτω από τη διεπιφάνεια. Ο κύριος μηχανισμός εκρόφησης είναι η διάχυση.

1.4.2 Έδαφος

Το B απορροφάται στις επιφάνειες εδαφικών σωματιδίων, με το βαθμό απορρόφησης να εξαρτάται από τον τύπο εδάφους, το pH, την αλμυρότητα, το περιεχόμενο οργανικής ύλης, το περιεχόμενο οξειδίου του Fe και του Al, το περιεχόμενο του υδροξειδίου του Fe και του Al και το περιεχόμενο του αργίλου. Η απορρόφηση του B μπορεί να ποικίλει από πλήρης αναστρέψιμη σε μη αναστρέψιμη. Η έλλειψη αναστρεψιμότητας μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό στερεής φάσης στις επιφάνειες του ορυκτού και ή την αργή αποδέσμευση του B με διάχυση από το εσωτερικό των αργλικών ορυκτών.

Σε όξινο pH, το B υπάρχει σε διαλύματα στη μορφή αδιάλυτου βορικού οξέος: σε αλκαλικό pH, βρίσκεται σαν βορικό ιόν, το οποίο φτάνει σε μέγιστη απορρόφηση σε pH 8,5-9. Οι Sims & Bingham (1967) ανέφεραν ότι ενώσεις του ενώσεις του υδροξειδίου του Fe και του Al, που βρίσκονται σαν διαστρωματικά υλικά, επικαλύμματα σε ξεχωριστά σωματίδια ή βρωμιές, συντελούν στην αυξημένη συγκράτηση B σε πυριτικά στρώματα. Οι Macradoori et al. (1991) ανέφεραν ότι το ποσό B που απορροφάται από το έδαφος ήταν σημαντικά μεγαλύτερο αφού είχε απομακρυνθεί η οργανική ύλη από το έδαφος. Μια αύξηση στον οξαλικό-εκχυλιζόμενο Fe και Al παρατηρήθηκε

μετά την καταστροφή της οργανικής ύλης. Προτάθηκε ότι ένα μέρος των οξειδίων του Fe και του Al καθώς και άλλων πιθανών σημείων απορρόφησης είναι γενικά καλυμμένα από οργανική ύλη και γίνονται ενεργά μόνο μετά την απομάκρυνση.

Ο Cough & Grim μελέτησαν την λήψη B σε πηλό ιλλίτη και διαπίστωσαν ότι η λήψη αυξάνεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις B στο εδαφικό διάλυμα σε άμεση σχέση με την αλμυρότητα και θερμοκρασία του διαλύματος. Οι ερευνητές διαπίστωσαν επίσης μια άμεση σχέση μεταξύ της συγκεκριμένης επιφάνειας των ειδών πηλού και τη λήψη B. Η λήψη B σε πηλό ιλλίτη χαρακτηρίζεται από μια αρχικά γρήγορη απορρόφηση, ακολουθούμενη από διάχυση B στην δομή του πηλού, απαιτώντας αρκετούς μήνες για να φτάσει σε ισορροπία.

Οι Biggar & Fireman (1960) διαπίστωσαν ότι το στερέωμα του B στα εδάφη συμβαίνει με έναν από τρεις μηχανισμούς: φυσική (μοριακή) απορρόφηση, στην οποία το B κρατείται στην επιφάνεια του εδάφους με Van Der Waals δεσμούς, ιοντοανταλλαγή ή χημική καταβύθιση. Η χημική απορρόφηση περιλαμβάνει ιοντικούς και ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι ερευνητές υπέθεσαν ότι η αρχική απορρόφηση είναι πιθανόν μοριακή στη φύση, ακολουθούμενη από το σχηματισμό επιφανειακών ενώσεων που συντελούν σε μια αύξηση στα σημεία απορρόφησης, κυρίως στις υψηλότερες συγκεντρώσεις B στο εδαφικό διάλυμα. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, ο χημικός δεσμός των βορικών ιόντων με υδροξυλικά ιόντα στην επιφάνεια του εδάφους συντελεί στην καθήλωση του B στο διαλυτό αλουμίνιο, πυρίτιο και σίδηρο. Ο ίδιος μηχανισμός (χημειορόφηση) παρατηρήθηκε από τον Cough & Grim (1968) για την λήψη των βορικών ιόντων σε επιφάνειες αργιλικών ορυκτών. Η παρουσία ιόντων ασβεστίου, η ξήρανση και οι υψηλές τιμές pH τείνουν να αυξήσουν το ποσό του καθηλωμένου B. Η ύγρανση και η ξήρανση του εδάφους θα αυξήσουν τη μέγιστη ικανότητα απορρόφησης και ενέργεια δεσμού του εδάφους για το B.

Οι Bingham et al. (1971) κατέληξαν ότι η μόνη πιο σημαντική ιδιότητα του εδάφους που θα επηρεάσει την κινητικότητα του B είναι η αφθονία σε άμορφο οξείδιο του αργιλίου. Οι Gerritse et al. (1982) έδειξαν ότι η κινητικότητα του B σε κατεργασμένη λάσπη αυξήθηκε σαν αποτέλεσμα της συμπλοκοποίησης με διαλυμένες οργανικές ενώσεις, υψηλές ιοντικές δυνάμεις των εδαφικών διαλυμάτων και άλλων παραγόντων.

1.5 ΕΠΙΤΡΕΠΤΑ ΟΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΒΟΡΙΟ

Σύμφωνα με τις προδιαγραφές για το πόσιμο και επιφανειακό νερό στις Η.Π.Α., το επιτρεπτό όριο για την παρουσία του βορίου στα επιφανειακά νερά ανέρχεται στα $1.0 \text{ mg/l} = 1000 \text{ } \mu\text{g/l}$, ενώ για το πόσιμο νερό τα $0.01 \text{ mg/l} = 10 \text{ } \mu\text{g/l}$ θεωρούνται απορριπτέα.

Η Ε.Ε.(ΟΔΗΓΙΑ 2003/40/ΕΚ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 16ης Μαΐου 2003) συγκαταλέγει το βόριο στις παραμέτρους που αφορούν τις ανεπιθύμητες ουσίες (μερικές από τις οποίες σε υπερβολικές ποσότητες θεωρούνται τοξικές) και αναφέρει σαν ενδεικτικό επίπεδο παρουσίας του στο πόσιμο νερό, τα 1.0 mg/lit = 1000 µg/lit, ενώ δεν αναφέρει τιμή ανώτατης παραδεκτής συγκέντρωσης.

Πίνακας 1.3 Παρόντα συστατικά στα φυσικά νερά και ανώτατες οριακές τιμές των οποίων η υπέρβαση μπορεί να παρουσιάσει κίνδυνο για τη δημόσια υγεία.

Συστατικά	Ανώτατες οριακές τιμές (mg/lit)
Αντιμόνιο	0,005
Αρσενικό	0,010 (συνολικά)
Βάριο	1,0
Βόριο	Να καθορισθεί (*)
Κάδμιο	0,003
Χρόμιο	0,05
Χαλκός	1,0
Κυανιούχα	0,07
Φθοριούχα	5,0
Μόλυβδος	0,01
Μαγγάνιο	0,5
Υδράργυρος	0,001
Νικέλιο	0,02
Νιτρικά	50
Νιτρώδη	0,1
Σελήνιο	0,01
(*) Το ανώτατο όριο για το βόριο θα ορισθεί, εάν είναι αναγκαίο, ύστερα από γνωμοδότηση της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων και βάσει πρότασης της Επιτροπής πριν από την 1η Ιανουαρίου 2006.	

Εξαιτίας της ελάχιστης κατακράτησής του στα συστήματα βιολογικού καθαρισμού των λυμάτων, το βόριο και οι ενώσεις που αυτό σχηματίζει καταλήγουν εύκολα στα επιφανειακά νερά και η παρουσία τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν δείκτης ανθρωπογενούς ρύπανσης των υδάτων. Οι συγκεντρώσεις που μπορεί να είναι βλαπτικές για ορισμένα φυτά κυμαίνονται μεταξύ 1-2 mg/lit, αλλά και μικρότερες συγκεντρώσεις μπορεί να είναι βλαβερές (για ευαίσθητα κυρίως φυτά – είδη συγκομιδής 750 µg/lit = 0.750 mg/lit).

Είναι αρκετά τοξικό και για τα φυτά, ακόμα και όταν η συγκέντρωση του στο εδαφικό διάλυμα είναι αρκετά μικρή. Επειδή συνήθως η αύξηση της συγκέντρωσης του βορίου στο εδαφικό διάλυμα οφείλεται κυρίως στα χρησιμοποιούμενα προς άρδευση νερά, γι' αυτό απαιτείται η γνώση της περιεκτικότητας του νερού (για άρδευση) σε βόριο, για να εκτιμηθεί η ποιότητα του νερού.

Επίσης, αυξημένες συγκεντρώσεις βορίου μπορούν να δημιουργήσουν γεωθερμικά ρευστά (ατμός ή ζεστό νερό), τα οποία εμφανίζουν σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα σε βόριο και βρίσκεται πιθανόν και με άλλα χημικά στοιχεία (φθόριο, αρσενικό κ.λ.π.) και τα οποία αποτελούν πηγές ρύπανσης αν διατεθούν στο επιφανειακό περιβάλλον (Φυτίκας, 2004). Για παράδειγμα, στο Σουσάκι, σε μια γεώτρηση χαμηλής ενθαλπίας, παρατηρείται μια μεγάλη διακύμανση της συγκέντρωσης σε βόριο (0-32 mg/l). Για το λόγο αυτό, τα γεωθερμικά ρευστά με σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα σε αυτά τα χημικά στοιχεία, θα πρέπει να υφίστανται κάποιου είδους επεξεργασία ή να επανεισάγονται στον ταμιευτήρα ή και τα δύο.

Ειδικά για το Νομό Θεσσαλονίκης (Απόφαση Νομάρχη με αριθμό ΔΥ/22374/91/94, ΦΕΚ 82B/10-2-94), έχουν καθορισθεί τα τυπικά ανώτατα επιτρεπτά όρια για τα υγρά απόβλητα, τα οποία μπορούν να διατεθούν σε τρεις διαφορετικούς αποδέκτες του Νομού (πίνακας 4). Έτσι, για το βόριο (mg/l) τα όρια αυτά είναι :

- Θερμαϊκός κόλπος : 10 mg/l
- Αξιός : 1 mg/l
- Λίμνη Βόλβη : 1 mg/l

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι το Γενικό Χημείο (Υπουργείο Υγείας) της Κυπριακής Δημοκρατίας, αναφέρει στην ετήσια έκθεσή του για το 2003, ότι θα πραγματοποιούνται έλεγχοι για το βόριο (και το φθόριο) τουλάχιστον 1 φορά το χρόνο σε όλα τα δίκτυα υδατοπρομήθειας.

Πίνακας 1.4 Τυπικά ανώτατα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης συστατικών νερών για διάθεση σε φυσικούς αποδέκτες του Ν. Θεσσαλονίκης.

Παράμετρος	Θερμαϊκός κόλπος	Αξιός	Λίμνη Βόλβη
pH	6-9	6-8,5	6-8,5
Θερμοκρασία (°C)	35	30	30
As (mg/l)	2	1	1
B (mg/l)	10	1	1
Fe-διαλυμένος (mg/l)	5	3	3
Mn (mg/l)	4	2	1,5
Hg (mg/l)	0,05	0,02	0,02
Pb (mg/l)	1	0,5	0,5
Zn (mg/l)	10	5	5
S ²⁻ (mg/l)	2	1	0,7
F ⁻ (mg/l)	30	10	8
NO ₃ ⁻ ως N (mg/l)	50	15	10

1.6 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Για τη μελέτη της επίδρασης του βορίου στον άνθρωπο και γενικότερα στους ζωντανούς οργανισμούς έχουν γίνει πολλές μελέτες με διάφορα ζώα και διαπιστώθηκαν τα παρακάτω.

Οι ενώσεις Β απορροφούνται γρήγορα και ολοκληρωτικά από το γαστρεντερικό σύστημα, μέσω βλεννογόνων μεμβρανών και μέσω κατεστραμμένου ή γδαρμένου δέρματος. Οι συγκεντρώσεις Β στο συκώτι, τα νεφρά, τον εγκέφαλο και το αίμα των αρουραίων αυξήθηκαν σταθερά κατά τις πρώτες 9 μέρες έκθεσης στο πόσιμο νερό που περιείχε 100ppm βορικού νατρίου, με κορυφαίες συγκεντρώσεις να παρατηρούνται στα νεφρά. Τα επίπεδα στα νεφρά, συκώτι και εγκέφαλο σταδιακά επέστρεψαν στο φυσιολογικό μετά το τέλος της 21^{ης} μέρας έκθεσης περιόδου, ενώ οι συγκεντρώσεις στο αίμα συνέχισαν να αυξάνονται μέχρι την μέρα 21. Το Β δεν συσσωρεύεται σε φυσιολογικούς ιστούς αλλά μπορεί να συγκεντρωθεί σε κακοήθεις όγκους

στον εγκέφαλο. Στους ανθρώπινους ιστούς, οι επόμενες μέσες συγκεντρώσεις Β έχουν αναφερθεί (mg/g υγρό βάρος): νεφρά: 0,6, πνεύμονες: 0,6, κόμποι λύμφης: 0,6, αίμα: 0,4, συκώτι: 0,2, μυς: 0,1, όρχεις: 0,09, και εγκέφαλος: 0,06.

Το Β απομακρύνεται από το σώμα κυρίως από τα νεφρά, με ασήμαντα ποσά να απεκκρίνονται στα faces, ιδρώτα και σάλιο. Επίσης απεκκρίνεται στο γάλα αγελάδας. Περίπου το μισό από το Β που απορροφάται από τον άνθρωπο αποβάλλεται μέσα στις πρώτες ώρες μετά ενδοφλέβιας διανομής από 562 μέχρι 611mg βορικού οξέος: περισσότερο από 92% μείωση έχει αναφερθεί να συμβαίνει μέσα σε 96 ώρες από την λήψη 750mg βορικού οξέος σε νερό ή μέχρι 50mg σε μια αλοιφή γαλακτώματος - νερού από ανθρώπους εθελοντές.

Ένας αριθμός άμεσων δηλητηριάσεων στον άνθρωπο από βορικό οξύ ή βόρακα έχουν αναφερθεί ακολουθώντας την χορήγηση από το στόμα, παρεντερική ένεση, lavage απο serous κοιλότητες, κλύσμα και επάλειψη από dressings, σκόνες ή αλοιφές σε μεγάλες επιφάνειες από καμένο ή γδαρμένο δέρμα, συμπτώματα από άμεση δηλητηρίαση από Β περιλαμβάνουν ναυτία, εμετό, διάρροια, πονοκέφαλο, εξανθήματα στο δέρμα και ένδειξη διέγερσης κεντρικού νευρικού συστήματος ακολουθούμενο από κατάθλιψη. Σε σημαντικές περιπτώσεις θάνατος συνήθως έρχεται σε 5 μέρες ως αποτέλεσμα πτώσης κυκλοφοριακού και σοκ. Η άμεση φονική δόση του βορικού οξέος έχει εκτιμηθεί ότι είναι μεταξύ 15 και 20g για τους ενήλικες, 5 με 6g για τα μωρά και 1 με 3g για τα νεογέννητα. Τα παιδιά, οι ηλικιωμένοι και τα άτομα με νεφρικά προβλήματα είναι πιο ευαίσθητα σε άμεσες τοξικές επιδράσεις Β.

Για τους ανθρώπους, η έκθεση στο Β συμβαίνει κυρίως μέσω της διατροφής και του πόσιμου νερού. Η μέση παγκόσμια συγκέντρωση Β στο πόσιμο νερό θεωρείται ότι είναι μεταξύ 0,1 και 0,3 mg/litre.

Για το γενικό πληθυσμό, η μεγαλύτερη έκθεση στο Β προέρχεται από την στοματική λήψη της τροφής. Η μέση καθημερινή λήψη Β στη διατροφή είναι περίπου 1,2 mg.

Στους ανθρώπους και τα ζώα, τα βορικά άλατα και το βορικό οξύ απορροφούνται από το γαστρεντερικό και αναπνευστικό σύστημα. Περισσότερο από το 90% από τις χορηγούμενες δόσεις αυτών των ενώσεων απορροφούνται, όπως φαίνεται από την απέκκριση στην ουρία, η οποία είναι ταχύτατη, και συμβαίνει από μερικές μέχρι αρκετές μέρες.

Πειράματα σε ζώα έδειξαν ότι το Β στη μορφή του βορικού οξέος και βορικών αλάτων δείχνει αναπαραγωγική και αναπτυξιακή τοξικότητα σε επίπεδα σχεδόν από 100 μέχρι 1000 φορές μεγαλύτερα από τα κανονικά επίπεδα έκθεσης. Υπάρχει μια έλλειψη από απαραίτητα στοιχεία τοξικότητας στους ανθρώπους. Το ανεκτικό όριο (ΑΟ) του Β καθορίζεται ως 0,4 mg/kg βάρους σώματος ανά μέρα. Η κατανομή του ΑΟ σε διάφορα μέσα θα 'πρεπε να βασίζεται σε στοιχεία έκθεσης της κάθε χώρας.

1.7 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΒΟΡΙΟΥ

Όπως προαναφέρθηκε η παρουσία του βορίου στα ύδατα μπορεί να αποβεί ζημιογόνα για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, επομένως είναι επιβεβλημένη η απομάκρυνσή του. Κατά καιρούς έχουν παρουσιαστεί διάφοροι μέθοδοι και τεχνικές που αποσκοπούν στην επίλυση αυτού του προβλήματος.

Στο παρών κεφαλαίο θα αναφερθούμε επιγραμματικά στις σημαντικότερες από αυτές.

1.7.1 Απομάκρυνση Βορίου με τη μέθοδο της αντίστροφης όσμωσης (RO, reverse osmosis)

Η αντίστροφη όσμωση είναι μια φυσική διαδικασία, βάσει της οποίας τα υλικά που μολύνουν, απομακρύνονται με την παροχή πίεσης στο μολυσμένο νερό, οδηγώντας το να περάσει από ημιδιαπερατή μεμβράνη. Οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης απορρίπτουν ιόντα, ανάλογα με το μέγεθός τους και το ηλεκτρικό τους φορτίο. Το φυσικό νερό (ακατέργαστο), ονομάζεται συνήθως μολυσμένο, το παραγόμενο νερό ονομάζεται διερχόμενο και τα συγκεντρωμένα απόβλητα ονομάζονται πυκνό διάλυμα.

Η αντίστροφη όσμωση απαιτεί μια προσεκτική εξέταση των χαρακτηριστικών του φυσικού νερού. Ένα στάδιο προ-θεραπείας είναι απαραίτητο για να αποτραπεί το φράξιμο της μεμβράνης ή οποιαδήποτε άλλη αποικοδόμησή της. Η απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών είναι απαραίτητη για να προληφθούν τα κολλοειδή και η απομάκρυνση των διαλυτών στερεών είναι επίσης απαραίτητη για να αποτραπεί η χημική προσβολή.

Οι τυπικές μονάδες αντίστροφης όσμωσης είναι διευθετημένες σε σειρές παρατάξεων. Κάθε παράταξη μετακινεί προοδευτικά ένα μέρος των συνολικά αιωρούμενων στερεών μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό επίπεδο. Τα συστήματα αντίστροφης όσμωσης απομακρύνουν άλατα, μικροοργανισμούς και πολλά οργανικά υψηλού μοριακού βάρους.

Τα πλεονεκτήματα της αντίστροφης όσμωσης είναι : 1) η ικανότητα να απορρίπτει σχεδόν όλα τα μολυσματικά ιόντα και τα περισσότερα διαλυτά μη-ιόντα, 2) η γρήγορη λειτουργικότητα, 3) απαιτείται μικρός χώρος, 4) η κατασκευή αποτελείται από υπομονάδες και 5) η εύκολη εκτόνωση. Η απομάκρυνση των περισσότερων από τα TDS δίνει στην αντίστροφη όσμωση την καλύτερη γκάμα θεραπείας και την καλύτερη ποιότητα νερού. Τα μειονεκτήματα της αντίστροφης όσμωσης από την άλλη μεριά είναι : 1) τα υψηλά κόστη ενέργειας, 2) τα υψηλά έξοδα συντήρησης, 3) η συχνή παρακολούθηση των μεμβρανών.

1.7.2 Απομάκρυνση του βορίου από τα φυσικά νερά με τη μέθοδο του ηλεκτροαπιονισμού (εκτός από το B χρησιμοποιείται και για το πυρίτιο)

Μια άλλη μέθοδος απομάκρυνσης του βορίου από τα φυσικά νερά είναι αυτή του ηλεκτροαπιονισμού (electrodeionization) ή EDI. Η μέθοδος ερευνά πολλούς παράγοντες όπως το ηλεκτρικό ρεύμα, την αγωγιμότητα, τη ροή του νερού και το pH. Τα αποτελέσματα ήταν πολύ θετικά αφού σε δείγμα φυσικού νερού με 50 µg/L βόριο, μετά το πείραμα η συγκέντρωση του βορίου στο παραγόμενο νερό έπεσε σε λιγότερο από 1 µg/L.

Πολλοί τρόποι απομάκρυνσης B είναι γνωστοί όπως αυτός της ανάστροφης όσμωσης (RO), ο οποίος έχει βαθμό απομάκρυνσης περί το 40 %. Δηλαδή για φυσικά νερά με συγκέντρωση σε B 6,5 µg/L, μετά την εφαρμογή της RO η συγκέντρωση θα γίνει 4,3 µg/L. Και άλλοι τρόποι χρησιμοποιούνται όπως η ηλεκτρική πήξη ή το τροποποιημένο φιλτράρισμα, αλλά οι βαθμοί απομάκρυνσης δεν είναι πολύ υψηλοί. Αντιθέτως με την EDI δεν υπάρχει ανάγκη για χρήση χημικών και το παραγόμενο νερό είναι υψηλής ποιότητας, για αυτό προτιμάται από την RO.

Γενικώς η μέθοδος EDI έχει εξαιρετική ικανότητα στην απομάκρυνση του βορίου. Ο βαθμός απομάκρυνσης του βορίου (και του πυριτίου) με αυτή τη μέθοδο αγγίζει το 99 %.

1.7.3 Απομάκρυνση του Βορίου με ηλεκτροδιαλυτική αντιστροφή

Η ηλεκτροδιαλυτική αντιστροφή είναι μια διαδικασία βάσει της οποίας στα ιόντα μεταναστεύουν μέσα από επίλεκτες ημι-διαπερατές μεμβράνες, σαν αποτέλεσμα της προσέλκυσής τους από δύο ηλεκτρικά φορτισμένα ηλεκτρόδια. Ένα τυπικό σύστημα υλεκτροδιαλυτικής αντιστροφής περιλαμβάνει μια σωρεία μεμβρανών με έναν αριθμό από ζευγάρια κελιών, καθένα από τα οποία αποτελείται από μια μεμβράνη μεταφοράς κατιόντος, μια μεμβράνη μεταφοράς ανιόντος, ένα έχων διάστημα σύστημα αφαλατωμένης ροής και ένα έχων διάστημα σύστημα συγκεντρωμένης ροής. Τα τμήματα των ηλεκτροδίων είναι στα αντίθετα άκρα της σωρείας. Το εισρέων νερό και το συγκεντρωμένο απόβλητο ρέουν σε παραλληλία επί των μεμβρανών και μέσα από το αφαλατωμένο και συγκεντρωμένο έχων διάστημα σύστημα ροής αντίστοιχα. Τα ηλεκτρόδια είναι συνεχώς ξαναμμένα για να μειώνουν τις επιστρώσεις και τις καθαλατώσεις.

Η μέθοδος ηλεκτροδιαλυτικής αντιστροφής, συγκεκριμένα για κάθε εφαρμογή, βασίζεται στην επιθυμητή ποιότητα και στην ποιότητα του παραγόμενου νερού, ενώ με τη μέθοδο αυτή τα βορικά άλατα έχουν υψηλή απόρριψη. Τα συστήματα ηλεκτροδιαλυτικής αντιστροφής είναι πλήρως αυτοματοποιημένα και απαιτούν ελάχιστη προσοχή όσον αφορά τη διαχείρισή τους, με εξαίρεση τη

συλλογή των δεδομένων συνήθη συντήρησή τους. Επιπλέον τα συστήματα ηλεκτροδιαλυτικής αντιστροφής είναι ιδιαίτερα ελκυστικά καθώς δεν απαιτούν την πρόσθεση χημικών.

Η διαδικασία της αντιστροφής έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα : 1) απόρριψη 95%-99% διοξείδιο του πυριτίου, 96% Βόριο και 99% CO₂, 2) απαίτηση χαμηλής πίεσης και ελάχιστη προσθήκη χημικών, 3) ικανότητα λειτουργίας σε απομακρυσμένο περιβάλλον με την ελάχιστη επιτήρηση και συντήρηση, 4) αυτοδύναμα συστήματα από τραχύ ανοξειδωτος χάλυβας, 5) αποτροπή της καθαλάτωσης (πουρί). Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι : 1) υψηλό κεφάλαιο και κόστος διαχείρισης, 2) υψηλό επίπεδο προ-θεραπείας και 3) συχνή αντικατάσταση των ηλεκτροδίων.

1.7.4 Μετακίνηση του Βορίου από βιομηχανικά απόβλητα με ιοντοανταλλαγή

Στην παρούσα μεθοδο οι έρευνες επικεντρώνονται σε δύο σειρές ενεργειών : 1) προσρόφηση με οξείδιο του μαγνησίου για υψηλές συγκεντρώσεις Βορίου (500mg/l) και 2) ιοντοανταλλαγή των υδάτων των υπονόμων με χαμηλές ποσότητες Βορίου (50mg/l). Αυτές οι μέθοδοι παρουσιάζουν μεγάλη βιωσιμότητα σε βιομηχανικό επίπεδο.

Η πιο συνηθισμένη ρητίνη που χρησιμοποιείται στην ανταλλαγή είναι το Amberlite (κεχριμπάρι) IRA-743, γνωστό και ως Amberlite XE-243. Αυτή η ρητίνη ανήκει στην ομάδα N-methyl-D-glucamine, που είναι μια συνένωση της ομάδας των πολυμερισμένων απορροφητικών υλικών μαζί με την ομάδα των ανόργανων αμινοπολυολ (αμινοπολυόλη).

Μέρος της συγκεκριμένης μελέτης είναι να βρεθεί μια σωστή μέθοδος ανάλυσης του Βορίου σε βορικό (άλας). Αυτή η μέθοδος βοήθα στον καθορισμό του βαθμού μόλυνσης των υδάτων των υπονόμων.

1.7.5 Απομάκρυνση βορίου με τη μέθοδο της ηλεκτρικής πήξης (Αναφέρεται κυρίως σε λύματα βιομηχανιών)

Στην εν λογο μεθοδο πραγματοποιειται η απομάκρυνση του βορίου με ηλεκτρική πήξη χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αλουμινίου. Διάφοροι παράγοντες όπως το pH, η συγκέντρωση και ο τύπος του βορίου και η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη μελετώνται σε μια προσπάθεια να επιτευχθεί η υψηλότερη δυνατότητα απομάκρυνσης.

Τα αποτελέσματα των έρευνων έδειξαν ότι αυτή η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί για την αντιμετώπιση – απομάκρυνση του βορίου από τα βιομηχανικά λύματα. Η επιλογή της χρήσης του αλουμινίου με τη μορφή ηλεκτροδίου έγινε για να μπορούμε να έχουμε μεταβαλλόμενο pH. Η πιο

αποτελεσματική τιμή του pH είναι 8. Αν και αυξανόμενη η συγκέντρωση του βορίου μειώνει την δυνατότητα απομάκρυνσής του, παρόλα αυτά αυτή η αύξηση μειώνει την κατανάλωση ενέργειας. Η επιτυχία της μεθόδου φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας, ενώ η μέγιστη πυκνότητα προκαλεί πιο ταχεία απομάκρυνση του βορίου από τα λύματα

1.7.6 Απομάκρυνση Β από ύδατα με τη μέθοδο της αργίλου και τροποποιημένης αργίλου.

Προκειμένου να αυξηθεί η ικανότητα προσρόφησης του Β από τον μπεντονίτη και τον ιλλίτη για να επιτευχθεί η απομάκρυνση του από τα ύδατα, κάποια δείγματα αργίλου τροποποιήθηκαν με εννευλικό χλωριούχο αμμώνιο. Για τη βελτιστοποίηση της προσρόφησης του Β από άργιλο και τροποποιημένη άργιλο, εξετάστηκαν και διερευνήθηκαν τα αποτελέσματα του pH και το ιοντικό σθένος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι καλύτερη προσρόφηση Β πετυγχάνεται με ρυθμισμένο pH σε τιμές 8 – 10 και υψηλά ιοντικά σθένη. Τελικώς όλα τα πειράματα απέδειξαν ότι αυτή η τροποποίηση του μπεντονίτη και του ιλλίτη με εννευλικό χλωριούχο αμμώνιο αυξάνει την ικανότητα απομάκρυνσης του βορίου από τα νερά.

Η άργιλος προέρχεται κυρίως από την αποσάθρωση και το σπάσιμο των ορυκτών και πετρωμάτων. Η αποτελεσματικότητα της αργίλου στην φυσική προσρόφηση είναι αρκετά μεγάλη εξαιτίας του κοκκώδους σχήματος της (μικρότερο από 2 μm) και της φοιλιωτής κατασκευής της. Τα ορυκτά της αργίλου είναι σημαντική πηγή προσρόφησης βορίου στην επιφάνεια του εδάφους. Το ποσοστό της προσρόφησης του Β από τα ορυκτά της αργίλου συνίσταται από την ταχεία αντίδραση ρόφησης. Επιπλέον το ιοντικό σθένος, η θερμοκρασία και το pH του νερού είναι σημαντικοί παράγοντες και οι οποίοι επηρεάζουν τη ρόφηση του βορίου.

Ισχύει ότι η απομάκρυνση του Β προκύπτει από την ταυτόχρονη προσρόφηση στην επιφάνεια της αργίλου και ιοντοανταλλαγή. Η προσρόφηση του βορίου μελετήθηκε χρησιμοποιώντας каолинίτη και μοντμοριλλονίτη καθώς και 2 ξερές ζώνες εδάφους σαν "προσροφητές" για να περιγραφεί η επίδραση του ιοντικού σθένους (0,01 – 1.0 M NaCl) και η επίδραση διαλύματος με pH (3- 11). Επίσης αναφέρεται ότι η προσρόφηση πιθανώς να αυξάνεται με την αύξηση της καθαρότητας του οργανικού άνθρακα που περιέχεται στο έδαφος.

1.8 ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΤΟΥ ΒΟΡΙΟΥ ΣΤΗΝ ΔΥΤΙΚΗ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ

Η περιοχή έρευνας βρίσκεται στο Δυτικό τμήμα της Χαλκιδικής, 50 km. ΝΑ της Θεσσαλονίκης όπου και παρουσιάζονται θερμά και μεταλλικά νερά. Οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις του Β στα υπόγεια νερά της περιοχής αποτελούν σημαντικό πρόβλημα καθώς μερικά εκατομμύρια m³ υπόγειου νερού κρίθηκαν ακατάλληλα προς χρήση. Οι ανάγκες για μεγάλες ποσότητες νερού υψηλής ποιότητας είναι βασική προτεραιότητα της περιοχής λόγω της ταχείας οικιστικής και τουριστικής της ανάπτυξης. Συνεπώς η διευθέτηση του προβλήματος του Β αποτελεί επιτακτική ανάγκη.

Το υπόβαθρο της εξεταζόμενης περιοχής δομείται από ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους και γρανοδιορίτη μεσοζωικής ηλικίας (100 – 700 m πάχος), ενώ τα νεότερα ιζήματα ηλικίας Τριτογενούς-Τεταρτογενούς καταλαμβάνουν τη θαλάσσια λεκάνη των Μουδανιών – Επανομής, ξεπερνώντας τα 2000 m πάχος.

Χημικές αναλύσεις στα υπόγεια νερά 15 γεωτρήσεων στην περιοχή έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις του Β κυμαίνονται από 0,08 – 6,02 mg/l, υπερβαίνοντας σε κάποια δείγματα την ευρωπαϊκή οδηγία του 1 mg/l για το πόσιμο νερό. Οι επιτρεπτές συγκεντρώσεις Β για το αρδευτικό νερό είναι < 0,75 mg/l για τα ευαίσθητα φυτά, 0,75 – 3 mg/l για μέτριας ευαισθησίας φυτά και > 3 mg/l για φυτά μικρής ευαισθησίας. Σχεδόν όλα τα εξεταζόμενα νερά για άρδευση υπερέβησαν το χαμηλότερο όριο των 0.75 mg/l, ενώ πολλά δείγματα υπερέβησαν ακόμη και το ανώτερο όριο των 3 mg/l. Σαν αποτέλεσμα εκατομμύρια m³ υπόγειου νερού κρίθηκαν ακατάλληλα για χρήση.

Η προέλευση του Β στους καρστικούς και παράκτιους υδροφορείς στη Δυτική Χαλκιδική είναι ακόμη άγνωστη. Η πηγή προέλευσης του Β μπορεί να είναι ωστόσο, για τους υδροφόρους που εξετάστηκαν, τα υδροθερμικά νερά. Η παρουσία γεωθερμικού πεδίου στη περιοχή έρευνας μπορεί να μας οδηγήσει σε αυτή την υπόθεση.

Ζεστά νερά από καρστικούς υδροφορείς στην περιοχή της Νέας Τρίγλιας στη Δυτική Χαλκιδική είναι πλούσια σε Β. Η παρουσία του Β στα νέα υπόγεια νερά μπορεί να αποδοθεί στην ανάμειξη τους με υδροθερμικά καρστικά νερά. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι τα νερά που βρέθηκαν στην περιοχή Ελαιοχώρια και Νέα Τένεδος έχουν υψηλή περιοεκτικότητα σε Β σε αντίθεση με αυτά που υπάρχουν στην πλησίον αυτών και στα οποία βρέθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι γεωφυσικές έρευνες αποδεικνύουν ότι υπάρχουν κέρατα – πεδιάδες στην περιοχή αυτή. Συγκεκριμένα βρέθηκε καρστικός ασβεστόλιθος στην περιοχή Ελαιοχώρια στα 1000 m βάθος, ενώ στη Νέα Τένεδο είναι επιφανειακός. Εξαιτίας του ότι η πεδιάδα βρέθηκε σε αυτές τις δύο περιοχές, ο ασβεστόλιθος βρίσκεται σε μεγαλύτερο βάθος. Επιπλέον υπάρχει γρανοδιοριτικό πέτρωμα στα Ελαιοχώρια κάτω από τον καρστικό ασβεστόλιθο. Το μοντέλο που μπορεί να εξηγήσει αυτό το φαινόμενο είναι τούτο : το μετεωρικό νερό εισέρχεται στον ασβεστόλιθο και στο γρανοδιορίτη όπου εμπλουτίζεται με Β και

ταυτόχρονα αυξάνεται η θερμοκρασία του. Αυτό το υδροθερμικό καρστικό νερό αντλείται από τα Ελαιοχώρια και τη Νέα Τένεδο με κάποιες γεωτρήσεις. Αντιθέτως υπάρχουν κάποιες άλλες που επανατροφοδοτούνται από τα Νεογενή ιζημάτα τα οποία πληρώνουν την πεδιάδα. Ωστόσο λόγω του μεγάλου πάχους των ιζημάτων οι γεωτρήσεις δεν τροφοδοτούνται με νερό από τον καρστικό ορίζοντα.

Συμπερασματικά, υπάρχουν δύο πιθανές πηγές Β : α) υδροθερμικά νερά, β) διείσδυση θάλασσας με σχετικά μικρή συμβολή μόνο στην παράκτια ζώνη. Αυτό το νερό προέρχεται από ανάμιξη θαλάσσιου και υδροθερμικού νερού.



ΑΡΣΕΝΙΚΟ

2.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Το αρσενικό είναι τοξικό ιχνοστοιχείο για τα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο. Βρίσκεται στον κατάλογο των εξαιρετικά επικίνδυνων χημικών ουσιών της Αμερικανικής Επιτροπής Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA). Επειδή συνοδεύει τα ορυκτά του φωσφόρου, γι' αυτό βρίσκεται στα φωσφορικά λιπάσματα ως πρόσμειξη, καθώς επίσης και στα άλλα φωσφορικά παρασκευάσματα, όπως π.χ. τα απορρυπαντικά. Έχει τις ιδιότητες τόσο ενός μετάλλου όσο και ενός αμέταλλου. Κυρίως όμως η διεθνής βιβλιογραφία το συγκαταλέγει στα μέταλλα. Τέλος, χαρακτηρίζεται και σαν μεταλλοειδές.

Το αρσενικό απαντά στη φύση κυρίως με τη μορφή ανόργανων ενώσεων, ενώ σπάνια και εξαιρετικά μικρό ποσοστό της συνολικής συγκέντρωσής του απαντά με τη μορφή οργανικών. Το αρσενικόδες AsO_3^- ιόν του τρισθενούς αρσενικού και το αρσενικό ιόν AsO_5^- ιόν του πεντασθενούς αρσενικού αποτελούν τις κυριότερες μορφές του αρσενικού στο νερό (πίνακας 2.1). Στην πλέον συνηθισμένη περιοχή pH 6-8 το As(V) απαντά ως HAsO_4^- ή $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$, ενώ στην τιμή pH=7 οι συγκεντρώσεις των ιόντων αυτών είναι ισοδύναμες. Παράλληλα, στην ίδια περιοχή τιμών του pH το As(III) απαντά ως οξύ H_3AsO_3 . Την κατανομή των μορφών του αρσενικού εκτός από το pH επηρεάζουν και οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Το As(V) επικρατεί σε τιμές Eh 0-0,25 V, ανάλογα με την τιμή του pH και το As(III) επικρατεί σε αναγωγικό περιβάλλον (Ferguson and Garvis, 1972, Amy et al, 2000, από Μήτρακα κ.ά., 2002). Σε αναγωγικές συνθήκες είναι δυνατόν επίσης να συνυπάρχουν και μεθυλιωμένες μορφές του αρσενικού. Σύμφωνα με τα προηγούμενα, είναι προφανές ότι σε καλά οξυγονωμένα νερά κυριαρχεί το πεντασθενές αρσενικό, ενώ η απουσία οξυγόνου ευνοεί την ύπαρξη τρισθενούς αρσενικού (Edwards, 1994, από Μήτρακα κ.ά., 2002). Η συνολική συγκέντρωση του αρσενικού στο νερό μπορεί να κυμαίνεται από 1mg/l, μέχρι μερικά mg/l σε περιοχές με έντονη γεωθερμική δραστηριότητα.

Πίνακας 2.1 Μορφές αρσενικού και βαθμίδα οξειδωσης (από Κατσογιάννη, 2002)

Μορφές	Όνομα	Βαθμίδα οξειδωσης
AsO ₅ -	Αρσενικά	5+
AsO ₃ -	Αρσενικόδη	3+
CH ₃ AsO(OH) ₂	Monomethylarsonic acid	3+
(CH ₃) ₂ AsOOH	Dimethylarsinic acid	1+
AsH ₃	Αρσίνη	3-
(CH ₃) ₂ AsH	Διμέθυλαρσίνη	3-
(CH ₃) ₃ As	Τριμέθυλαρσίνη	3-

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες προσφέρουν αρσενικό στο περιβάλλον από τις καύσεις του άνθρακα (5.10³ τόνους το χρόνο), από την παραγωγή τσιμέντου (3.10³ τόνους το χρόνο), από ορυχεία κλπ. Συχνά εμφανίζεται με την μορφή ενώσεων με το θείο και με αρκετά μέταλλα (χαλκό, κοβάλτιο, μόλυβδο, ψευδάργυρο κλπ.).

Η μέση συγκέντρωσή του στον φλοιό της γης είναι περίπου 2 mg/Kg. Αν και εμφανίζεται, όπως είδαμε, με ποικίλα σθένη, αλλά και ταυτόχρονα σε οργανική και ανόργανη μορφή, ωστόσο τα επίπεδα του αρσενικού στο περιβάλλον συνήθως αναφέρονται σε όρους συνολικού αρσενικού. Αυτό το βαρύ μέταλλο είναι ισχυρά τοξικό και συσσωρεύεται στο υδάτινο περιβάλλον σε μορφή ενώσεων από τα απόνερα των βυρσοδειψείων, χημικών εργοστασίων, από την αλόγιστη χρήση κάποιων εντομοκτόνων, όπως του αρσενικούχου μολύβδου, καθώς και από την καύση ορυκτών λαδιών, οπότε μέρος της πιπτούσης τέφρας καταλήγει σε φυσικούς υγρούς αποδέκτες. Όταν το νερό μολυνθεί τυχαία από βιομηχανικές εκροές τότε βρίσκεται το As στο νερό. Ανόργανα άλατα και οργανικές ενώσεις που περιέχουν αρσενικό, όπως αρσενικό νάτριο και ασβέστιο, τριοξείδιο του αρσενικού (As₂O₃), αρσενικό μεθυλιούχο νάτριο κ.λ.π., χρησιμοποιούνται ευρύτατα σαν ζιζανιοκτόνα για να βοηθήσουν την βλάστηση του εδάφους καθώς και την υδρόβια βλάστηση.

Υπάρχουν και κάποιες άλλες φυσικές πηγές αρσενικού στη φύση. Τα ηφαιστεια προσφέρουν στο περιβάλλον 7000 - 17000 τόνους το χρόνο. Χαμηλές θερμοκρασίες εξαέρωσης προσφέρουν 16000 - 26000 τόνους As το χρόνο στο περιβάλλον. Η αιολική διάβρωση προσφέρει 2000 - 2500 τόνους το χρόνο. Η συνολική προσφορά αρσενικού στην ατμόσφαιρα από όλες αυτές τις πηγές, υπολογίζεται σε 73000 τόνους περίπου το χρόνο. Επίσης το αρσενικό προσφέρεται (ανθρωπογενώς) κατά 12080 τόνους το χρόνο κατά την τήξη του χαλκού, 1430 τόνους κατά την τήξη του μολύβδου και 780 τόνους το χρόνο κατά την τήξη του ψευδαργύρου. Το περιεχόμενο αρσενικό στον γαιάνθρακα διαφέρει από τόπο σε τόπο, μια μέση τιμή υπολογίζεται όμως στα 15 gr/ton γαιάνθρακα.

Το αρσενικό ανακυκλώνεται διαρκώς διαμέσου του αέρα, των ωκεανών και του εδάφους και η περιεκτικότητά του είναι υψηλότερη στο βόρειο ημισφαίριο της γης απ' ότι στο νότιο ημισφαίριο. Εισέρχεται στους ζωντανούς οργανισμούς και στα φυτά από το νερό και το έδαφος και ελευθερώνεται διαμέσου των διεργασιών της καύσης, της αποσύνθεσης και της εξαέρωσης.

Από τις κοινές μορφές του στο νερό, τα αρσενικά AsO_5^- , είναι λιγότερο τοξικά, ενώ οι ενώσεις του τρισθενούς αρσενικού είναι οι περισσότερο τοξικές τόσο για τα υδάτινα είδη, όσο και για τα θηλαστικά.

Πολλές ενώσεις του αρσενικού είναι διαλυτές στο νερό, και έτσι μπορούν να το μολύνουν, επίσης τα διαλυτά άλατα αρσενικού μπορεί να είναι βλαβερά για την διεργασία της άρδευσης. Βέβαια, η ακριβής μορφή του στο νερό δεν έχει ακόμη επακριβώς διευκρινιστεί. Ωστόσο, τρισθενείς και πεντασθενείς μορφές As έχουν βρεθεί στο νερό μαζί με κάποιες μορφές οργανικού αρσενικού.

2.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΦΥΣΗ

Το πόσιμο νερό αποτελεί μία από τις κύριες πηγές πρόσληψης αρσενικού, ενώ παράλληλα ο άνθρωπος προσλαμβάνει αρσενικό και από τις τροφές και τον αέρα. Μετά την απορρόφηση από τους πνεύμονες ή τη γαστρεντερική οδό, το αρσενικό μεταφέρεται με το αίμα σε όλα τα μέρη του σώματος και συσσωρεύεται σε μεγαλύτερα ποσοστά στο δέρμα, στα μαλλιά και στα νύχια, που λειτουργούν και ως οδοί απόρριψής του. Το μεγαλύτερο ποσοστό του απορροφημένου αρσενικού (-70%) αποβάλλεται γρήγορα με τα ούρα. Οι απόψεις σχετικά με το αν το αρσενικό ανήκει στα θρεπτικά για τον ανθρώπινο οργανισμό στοιχεία δίστανται. Θεωρείται πάντως γενικά αποδεκτό ότι ένα ισορροπημένο διαιτολόγιο για έναν ενήλικα πρέπει να περιλαμβάνει 12-40 mg As/d. Η πρόσληψη από το στόμα υψηλής δόσης αρσενικού οδηγεί σε ερεθισμό της γαστρεντερικής οδού, συνοδευόμενο από δυσκολία στην κατάποση, δίψα, αφύσικα χαμηλή πίεση και σπασμούς, ενώ μπορεί να προκληθεί θάνατος από καρδιαγγειακή ανεπάρκεια. Ο ανθρώπινος οργανισμός με μηχανισμούς μεθυλίωσης μπορεί να αδρανοποιήσει περίπου 200-250 mg As/d, άρα εάν η πρόσληψη είναι μεγαλύτερη, αναμένονται αρνητικές επιδράσεις στην υγεία, σοβαρότητας ανάλογης με το μέγεθός της. Η θανατηφόρα δόση (LD50) εκτιμάται για έναν ενήλικα στα 1-4 mg As/kg. Έκθεση σε δόση αρσενικού μεγαλύτερη από 500 mg As /kg/d για μικρό χρονικό διάστημα μπορεί να προκαλέσει σοβαρά αιματολογικά, νευρικά και γαστρεντερικά προβλήματα, καθώς επίσης πολλές άλλες ασθένειες, ενώ μπορεί να οδηγήσει και στον θάνατο. Δόσεις 30-300 mg As /kg/d για μικρή χρονική περίοδο δεν προκάλεσαν σοβαρά προβλήματα στους περισσότερους ανθρώπους, αν και μερικοί παρουσίασαν κάποιες σχετικά ήπιες

αντιδράσεις. Για μικρά χρονικά διαστήματα (1-90 ημέρες) ή για μακρές περιόδους (2-3 χρόνια) η πρόσληψη αρσενικού σε ποσότητα 50 mg As /kg/d μπορεί να οδηγήσει σε παθήσεις του συκωτιού, του νευρικού συστήματος, του δέρματος και της γαστρεντερικής οδού.

Η πιο συνήθης ένδειξη μακροχρόνιας έκθεσης σε χαμηλά επίπεδα αρσενικού μέσω του πόσιμου νερού είναι οι δερματικές αλλαγές, όπως η εμφάνιση ποικιλόμορφων κηλίδων στο δέρμα, υπερκεράτωση του δέρματος και διάφορες πληγές. Επίσης, κατά τη χρόνια έκθεση σε αρσενικό έχουν συνδεθεί διάφορα αγγειακά προβλήματα. Σε μια μικρή περιοχή, στις νοτιοδυτικές ακτές της Ταϊβάν, παρουσιάστηκε η ενδημική ασθένεια των «Μαύρων Ποδιών» (Blackfoot disease), μία περιφερική αγγειακή ασθένεια, προερχόμενη από υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού στο πόσιμο νερό.

Η βιολογική ημι-ζωή (χρόνος υποδιπλασιασμού ή ημίσειας ζωής) του αρσενικού κυμαίνεται μεταξύ 10 ωρών και μερικών ημερών. Δεν υπάρχουν δεδομένα που να αποδεικνύουν ότι το As συσσωρεύεται με την πάροδο του χρόνου. Χρόνια έκθεση σε αρσενικό περιεχόμενο στο πόσιμο νερό έχει αναφερθεί ότι προκαλεί σοβαρά νευρολογικά προβλήματα, αύξηση του όγκου του συκωτιού, ισχαιμικές καρδιακές παθήσεις και διαβήτη. Η USEPA έχει υπολογίσει ότι το ασφαλές όριο για χρόνια ή δια βίου έκθεση, θεωρώντας ότι το 100 % της έκθεσης προέρχεται από το πόσιμο νερό, είναι 0,3 mg /kg/d. Επομένως θεωρώντας 70 kg το μέσο βάρος ενός ενήλικα και 2 lt/d την κατανάλωση του πόσιμου νερού, το ασφαλές όριο προσδιορίζεται στα 10 mg As/lt. Καθώς στην πραγματικότητα στο πόσιμο νερό οφείλεται το 80 % της ολικής ημερήσιας πρόσληψης, και η πρόσληψη μέσω των τροφών είναι 50 mg As/d (η δια της εισπνοής ή δια του δέρματος πρόσληψη αρσενικού θεωρείται ασήμαντη), η επιτρεπτή συγκέντρωση του στο πόσιμο νερό υπολογίζεται στα 0-23 mg As/lt.

Το αρσενικό κατατάσσεται στις καρκινογενείς για τον άνθρωπο ουσίες, σύμφωνα με το Διεθνές Τμήμα Ερευνών για τον Καρκίνο (IARC) και την USEPA. Η USEPA προσδιόρισε την πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου του δέρματος στην τιμή 10⁻⁴ για ισόβια κατανάλωση νερού με συγκέντρωση σε αρσενικό 2 mg /lt, δηλαδή πιθανότητα να νοσήσει 1 άτομο στα 10.000. Επίσης, έχει αποδειχθεί η ύπαρξη σχέσης ανάμεσα στο αρσενικό που περιέχεται στο πόσιμο νερό και στον καρκίνο του συκωτιού, της ουροδόχου κύστης, του νεφρού, του πνεύμονα, της ρινικής κοιλότητας, του προστάτη και άλλων εσωτερικών οργάνων. Ερευνητές υπολόγισαν ότι η πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου για δια βίου κατανάλωση 1,6 lt /d πόσιμου νερού με συγκέντρωση As 2,5 mg /lt, είναι 10⁻³. Επίσης, υπολόγισαν ότι η δια βίου κατανάλωση 1 lt /d νερού με συγκέντρωση As 0,05 mg /kg αυξάνει ανησυχητικά την πιθανότητα θανάτου από καρκίνο σε 9,4 / 1000 για τους άντρες και 17,3 / 1000 για τις γυναίκες. Παρόλα αυτά, στις επιδημιολογικές μελέτες που αφορούσαν το αρσενικό του πόσιμου νερού δεν παρατηρήθηκαν αντίστοιχα επιβλαβείς συνέπειες στην υγεία, γεγονός που οδηγεί στην απαίτηση καλύτερης τεκμηρίωσης της επίδρασης του αρσενικού στον άνθρωπο.

Ο μηχανισμός εμφάνισης ασθενειών εξαιτίας της έκθεσης σε αρσενικό δεν είναι με ακρίβεια

γνωστός. Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι παρεμποδίζει τη λειτουργία ενδοκρινών αδένων, είτε επειδή διακόπτει, είτε επειδή μιμείται τη δράση των γλυκοκορτικοειδών. Εκτιμάται επίσης ότι οι ενώσεις του αρσενικού πιθανόν να προκαλούν άμεσα βλάβες στο DNA. Βρέθηκε ότι μεθυλωμένα παράγωγα του As(III), τα οποία παράγει ο ανθρώπινος οργανισμός με σκοπό την αδρανοποίηση του απορροφημένου αρσενικού, σχηματίζουν τελικά ενώσεις που προκαλούν τη διάσπαση του DNA (Kaltreider and Hamilton, 2001, από Μήτρακα κ.ά., 2002).

2.3 ΕΠΙΤΡΕΠΤΑ ΟΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΑΡΣΕΝΙΚΟ

Κατά κανόνα η συγκέντρωση του αρσενικού σε καλά οξυγονωμένα νερά δεν υπερβαίνει το νέο όριο των 10 mg/l που θεσπίστηκε με τις κοινοτικές οδηγίες 98/83/EK και 2003/40/EK (πίνακας 1.3, κεφάλαιο 1). Πιο συγκεκριμένα, η συνήθης ποσότητα του αρσενικού στο νερό είναι περίπου 2 mg/l. Επίσης, εξαιρουμένης της ρύπανσης και ανάλογα με το έδαφος που έρχεται σε επαφή ο υδροφορέας, ένα κρύο νερό δεν περιέχει αρσενικό περισσότερο από το προηγούμενο όριο ποσιμότητας των 50 mg/l, συγκέντρωση που δεν κρίνεται ιδιαίτερα επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης αρσενικού, κατά τα τελευταία 10 χρόνια, σε νερά ύδρευσης τόσο των μεγάλων ελληνικών πόλεων όσο και μικρότερων Δήμων και Κοινοτήτων κυρίως της Βόρειας Ελλάδας, έδειξε ότι μόνο το 15% περίπου από αυτά δεν πληροί το όριο των 10 mg/l (Mitrakas, 2000, από Μήτρακα κ.ά., 2002) χωρίς κανένα να υπερβαίνει τα 50 mg/l, γεγονός όμως που οδηγεί στην ανάγκη επεξεργασίας τους. Η Ε.Ε. συγκαταλέγει το αρσενικό στις τοξικές ουσίες που υπάρχουν στο νερό. Ανήκει στις τέσσερις τοξικότερες μεταλλικές ενώσεις του πόσιμου νερού μαζί με τον υδράργυρο, το κάδμιο και τον μόλυβδο. Υπέρβαση αυτού του ορίου επιβάλλει απόρριψη της πηγής υδροληψίας.

Στα φυσικά γλυκά νερά το συνολικό (οργανικό + ανόργανο + οποιαδήποτε άλλη μορφή) περιεχόμενο αρσενικό κυμαίνεται μεταξύ 0,4 - 1 mg/l. Το αρσενικό στο βρόχινο νερό είναι περίπου 0,2 mg/l, ενώ στα θαλάσσια (αλμυρά) νερά κυμαίνεται σε υψηλότερα επίπεδα, μεταξύ 1,5 και 1,7 mg/l. Τέλος, η μέγιστη επιτρεπτή συγκεντρωσή As στο νερό άρδευσης (ποτίσματος) είναι 100 mg/l = 0,1 mg/l.

Το αρσενικό στα ιζήματα του ενεργοποιείται από κάποια βακτήρια και μύκητες και πιστεύεται ότι μεθυλιώνεται (παρόμοια με τον υδράργυρο) κατά το πιο κάτω γενικό σχήμα :



μεθυλο-αρσενικό οξύ διμεθυλο-αρσενικό οξύ

Στη συνέχεια, το διμεθυλο - αρσενικό οξύ ανάγεται και σχηματίζεται $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ διμεθυλιούχο αρσενικό ή ακόμη και τριμεθυλιούχο αρσενικό $(\text{CH}_3)_3\text{As}$, τα οποία είναι πολύ τοξικά.

Ειδικά για το Νομό Θεσσαλονίκης (Απόφαση Νομάρχη με αριθμό ΔΥ/22374/91194, ΦΕΚ 82B/1⁰-2-94), έχουν καθορισθεί τα τυπικά ανώτατα επιτρεπτά όρια για τα υγρά απόβλητα, τα οποία μπορούν να διατεθούν σε τρεις διαφορετικούς αποδέκτες του Νομού. Τα όρια αυτά για το αρσενικό και τα άλλα συστατικά των νερών για τους τρεις φυσικούς αποδέκτες (Θερμαϊκός κόλπος, Αξιός, Λίμνη Βόλβη) φαίνονται στον πίνακα 1.4(κεφάλαιο 1) (Φυτίκας, 2004)

2.4 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ

Με τη μείωση της ανώτατης επιτρεπτής συγκέντρωσης αρσενικού στο πόσιμο νερό στα 10 mg /lt θεωρείται βέβαιο ότι πολλές περιοχές στον Ελλαδικό χώρο θα αντιμετωπίσουν το πρόβλημα της απομάκρυνσης του αρσενικού από το νερό της ύδρευσης. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές επεξεργασίας του νερού για την απομάκρυνση του περιεχόμενου αρσενικού. Κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες, κάθε τεχνική είναι ικανή να παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Οι συνήθεις τεχνικές επεξεργασίας διακρίνονται :

2.4.1. Συμβατηκές μεθόδους επεξεργασίας νερού και διεργασίες ρόφησης

- **κροκίδωση με θειϊκό αργίλιο $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3]$ ή με τρισθενή σίδηρο** (π.χ. FeCl_3 ή FeClSO_4) : με την προσθήκη του κροκιδωτικού σχηματίζεται ίζημα $\text{Al}(\text{OH})_3$ ή $\text{Fe}(\text{OH})_3$, στο οποίο παγιδεύεται το αρσενικό και απομακρύνεται μαζί με το ίζημα κατά τη διήθηση που ακολουθεί. Για τη μείωση της διαλυτότητας του αργιλίου απαιτείται ρύθμιση του pH στην περιοχή 6-7. Όταν χρησιμοποιείται τρισθενής σίδηρος δεν απαιτείται ρύθμιση του pH. Πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η απλότητά της.

- **ταυτόχρονη απομάκρυνση Fe/Mn** : με την προσθήκη ενός οξειδωτικού μέσου ο περιεχόμενος σίδηρος και ή το μαγγάνιο του νερού σχηματίζουν ιζήματα στα οποία παγιδεύεται το αρσενικό και απομακρύνεται με διήθηση. Η απόδοση της διεργασίας αυξάνεται με την προσθήκη γλαυκονίτη (greensand) ή κροκιδωτικού (π.χ. FeCl_3) και ή SO_2 και ή πολυμερούς συσσωμάτωσης.

Η φυσικοχημική οξείδωση του σιδήρου και του μαγγανίου αποτελεί συνηθισμένη διεργασία στην κατεργασία των υπογείων νερών, καθώς ο σίδηρος και το μαγγάνιο αποτελούν τους πιο συνηθισμένους ρύπους των υπογείων νερών. Η οξείδωση των στοιχείων αυτών οδηγεί στην παραγωγή αδιάλυτων οξειδίων, υδροξειδίων ή οξύ-υδροξειδίων, τα οποία μπορούν να βρουν εφαρμογή στην ταυτόχρονη απομάκρυνση αρσενικού με συγκαταβύθιση ή προσρόφηση. Έχει αναφερθεί, ότι κατά την

απομάκρυνση του σιδήρου, αρχικής συγκέντρωσης 2 mg/lit, επιτεύχθηκε απομάκρυνση αρσενικού 92%, από αρχική συγκέντρωση αρσενικού (V) 10 mg/lit (Edwards, 1994; Fields et al., 2000b, από Κατσογιάννη, 2002). Ακόμα και κατά την απομάκρυνση σιδήρου, αρχικής συγκέντρωσης 1 mg/lit, η απομάκρυνση του αρσενικού(V) ήταν 83%, για αρχική συγκέντρωση 22 mg/lit. Οι αποδόσεις αυτές δεν είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικές συγκρινόμενες με άλλες μεθόδους κατεργασίας, όπως η κροκίδωση και η ιοντοεναλλαγή. Προσφέρει όμως το πλεονέκτημα, ότι σε υπόγειο νερό που περιέχει σίδηρο και αρσενικό, είναι δυνατό κατά την απομάκρυνση του σιδήρου να παρατηρείται και απομάκρυνση του αρσενικού, χωρίς την επιπλέον προσθήκη αντιδραστηρίων ή την επιπλέον εφαρμογή ξεχωριστής μεθόδου. Η απομάκρυνση του μαγγανίου από υπόγεια νερά δεν έχει φανεί τόσο αποτελεσματική για την απομάκρυνση του αρσενικού, όπως η περίπτωση του σιδήρου. Για παράδειγμα, απομάκρυνση μαγγανίου αρχικής συγκέντρωσης 3 mg/lit, οδηγεί σε απομάκρυνση αρσενικού ποσοστού μόνο 69%, από αρχική συγκέντρωση 12,5 mg/lit (Edwards, 1994, από Κατσογιάννη, 2002).

Όσον αφορά την απομάκρυνση του τρισθενούς αρσενικού, κατά την εφαρμογή της φυσικοχημικής οξειδωσης σιδήρου και μαγγανίου από υπόγεια νερά, αυτή είναι αμελητέα και είναι απαραίτητη η προοξειδωση του τρισθενούς αρσενικού, ώστε να επιτύχουμε αποτελεσματική απομάκρυνση και οι τελικές συγκεντρώσεις να είναι σύμφωνες με τα όρια της νομοθεσίας για το αρσενικό στο πόσιμο νερό (Edwards, 1994, από Κατσογιάννη, 2002).

Μια άλλη παραλλαγή της οξειδωσης του μαγγανίου και της ταυτόχρονης απομάκρυνσης αρσενικού από υπόγεια νερά είναι, όπως αναφέραμε, και η εφαρμογή της διήθησης με χρήση «πράσινης άμμου» (greensand) (Bajrai and Chaudhurri, 1999, από Κατσογιάννη, 2002). Το ενεργό υλικό της πράσινης άμμου είναι ο γλαυκονίτης, ένα πράσινο ορυκτό, πλούσιο σε σίδηρο, το οποίο παρουσιάζει ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες. Η άμμος του γλαυκονίτη κατεργάζεται με υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO₄), μέχρι οι κόκκοι της άμμου να επικαλυφθούν με οξειδία του μαγγανίου, κυρίως με διοξείδιο του μαγγανίου. Η απομάκρυνση του αρσενικού με κατεργασία με πράσινη άμμο βασίζεται σε μια σειρά διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια της πράσινης άμμου. Οι διεργασίες αυτές είναι οξείδωση, ιοντοεναλλαγή και προσρόφηση (Ounvard 2002, από Κατσογιάννη, 2002). Οι ενώσεις του αρσενικού ανταλλάσσονται μεομάδες στην επιφάνεια του διοξειδίου του μαγγανίου (πιθανώς OH⁻) και με τον τρόπο αυτό συνδέονται στην επιφάνεια του στερεού. Επιπλέον το διοξείδιο του μαγγανίου μπορεί να ασκήσει οξειδωτική δράση, μετατρέποντας το τρισθενές αρσενικό προς πεντασθενές, το οποίο στη συνέχεια προσροφάται στην επιφάνεια της «πράσινης άμμου»

Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι από την οξείδωση του τρισθενούς αρσενικού, ανάγεται το οξειδωμένο μαγγάνιο, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται αυξημένες συγκεντρώσεις δισθενούς μαγγανίου στην έξοδο. Η αποτελεσματικότητα της διήθησης με «πράσινη άμμο» εξαρτάται από την ποιότητα του νερού που πρόκειται να κατεργαστεί. Έρευνες έχουν δείξει ότι όταν το νερό περιέχει

αυξημένες ποσότητες δισθενούς σιδήρου, τότε η απομάκρυνση του αρσενικού αυξάνεται κατακόρυφα. Η παρουσία θεικών δεν φαίνεται να επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου, όμως η παρουσία δισθενών κατιόντων, όπως το ασβέστιο επιδρά αρνητικά στην απομάκρυνση του αρσενικού (EPA, 2000, από Κατσογιάννη, 2002).

-Προσρόφηση αρσενικού σε οξείδια μετάλλων / κλίνη ενεργού αλουμίνας : τα οξείδια των μετάλλων αποτελούν ικανοποιητικά προσροφητικά για την απομάκρυνση του αρσενικού από υδατικά διαλύματα. Η μελέτη της προσρόφησης του αρσενικού στα οξείδια αυτά είναι πολύ διαδεδομένη και αρκετές βιβλιογραφικές αναφορές υπάρχουν που περιγράφουν το φαινόμενο. Στον πίνακα 2.2 αναφέρονται μερικές από τις κυριότερες μελέτες που έχουν γίνει για την προσρόφηση του αρσενικού στα οξείδια σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου.

Κατά τη διέλευση του νερού από κλίνη ενεργού αλουμίνας, το αρσενικό προσροφάται στην επιφάνειά της αντικαθιστώντας OH^- . Η απόδοση της διεργασίας μεγιστοποιείται με μείωση του pH σε τιμές 5,5 - 6,0 με προσθήκη οξέος. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η μείωση της απόδοσης της αλουμίνας, της οποίας ο έλεγχος επίσης δεν μπορεί να γίνεται σε συνεχή βάση, η απαίτηση αναγέννησής της με διάλυμα καυστικού νατρίου και έκπλυσής της με θειικό οξύ και η αντικατάστασή της μετά από 3 - 4 αναγεννήσεις. Μετά το τέλος της διεργασίας απαιτείται διόρθωση του pH και φθορίωση του νερού.

-ιοντοεναλλαγή : Το νερό διέρχεται από κλίνη ισχυρά αλκαλικής ιοντοεναλλακτικής ρητίνης με βάση το πολυστυρένιο και χλωριούχα στα σημεία ιοντοεναλλαγής. Το περιεχόμενο αρσενικό αντικαθιστά τα Cl^- . Η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από τη συγκέντρωση θεικών ιόντων στο νερό, για τα οποία η ρητίνη εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η μείωση της απόδοσης της ρητίνης, της οποίας ο έλεγχος μάλιστα δεν μπορεί να γίνεται σε συνεχή βάση, και η απαίτηση αναγέννησής της με διάλυμα χλωριούχου νατρίου.

Εκτός από τη διεργασία αυτή (πολυστυρένιο - χλωριούχα) χρησιμοποιούνται και άλλα διηθητικά μέσα με οξείδια του σιδήρου (σφαιρίδια πολυστυρενίου, polyHIPE και αλγινικού ασβεστίου).

Αυτή η μέθοδος φυσικοχημικής επεξεργασίας που αποσκοπεί στη μελέτη της απομάκρυνσης του αρσενικού από το νερό ονομάζεται «προσροφητική διήθηση». Η αρχή λειτουργίας αυτής της μεθόδου βασίζεται στην επικάλυψη κατάλληλου διηθητικού μέσου με συγκεκριμένο προσροφητικό (άμορφα οξείδια σιδήρου), ώστε

Πίνακας 2.2 Μελέτες προσρόφησης αρσενικού σε οξείδια μετάλλων (από Κατσογιάννη, 2002)

Οξείδια σιδήρου	Σχόλιο	Βιβλιογραφική πηγή
Άμορφα οξείδια του σιδήρου	Κινητική μελέτη και εξάρτηση της προσρόφησης από την τιμή pH. Προσρόφηση As(III& V) σε HFO (202 mg-I). Βρέθηκαν υψηλές χωρητικότητες προσρόφησης As(III&V) 4-5 mol As κσ-I	Raven, 1998
Άμορφα οξείδια του σιδήρου	Ισόθερμες προσρόφησης για As(III&V) για pH Προσαρμόζουν σε ισόθερμη Langmuir σε χαμηλές συγκεντρώσεις και σε γραμμική σε υψηλές συγκεντρώσεις.	Pierce and Moore, 1982.
Άμορφα οξείδια του σιδήρου	Προσρόφηση As(III&V) σε συγκεντρώσεις περιβαλλοντικής σημασίας μεταξύ pH 4-9. Συμφωνία με αποτελέσματα από Dzombak and Morel. Η παρουσία SO ₄ ελάττωσε την προσρόφηση, ειδικά σε χαμηλές τιμές pH, ενώ η παρουσία ασβεστίου αύξησε την προσρόφηση σε υψηλές τιμές pH.	Wilkie and Hering, 1996
Άμορφα οξείδια του σιδήρου	EXAFS μελέτη της προσρόφησης As(V) χρησιμοποιώντας φερριυδρίτη 2 γραμμών. Σχηματισμός ισχυρών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Κορεσμός σε λόγο As/Fe 0.68.	Waychunas, 1993.
Κοκκώδες υδροξείδιο του σιδήρου	Ισόθερμες As(V). Ανταγωνισμός από θειικά σε τιμή pH μικρότερη από 7 μόνο. Ανταγωνισμός φωσφορικών σε φυσικές συγκεντρώσεις	Dehaus <i>et al.</i> , 1998
Γκαιτίτης	EXAFS και XANES μελέτες προσρόφησης As(III). Προτείνουν το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας	Manning <i>et al.</i> , 1998.
Γκαιτίτης	Μελέτες EXAFS προσρόφησης As(V) και Cr(VI). Προτεινόμενά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας σε χαμηλή επικάλυψη επιφάνειας και διπλά σύμπλοκα	Fedorf <i>et al.</i> , 1997

	εσωτερικής σφαίρας σε υψηλή επικάλυψη επιφάνειας.	
Άμορφα οξειδία Αργιλίου	As(V) σε Al(OH) ₃ , μεταξύ pH 3-10. Η χωρητικότητα προσρόφησης ήταν 15 mol kg-t σε pH 5.	Anderson, 1976.
Ενεργοποιημένη Αλούμινα	Προσρόφηση As(V) και As(III) σε ενεργοποιημένη αλούμινα. Μελέτες σε σχέση με την τιμή pH, κινητική, στήλες(breakthrough). Μοντελοποίηση με ισόθερμη Langmuir και μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης	Ghosh and Yuan, 1987
Οξειδία μαγγανίου	Ίση προσρόφηση As(III) και As(V). Προσρόφηση 5 mol As mol-tMn. Η προσρόφηση ακολουθεί Ισόθερμη Freundlich.Οξειδωση As(III) σε As(V).	Driehaus, 1995
Οξειδία μαγγανίου	Μελέτη οξειδωσης As(III) και προσρόφηση As(V) σε Οξειδία μαγγανίου.	Oscarson, 1993

το τροποποιημένο μέσο να μπορεί να δράσει ταυτόχρονα ως διηθητικό και προσροφητικό. Ως προσροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται τα άμορφα οξειδία του σιδήρου τα οποία αποτίθενται σε τρία διαφορετικά διηθητικά μέσα. Τα τροποποιημένα μέσα χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της απομάκρυνσης του αρσενικού σε σταθεροποιημένες κλίνες ανοδικής ροής. Τα μέσα που εξετάστηκαν, τα οποία αναφέραμε, ήταν το πολυστυρένιο, το polyHIPE και το αλγινικό ασβέστιο. Και τα τρία υλικά είναι πολυμερή, αλλά παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες, κυρίως όσον αφορά το πορώδες τους, το οποίο επιδρά σημαντικά στην ποσότητα του σιδήρου που μπορεί να ακινητοποιηθεί στα διηθητικά μέσα.

Ο σκοπός των πειραμάτων, που έχουν πραγματοποιηθεί, είναι η μελέτη της απομάκρυνσης του αρσενικού, ώστε το επεξεργασμένο υγρό να περιέχει συγκεντρώσεις αρσενικού χαμηλότερες από το όριο της νομοθεσίας των 10 mg/l. Μελετήθηκε η επίδραση που έχει το διηθητικό μέσο στην αποτελεσματικότητα της προσροφητικής διήθησης, ενώ επίσης ο απώτερος σκοπός αυτών των πειραμάτων ήταν η μελέτη της ικανότητας των μέσων αυτών για χρήση ως μέσα ακινητοποίησης ένυδρων υδροξυ-οξειδίων του σιδήρου για εφαρμογή τους σε εγκαταστάσεις πλήρους κλίμακας, με στόχο την κατεργασία υπογείων νερών με βιολογική οξειδωση των διαλυμένων συστατικών (Fe, Mn, As) από αυτόχθονες μικροοργανισμούς. Επίσης, έγινε μελέτη παραμέτρων που δεν μπορούν να εξεταστούν εύκολα σε εγκαταστάσεις πλήρους κλίμακας, όπως η επίδραση της τιμής του pH και η επίδραση της ποσότητας του σιδήρου που ακινητοποιείται. Παράλληλα, μελετήθηκαν και άλλες

παράμετροι, όπως η παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων στο προς κατεργασία νερό, η επίδραση της μορφής του αρσενικού (III ή V), η αρχική συγκέντρωση του αρσενικού και η γραμμική ταχύτητα λειτουργίας των κλινών. Το αποτελεσματικότερο μέσο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το τροποποιημένο polyHIPE. Το μέσο αυτό μπορεί να κατεργαστεί περίπου 275 όγκους κλίνης πριν, η συγκέντρωση του αρσενικού στην έξοδο να ξεπεράσει τα 10 mg/Lt. Παρόμοια αποτελέσματα έδωσε η χρήση των τροποποιημένων σφαιριδίων αλγινικού ασβεστίου, ενώ η χρήση των σφαιριδίων πολυστυρενίου δεν ήταν εξίσου αποτελεσματική.

Η γραμμική ταχύτητα επηρεάζει σημαντικά την αποτελεσματικότητα της μεθόδου, καθώς με τη μείωση της αυξάνεται ο αριθμός των όγκων κλίνης που μπορούν να κατεργαστούν πριν η κλίνη να φθάσει στο οριακό σημείο λειτουργίας. Η παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων επηρεάζει αρνητικά την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του αρσενικού. Τα αποτελέσματα ήταν σαφώς βελτιωμένα όταν τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με χρήση απιονισμένου νερού, ενώ η παρουσία φωσφορικών σε συγκεντρώσεις 400 mg/Lt, έχει σαν αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της αποτελεσματικής προσρόφησης του αρσενικού, με συνέπεια οι τελικές συγκεντρώσεις του να ξεπερνούν τα 10 mg/Lt, από την έναρξη της κατεργασίας.

Το κυριότερο συμπέρασμα όμως, που προκύπτει από τα πειράματα φυσικοχημικής κατεργασίας με προσροφητική διήθηση είναι ότι όταν το αρσενικό βρίσκεται με την τρισθενή του μορφή, τότε η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ελαττώνεται ραγδαία. Ακόμα και κάτω από τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας, η κατεργασία τρισθενούς αρσενικού, φτάνει σε οριακό σημείο λειτουργίας μετά από κατεργασία 32 όγκων κλίνης, όταν αντίστοιχα η κατεργασία για την απομάκρυνση του πεντασθενούς αρσενικού φτάνει στο οριακό σημείο λειτουργίας μετά από 225 όγκους κλίνης. Τα αποτελέσματα αυτά, που βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες, υποδεικνύουν την ανάγκη εφαρμογής κατάλληλου σταδίου προκαταρκτικής οξειδωσης πριν από την εφαρμογή της κύριας διαδικασίας απομάκρυνσης του αρσενικού.

2.4.2. Διεργασίες χημικής αποσκλήρυνσης

Κατά την χημική ιζηματοποίηση του ασβεστίου και μαγνησίου, μαζί με τη σκληρότητα απομακρύνεται και το αρσενικό. Η απόδοση της διεργασίας αυξάνεται με την αύξηση του pH και την προσθήκη σιδήρου ως κροκιδωτικού.

2.4.3 Διεργασίες μεμβράνης

-**αντίστροφη όσμωση**: Με την εφαρμογή πίεσης στην πλευρά της μεμβράνης όπου το νερό έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άλατα, το νερό διέρχεται καθαρό διαμέσου της μεμβράνης, ενώ τα άλατα και το αρσενικό συγκεντρώνονται στην επιφάνειά της και διαχωρίζονται. Το αρσενικό διαχωρίζεται επίσης και με τη νανοδιήθηση, η οποία είναι διεργασία «αντίστροφης όσμωσης» σχετικά χαμηλής πίεσης που χρησιμεύει κυρίως για την επιλεκτική αφαίρεση σκληρότητας. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι επομένως η ταυτόχρονη αφαίρεση σχεδόν όλων των συστατικών του νερού μαζί με το αρσενικό.

- **κροκιδωση με τρισθενή σίδηρο - μικροδιήθηση** : με την προσθήκη του κροκιδωτικού σχηματίζεται ίζημα $\text{Fe}(\text{OH})_3$, στο οποίο παγιδεύεται το αρσενικό και τα συσσωματώματα απομακρύνονται με μεμβράνη μικροδιήθησης. Η μέθοδος αυτή αποτελεί ουσιαστικά παραλλαγή των συμβατικών μεθόδων απομάκρυνσης του αρσενικού, κατά την οποία αντί για τα κλασικά αμμόφιλτρα χρησιμοποιούνται μεμβράνες μικροδιήθησης για τη συγκράτηση του ιζήματος.

2.4.4 Απομάκρυνση αρσενικού με συνδυασμό βιολογικής και Φυσικοχημικής κατεργασίας

Αποτελεσματική είναι και η τεχνική απομάκρυνσης του αρσενικού από τα υπόγεια νερά με συνδυασμό βιολογικής με τη φυσικοχημική μέθοδο κατεργασίας. Η βιολογική μέθοδος κατεργασίας που εφαρμόστηκε αναφέρεται στη βιολογική οξειδωση του διαλυτού σιδήρου και μαγγανίου στα υπόγεια νερά. Η οξειδωση των στοιχείων αυτών λαμβάνει χώρα από το διαλυμένο οξυγόνο, με την καταλυτική επίδραση των μικροοργανισμών. Οι μικροοργανισμοί αυτοί είναι αυτόχθονες στα υπόγεια νερά και κάτω από κατάλληλες συνθήκες δυναμικού οξειδοαναγωγής, pH και διαλυμένου οξυγόνου καταλύουν την οξειδωση των διαλυτών μορφών του σιδήρου και του μαγγανίου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία αδιάλυτων υδρόξυ-οξειδίων.

α) απομάκρυνση τρισθενούς αρσενικού : Η απομάκρυνση του τρισθενούς αρσενικού μελετήθηκε για αρχικές συγκεντρώσεις 35-45 mg/l και βρέθηκε ικανοποιητική απομάκρυνση της τάξης του 75-80%. Η μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του τρισθενούς αρσενικού διεξήχθη στη συνέχεια και έγινε για μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων (35-160 mg/l) (σχήμα 2). Για αρχικές συγκεντρώσεις As(III) μέχρι 60 mg/l η % απομάκρυνση παραμένει σχετικά σταθερή, της τάξης του 80%. Αυξανόμενης όμως της συγκέντρωσης ελαττώνεται δραστικά με αποτέλεσμα οι τελικές συγκεντρώσεις (μετά την κατεργασία) να ξεπερνούν το όριο της νομοθεσίας. Η μείωση αυτή της απομάκρυνσης μπορεί να αποδοθεί σε κορεσμό του προσροφητικού μέσου, καθώς η αναλογία

σιδήρου προς αρσενικό είναι της τάξης του 45 (για αρχική συγκέντρωση 60-65 $\mu\text{g/l}$) και ελαττώνεται στο 17 για αρχικές συγκεντρώσεις τρισθενούς αρσενικού 165 mg/l . Η απομάκρυνση του τρισθενούς αρσενικού γενικά απαιτεί πολύ μεγάλες αναλογίες σιδήρου προς αρσενικό, καθώς η προσρόφηση του τρισθενούς αρσενικού δεν ευνοείται από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Ο χρόνος επαφής επίσης μπορεί να μην ήταν αρκετός, ώστε να παρατηρηθεί αυξημένη απομάκρυνση των υψηλότερων συγκεντρώσεων τρισθενούς αρσενικού, συνεπώς η ελάττωση της απομάκρυνσης μπορεί να εξαρτάται από την κινητική της σχετικής αντίδρασης.

Πίνακας 2.3 Εκλεκτικός προσδιορισμός των μορφών του αρσενικού (speciation) στην είσοδο και έξοδο της κατεργασίας.

Συνολική συγκέντρωση αρσενικού στην είσοδο($\mu\text{g/l}$)	166,5	125,8	35,4
Συγκέντρωση As(III) στην είσοδο($\mu\text{g/l}$).	160,7	121,8	33,6
Συνολική συγκέντρωση αρσενικού στην έξοδο($\mu\text{g/l}$)	49,6	28,4	6,9
Συγκέντρωση As(III) στην έξοδο ($\mu\text{g/l}$)	46,87	25,1	6,34

Ο εκλεκτικός προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του αρσενικού στα δείγματα μετά την ολοκλήρωση της κατεργασίας (speciation) έδειξε, ότι η παραμένουσα συγκέντρωση του αρσενικού είναι κυρίως με την μορφή του τρισθενούς αρσενικού, όπως φαίνεται στον πίνακα 2.3

Τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στο αρχικό συμπέρασμα, ότι υπό τις εφαρμοζόμενες συνθήκες, η πιθανή οξείδωση του τρισθενούς αρσενικού είτε δεν επιτυγχανόταν, είτε δεν ήταν ολοκληρωτική με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται αποτελεσματική απομάκρυνση για αρχικές συγκεντρώσεις As(III) μεγαλύτερες από 60 mg/l .

β) απομάκρυνση πεντασθενούς αρσενικού : παρόμοιες πειραματικές συνθήκες για την απομάκρυνση του πεντασθενούς αρσενικού, όπως για το τρισθενές, έδειξαν ότι το πεντασθενές αρσενικό απομακρύνεται σε ποσοστά υψηλότερα από 90% ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωσή του. Ακόμα και για αρχική συγκέντρωση 200 $\mu\text{g/l}$, η τελική συγκέντρωση που ανιχνεύθηκε ήταν

κάτω από το όριο της νομοθεσίας (10 $\mu\text{g}/\text{lt}$). Στην περίπτωση του πεντασθενούς αρσενικού, ο ρόλος των μικροοργανισμών δεν είναι σαφής. Η απομάκρυνση οφείλεται στην προσρόφηση του $\text{As}(\text{V})$ στα οξειδία του σιδήρου, με αποτέλεσμα την δημιουργία αρσενικού σιδήρου, η οποία είναι ιδιαίτερα αδιάλυτη ένωση ($K_{\text{sp}} 10^{-22}$) (Jekel, 1994) και απομακρύνεται στη συνέχεια με συνδυασμένη προσρόφηση και διήθηση από το διηθητικό μέσο, που έχει επικαλυφθεί με προσροφητικό υλικό (βιογενή άμορφα οξειδία του σιδήρου).

Επομένως παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του πεντασθενούς αρσενικού δεν επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση, τουλάχιστον μέχρι συγκεντρώσεων 200 $\mu\text{g}/\text{lt}$. Συνεπώς μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ακόμα και στην απομάκρυνση του πεντασθενούς αρσενικού οι μικροοργανισμοί διαδραματίζουν ρόλο. Σε κάθε περίπτωση όμως, η παρουσία των μικροοργανισμών είναι απαραίτητη για τη δημιουργία των προσροφητικών που σε αυτή την περίπτωση είναι τα άμορφα οξειδία του σιδήρου, καθώς η τεχνική αυτή είναι συνδυασμένη μέθοδος για συναπομάκρυνση σιδήρου και αρσενικού, από ρυπασμένα νερά

Στον πίνακα 2.4 που ακολουθεί συνοψίζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των κυριοτέρων μεθόδων κατεργασίας, που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση του αρσενικού από τα φυσικά νερά ή τα υγρά απόβλητα.

Για την αύξηση της απόδοσης όλων των τεχνικών απομάκρυνσης του αρσενικού, προστίθεται και ένα οξειδωτικό κατά την επεξεργασία, καθώς έχει αποδειχθεί ότι το $\text{As}(\text{V})$ απομακρύνεται με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα από όλες τις τεχνικές όπως αναφέραμε. Η ισχυρή ταχύτατη οξειδωτική δράση του O_3 το καθιστά πρώτη επιλογή έναντι του υποχλωριώδους νατρίου, το οποίο μάλιστα βλάπτει τις μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης και τις ιοντοεναλλακτικές ρητίνες. Η επιλογή της τεχνικής απομάκρυνσης αρσενικού από το νερό εξαρτάται από τις εξής παραμέτρους (Μήτρακας κ.ά., 2002) :

- τη συγκέντρωση του αρσενικού και των άλλων συστατικών που περιέχει το νερό
- την παροχή
- το πάγιο και λειτουργικό κόστος. Γενικά το κόστος των τεχνικών απομάκρυνσης του As αυξάνει με την ακόλουθη σειρά: συμβατικές διεργασίες < κλίνη ενεργού αλουμίνιας ή ιοντοεναλλαγή < αντίστροφη ώσμωση
- την **πολυπλοκότητα** της διεργασίας
- τα **υπολείμματα** που προκύπτουν από κάθε τεχνική και τον τρόπο διάθεσης τους

Πίνακας 2.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυριοτέρων μεθόδων κατεργασίας

Τεχνολογία κατεργασίας	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Θρόμβωση – κροκίδωση	<ul style="list-style-type: none"> • Μεγάλη απομάκρυνση πεντασθενούς αρσενικού (>95%) • Δεν επηρεάζεται από την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων 	<ul style="list-style-type: none"> • Δεν είναι αποτελεσματική για την Απομάκρυνση του As (III) • Η απόδοσή της ελαττώνεται με μεταβολή του pH • Παράγει ποσότητες τοξικής λάσπης • Απαιτεί καλά εκπαιδευμένο προσωπικό
Αποσκλήρυνση με χρήση υδράσβεστου	<ul style="list-style-type: none"> • Ικανοποιητική απομάκρυνση πεντασθενούς αρσενικού • Η απομάκρυνση συμβαίνει ταυτόχρονα με την αποσκλήρυνση 	<ul style="list-style-type: none"> • Δεν είναι αποτελεσματική για την Απομάκρυνση του τρισθενούς αρσενικού • Απαιτεί επαναρρύθμιση του pH • Παράγει ποσότητες τοξικής λάσπης
Προσρόφηση	<ul style="list-style-type: none"> • Απομακρύνει το πεντασθενές αρσενικό αποτελεσματικά και είναι αποτελεσματικότερη για την απομάκρυνση του τρισθενούς αρσενικού από ότι οι άλλες μέθοδοι • Δεν παράγει μεγάλες ποσότητες τοξικής λάσπης • Το υλικό μπορεί να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί 	<ul style="list-style-type: none"> • Απαιτεί ορισμένο χρόνο επαφής για βέλτιστη απομάκρυνση • Ανταγωνιστικά ανιόντα επιδρούν αρνητικά στην απομάκρυνση • Η απόδοση ελαττώνεται με αύξηση της τιμής του pH
Νανοδιήθηση αντίστροφη ώσμωση	<ul style="list-style-type: none"> • Πολύ αποτελεσματική απομάκρυνση πεντασθενούς Αρσενικού • Ταυτόχρονα απομακρύνει και άλλα ιόντα, παρέχοντας νερό υψηλής ποιότητας • Δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων 	<ul style="list-style-type: none"> • Δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την απομάκρυνση του τρισθενούς αρσενικού • Υψηλό κόστος λειτουργίας, εξαιτίας υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων • Δεν είναι κατάλληλη για χρήση σε σημεία εισόδου (POE)
Ιοντοεναλλαγή	<ul style="list-style-type: none"> • Αποτελεί ικανοποιητική μέθοδο κυρίως όταν χρησιμοποιείται σαν στάδιο συμπληρωματικής απομάκρυνσης (polishing step) 	<ul style="list-style-type: none"> • Δεν είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση του τρισθενούς αρσενικού • Δεν είναι αποτελεσματική για την κατεργασία νερών με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών

Εάν το υπόλειμμα βρίσκεται σε υγρή μορφή, οι εναλλακτικές λύσεις διάθεσης είναι:

- Απόρριψη σε υδάτινο αποδέκτη όταν οι τιμές των ρυπαντών είναι χαμηλότερες από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια εκπομπής υγρών αποβλήτων, όπως αυτά ορίζονται από τις οικίες Νομαρχιακές Αποφάσεις.

- Απόρριψη στο δίκτυο αποχέτευσης που το μεταφέρει σε εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, όταν η συγκέντρωση του αρσενικού είναι μέσα στα όρια αποδοχής.

Εάν το υπόλειμμα βρίσκεται σε στερεή μορφή, οι εναλλακτικές λύσεις διάθεσης είναι :

- Διάθεση στο έδαφος επιφανειακά ή διασπορά σε αγρούς μαζί με άλλα υπολείμματα, όταν η συγκέντρωση του As στη λάσπη είναι χαμηλότερη από τα αντίστοιχα όρια.

- Υγειονομική ταφή με επιχωμάτωση, όταν το υπόλειμμα δεν περιέχει ελεύθερο νερό και το αρσενικό είναι προσροφημένο πάνω σε ένα στερεό, το οποίο δεν χαρακτηρίζεται τοξικό με βάση την εξέταση TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) της USEPA. Η λύση αυτή είναι πιο πιθανή για το υπόλειμμα μιας διεργασίας απομάκρυνσης αρσενικού με εξαίρεση τα υπολείμματα των διεργασιών αντίστροφης ώσμωσης.

Στον Ελλαδικό χώρο δεν υπάρχουν ειδικές εγκαταστάσεις για την απόρριψη τοξικών υπολειμμάτων. Επομένως τα υπολείμματα υγρής μορφής πρέπει να μετατρέπονται σε στερεής μορφής με χρήση τεχνικών αφυδάτωσης, οι οποίες προφανώς θα αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της συνολικής επεξεργασίας του νερού.

2.4.5 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ ΤΗΣ ΠΗΓΗΣ ΤΗΣ ΕΥΑΓΓΕΛΙΣΤΡΙΑΣ ΣΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, ΜΕ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε συσκευή διήθησης ανοδικής ροής. Οι κλίνες διήθησης ήταν πληρωμένες με σφαιρίδια πολυστυρενίου και εμβολιάστηκαν με λάσπη οξειδίων σιδήρου και μικροοργανισμών οξείδωσης σιδήρου από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υπογείου νερού του Ερευνητικού Ινστιτούτου του Βερολίνου. Μετά τον εμβολιασμό άρχισε η επεξεργασία του νερού, με συνεχή προσθήκη στην τροφοδοσία (spiking) δισθενούς σιδήρου και αρσενικού (III ή V), καθώς οι αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών στο υπό επεξεργασία νερό ήταν πολύ χαμηλές.

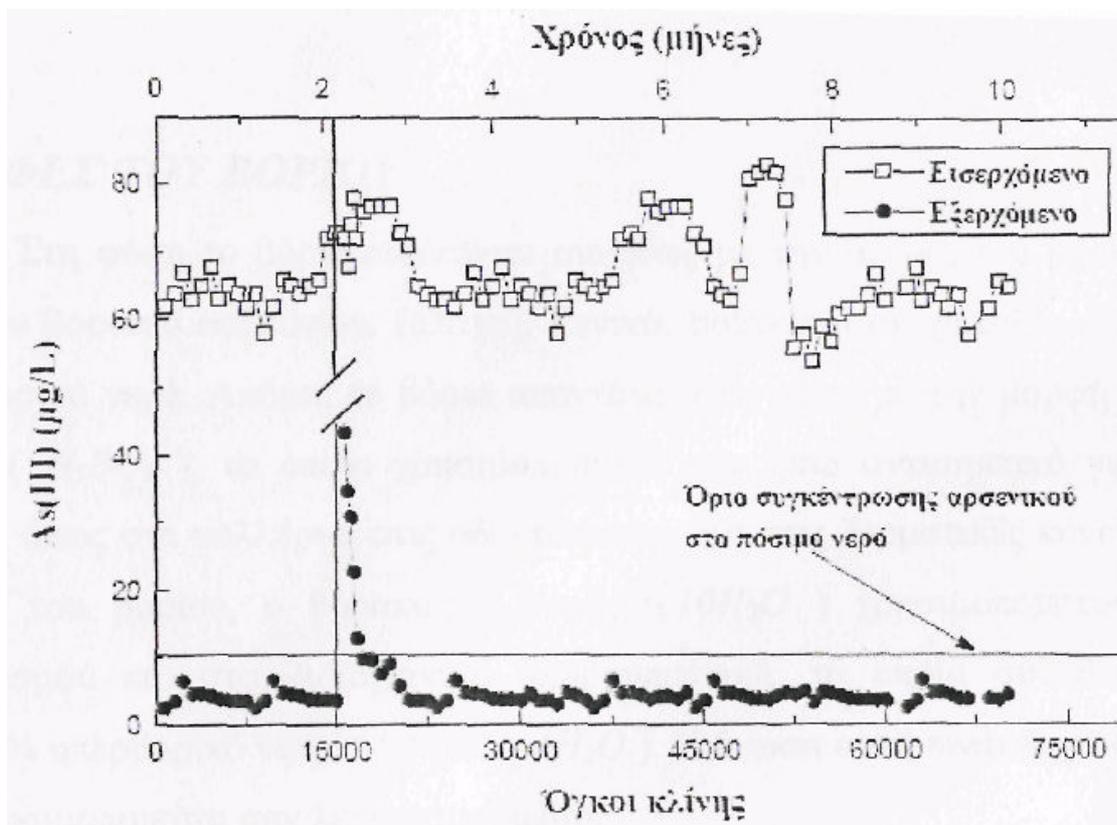
Η μέθοδος εφαρμόστηκε για την κατεργασία του υπογείου νερού από την πηγή της Ευαγγελίστριας στη Θεσσαλονίκη. Μελετήθηκε η διαδικασία εκκίνησης της μεθόδου και η λειτουργία της για μεγάλο χρονικό διάστημα. Για χρονικό διάστημα 10 μηνών μελετήθηκε η συναπομάκρυνση σιδήρου, αρχικής συγκέντρωσης 1-1,2 mg/lit, και τρισθενούς αρσενικού, αρχικής συγκέντρωσης 60-80

μg/lit. Οι συγκεντρώσεις των δυο μετάλλων στην έξοδο της επεξεργασίας ήταν συνεχώς χαμηλότερες από τα αντίστοιχα όρια της Ευρωπαϊκής Ένωσης, χωρίς να παρατηρηθούν κάποια προβλήματα λειτουργίας της μεθόδου σε όλο αυτό το χρονικό διάστημα. Παράλληλα μελετήθηκε η διακοπή της λειτουργίας της μεθόδου και το χρονικό διάστημα που χρειάζεται για να επανακάμψει μετά την επαναλειτουργία της. Τα φίλτρα παρέμειναν χωρίς τροφοδοσία νερού για 1 μήνα. Κατόπιν επανατροφοδοτήθηκαν με υπόγειο νερό επιρρυπασμένο με σίδηρο και αρσενικό. Χρειάστηκαν περίπου 1000 όγκοι κλίνης, πριν η μέθοδος αρχίσει να λειτουργεί και πάλι αποτελεσματικά, για την ικανοποιητική απομάκρυνση των συστατικών. Το χρονικό διάστημα αντιστοιχεί περίπου σε 4 ημέρες συνεχούς κατεργασίας (σχήμα 2.4.1).

Η μελέτη της απομάκρυνσης αρσενικού έδειξε τη σταθερότητα της μεθόδου όσον αφορά τις τελικές συγκεντρώσεις αρσενικού. Σε διάστημα 10 μηνών και για κατεργασία περίπου 70000 όγκων κλίνης, η τελική συγκέντρωση του αρσενικού δεν

ξεπέρασε τα 10 μg/lit. Η απομάκρυνση του σιδήρου επίσης ήταν αποτελεσματική και η τελική συγκέντρωση δεν ξεπέρασε τα 100 μg/lit. Στο διάγραμμα σημειώνεται επίσης, το σημείο που διεκόπη η λειτουργία της εγκατάστασης. Η διακοπή της λειτουργίας διήρκεσε περίπου 1 μήνα. Κατά τη διάρκεια της διακοπής της λειτουργίας δεν τροφοδοτούνταν η συσκευή με νερό και απλά οι στήλες ήταν γεμάτες με νερό. Στη συνέχεια η συσκευή τέθηκε ξανά σε λειτουργία με τροφοδοσία ίδιων ποσοτήτων σιδήρου και αρσενικού, όπως και πριν από τη διακοπή.

Σχήμα 2.4.1



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΙΔΗΡΟΣ-ΜΑΓΓΑΝΙΟ

3.1 ΣΙΔΗΡΟΣ

3.1.1 Γενικά

Ο σίδηρος Fe, ανήκει στην 8 (ή VIII) ομάδα του περιοδικού πίνακα. Αποτελεί το 5,4% του στερεού φλοιού της Γης και είναι το δεύτερο σε αφθονία μέταλλο μετά το αργίλιο, είναι όμως το πρώτο στοιχείο στο σύνολο της Γης γιατί αποτελεί το κύριο συστατικό του εσωτερικού αυτής.

Χρησιμοποιείται περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο μέταλλο, η ετήσια παγκόσμια παραγωγή του σιδήρου είναι δεκαπέντε και πλέον φορές μεγαλύτερη από ότι μαζί του αλουμινίου, του χαλκού, του ψευδαργύρου, του μολύβδου, του νικελίου, του κασσιτέρου και του μαγγανίου.

Η εισαγωγή του σιδήρου στην καθημερινή ζωή προσδιορίζει ιστορικά μια εποχή που θεωρείται αφετηρία εξέλιξης και προόδου της ανθρωπότητας, την Εποχή του Σιδήρου, η αρχή της οποίας τοποθετείται γύρω στα 1200π.Χ.

Ο σίδηρος ελεύθερος πάντα σε ορισμένους μετεωρίτες, αυτούσιος σίδηρος παρατηρήθηκε επίσης σε μεμονωμένες περιπτώσεις στη γη (Γροιλανδία). Τα πιο σημαντικά ορυκτά σιδήρου είναι ο μαγνητίτης, Fe_3O_4 , φυσικό μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου, ο αιματίτης Fe_2O_3 , ο λειμωνίτης $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, ο σιδηρίτης $FeCO_3$, χαμοσίτης $(Fe, Mg)_3(Si, Al)_2O_5(OH)_4$ και ο σιδηροπυρίτης FeS_2 .

Ο σίδηρος είναι επιπλέον και ένα από τα κύρια συστατικά του υπόγειου νερού. Στον παρακάτω πίνακα δίνεται η κύρια προέλευσή του, όπως αυτή δόθηκε από τους : Bowen 1980, Todd 1980, Skinner-Brian 1969, Durfer-Baker 1964.

Συστατικό	Κύρια προέλευση
Ολικός Σίδηρος (Fe)	<p>Μαγματικά πετρώματα : αμφίβολοι, σιδηρομαγνησιούχοι μαρμαρυγίες, σουλφίδια του δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου μαγνητίτης (FeS, FeS_2, Fe_3O_4)</p> <p>Ψαμμικά πετρώματα : οξείδια, ανθρακικά και σουλφίδια του σιδήρου, αργιλικά ορυκτά</p>

Η παρουσία στρωμάτων, φακών ή τσεπών από τύρφη (συνήθως), ή λιγνίτη (σπανιότερα), ή ακόμη φυτικών λειψάνων στους χαλαρούς ιζηματογενείς υδροφόρους, είναι δυνατόν, κάτω από αναγωγικές

συνθήκες, να προκαλέσουν εμπλουτισμό του νερού σε ιόντα σιδήρου (και μαγγανίου) . Το σχιστολιθικό νερό περιέχει συνήθως, υψηλά ποσά Fe. Ο σίδηρος που ελευθερώνεται κατά την αποσάθρωση των μαρμαρυγιών, αμφιβόλων και πυριτών, παραμένει σε διάλυση μόνο με το pH και το Eh. Αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις ιόντων σιδήρου απαντούν, συνήθως, σε αναγωγικά περιβάλλοντα. Έχει αναφερθεί συκέντρωση σιδήρου 5.1 mg/l σε υπόγειο νερό γάββρων (White et al., 1963).

Ισότοπα σιδήρου

Ο φυσικός σίδηρος αποτελείται από τέσσερα σταθερά ισότοπα με μαζικούς αριθμούς 54, 56, 57 και 58. Από αυτά το αφθονότερο είναι το ισότοπο ^{56}Fe που βρίσκεται σε αναλογία περίπου 91%.

Επιπλέον παρασκευάστηκαν τεχνητά τέσσερα ραδιοϊσότοπα του σιδήρου με μαζικούς αριθμούς 52, 53, 55 και 59. Από αυτά ενδιαφέρον παρουσιάζει το ισότοπο ^{59}Fe που είναι βήτα ραδιενεργό και χρησιμοποιείται ως ιχνηθέτης.

Μορφές σιδήρου

Ένα φαινόμενο που εμφανίζεται στο σίδηρο, όπως και σε πολλά μέταλλα, είναι ο πολυμορφισμός ή αλλοτροπία που συνίσταται στο ότι ο τύπος του κρυσταλλικού πλέγματος και η σταθερά πλέγματος μεταβάλλονται με τις συνθήκες του περιβάλλοντος. Ο σίδηρος μέχρι τη θερμοκρασία των 910°C χαρακτηρίζεται από κυβικό χωροκεντρωμένο κρυσταλλικό πλέγμα (α-σίδηρος), ενώ στην περιοχή θερμοκρασιών $910-1400^{\circ}\text{C}$ αποκτά κυβικό ολοεδρικά κεντρωμένο κρυσταλλικό πλέγμα (γ-σίδηρος). Από τους 1400°C μέχρι τη θερμοκρασία τήξης του ($1539\pm 5^{\circ}\text{C}$) ο σίδηρος αποκτά πάλι κυβικό χωροκεντρωμένο κρυσταλλικό πλέγμα (δ-σίδηρος), οι αποστάσεις όμως μεταξύ των ατόμων στον δ-σίδηρο είναι μεγαλύτερες από ότι στον α-σίδηρο (σχήμα 3.1.1)

Σχήμα 3.1.1



Οι μεταβολές αυτές συνοπτικά παριστάνονται ως εξής :

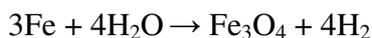


Χημική συμπεριφορά του σιδήρου

Οι συνηθέστερες βαθμίδες οξειδωσης του σιδήρου είναι +2 και +3, γεγονός που δικαιολογείται από την ηλεκτρονική του διαμόρφωση και στην πολύ σπάνια περίπτωση +6, π.χ. στην ένωση K_2FeO_4 .

Ο καθαρός σίδηρος είναι πολύ δραστικό μέταλλο και ενώνεται απευθείας με πολλά αμέταλλα στοιχεία. Θερμαινόμενος σε υψηλή θερμοκρασία στον αέρα καίγεται και μεταβάλλεται σε Fe_3O_4 . Στην συνηθισμένη θερμοκρασία, όταν εκτίθεται στην ατμόσφαιρα παρουσία υγρασίας, ο σίδηρος οξειδώνεται και σχηματίζει το ερυθροκαστανό ένυδρο οξείδιο $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Η αντίδραση οξειδωσης ενισχύεται από την παρουσία CO_2 στην ατμόσφαιρα. Το σχηματιζόμενο ένυδρο οξείδιο του σιδήρου είναι η γνωστή σκουριά (rust). Η διάβρωση αυτή του σιδήρου έχει σαν συνέπεια την αχρήστευση τεράστιων ποσοτήτων σιδήρου και προϊόντων του σιδήρου και για την παρεμπόδιση της έχουν επινοηθεί πολλές μέθοδοι αντιδιαβρωτικής προστασίας.

Κατά τη διαβίβαση υπέρθερμων ατμών πάνω από διάπυρο σίδηρο, επέρχεται σε μεγάλη έκταση οξειδωσή του :



Ο καθαρός σίδηρος διαλύεται σε αραιά υδατικά διαλύματα οξέων με έκλυση υδρογόνου και σχηματισμό των αντίστοιχων αλάτων του δισθενούς σιδήρου. Με πυκνό θειικό οξύ, διαλύεται προς θειικό σίδηρο και διοξείδιο του θείου :



Όταν βυθιστεί σε πυκνό νιτρικό οξύ αποκτά την παθητική κατάσταση, οξειδώνεται δηλαδή η επιφάνειά του και έτσι προφυλάγεται από την περαιτέρω προσβολή.

Ο ρόλος του σιδήρου στο σύστημα «ακόρεστη - κορεσμένη» ζώνη

Ο σίδηρος είναι σύνθετος συστατικό των αναγωγικών νερών. Σε pH 5-8 ο σίδηρος απαντά ως Fe^{2+} . Ο αερισμός του νερού σε pH ≈ 7 οδηγεί ταχύτατα τον Fe^{2+} σε οξειδωση σε Fe^{3+} με αποτέλεσμα την καθίζηση ιζήματος από οξείδια και υδροξείδια του Fe. Κύριες πηγές Fe^{2+} στο υπόγειο νερό είναι η διάλυση των ορυκτολογικών συστατικών των πετρωμάτων, που περιέχουν Fe^{2+} . Η διάλυση των αμφιβόλων και των πυρόξενων γίνεται ταχύτερα σε αναγωγικό από όσο σε οξειδωτικό περιβάλλον. Στο οξειδωτικό περιβάλλον ο ρυθμός της διάλυσης μειώνεται με το χρόνο ενώ στο αναγωγικό περιβάλλον ο ρυθμός είναι σταθερός. Το ίδιο ισχύει και για τη διάλυση των υπόλοιπων πυριτικών αλάτων καθώς και του μαγνητίτη.

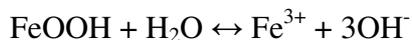
Η αναγωγική διάλυση των σιδηροξειδίων και των FeOH είναι σημαντική με την παρουσία H₂S, ή μεθανίου, ή διαλυμένης οργανικής ύλης που παίζουν το ρόλο του δέκτη ηλεκτρονίων. Η διαδικασία διάλυσης επιταχύνεται από την παρουσία οργανικών δεσμών, όπως εκείνων των εστέρων του οξαλικού οξέος π.χ. αλλά και ασκορβικών αλάτων (Appelo-Postman, 1994). Ο συνδυασμός οργανικών δεσμών και αναγωγικών ουσιών συντελεί στην ταχύτερη διάλυση. Σημαντικός είναι επίσης ο ρόλος της βακτηριακής δράσης στους υδροφόρους, μέσω της αναγωγής του FeOOH και ταυτόχρονης οξειδωσης οργανικής ύλης.

Στις ζώνες φυσικής εκφόρτισης των υδροφόρων π.χ. στις κοίτες των ποταμών, όπου υπόγειο νερό πλούσιο σε Fe²⁺ έρχεται σε επαφή με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, ο Fe²⁺ οξειδώνεται σε Fe³⁺ και αποτίθεται ίζημα οξυ-υδροξειδίων του Fe. Έχει παρατηρηθεί η δημιουργία λωρίδων οξυ-υδροξειδίων του Fe αλλά και οξειδίων του Mn στα όρια της στάθμης του υδροφόρου.

Η διαλυτότητα των διαφόρων οξυ-υδροξειδίων του Fe μπορεί να συγκριθεί με τη χρήση του «γινομένου ενεργοτήτων» IAP ("ion activity product"):

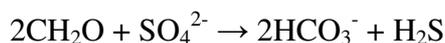
$$IAP_{FeOOH} = [Fe^{3+}] [OH^-]^3$$

Η πιο πάνω σχέση ισχύει τόσο για τη σειρά του αιματίτη (Fe₂O₃) όσο και του γκαιτίτη (FeOOH) :



Η πιο πάνω ασταθής μορφή είναι το άμορφο Fe(OH)₃ και η πιο σταθερή ο Fe₂O₃. Με την πάροδο του χρόνου οι ασταθείς φάσεις ανακρυσταλλώνονται σε πιο ευσταθείς φάσεις (με αποτέλεσμα την αύξηση της ευστάθειας των οξυ-υδροξειδίων του Fe) μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την διαλυτότητα του Fe²⁺. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις Fe²⁺ ο παράγων που ελέγχει τη διαλυτότητά του μπορεί να είναι ο σιδερίτης (FeCO₃). Ο FeCO₃ είναι μια συνηθισμένη πρόσμιξη στον ασβεστίτη και το δολομίτη. Έχει αναφερθεί η ανάπτυξη σιδερίτη σε λιγνίτη σε αναγωγικούς υδροφόρους καθώς και σε τέλματα γλυκού νερού και λίμνες.

Ιδιαίτερα στενή όμως είναι η σχέση ανάμεσα στην αναγωγή των θεικών και το σχηματισμό σουλφιδίων του σιδήρου. Σύμφωνα με την αντίδραση :



η αναγωγή των θεικών από οργανική ύλη οδηγεί στη δημιουργία H₂S. Η αντίδραση αυτή καταλύεται από τα βακτήρια του γένους Desulfonibrio. Το παραγόμενο H₂S αντιδρά με τα οξείδια του Fe που υπάρχουν στη στερεά φάση του υδροφόρου και σχηματίζουν σουλφίδια του Fe (πυρίτες). Τα γλυκά νερά είναι συνήθως φτωχά σε H₂S αλλά μπορούν να εμπλουτιστούν από τη διάλυση ανυδρίτη, γύψου, την οξείδωση των πυριτών, τη διείδυση θαλασσινού νερού, την όξινη βροχή και τέλος από τη χρήση λιπασμάτων. Ο έντονος ρυθμός άντλησης των υδρογεωτρήσεων μπορεί να προκαλέσει έντονη αναγωγή

των θεικών με αποτέλεσμα την 'ελευθέρωση' στο υπόγειο νερό θειοαναγωγικών βακτηρίων που οδηγούν στην απόφραξη των φιλτροσωλήνων με σουλφίδια του σιδήρου.

3.1.2 ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Τα μεταλλεύματα του σιδήρου μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις ομάδες.

- Μεταλλεύματα μαγνητικού οξειδίου Fe^{III} ή μεταλλεύματα μαγνητίτη τα οποία περιέχουν 50-70% σίδηρο και αποτελούνται κυρίως από το ορυκτό μαγνητίτη, Fe_3O_4 . Τέτοια μεταλλεύματα περιέχουν συνήθως ελάχιστο θείο και αυτά ανάγονται πιο δύσκολα από τα παρακάτω.
- Μεταλλεύματα άνυδρου οξειδίου Fe^{III} τα οποία περιέχουν 50-70% σίδηρο με τη μορφή ερυθρού αιματίτη, Fe_2O_3 . Οι αιματίτες ανάγονται ευκολότερα από τα μεταλλεύματα μαγνητίτη και συνήθως περιέχουν πολύ λίγο θείο και φώσφορο. Οι ερυθροί αιματίτες με περιεκτικότητα σε σίδηρο 40-50% και μεγάλη περιεκτικότητα σε πυριτικά (30-40%) ονομάζεται quartzites. Στα μεταλλεύματα αυτά είναι απαραίτητη προκατεργασία εμπλουτισμού.
- Μεταλλεύματα ένυδρου οξειδίου Fe^{III} τα οποία περιέχουν 25-50% σίδηρο με τη μορφή λειμωνίτη, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, μαζί με μια ποικίλλουσα ποσότητα προσροφημένου ύδατος (υγρασίας). Η περιεκτικότητα του λειμωνίτη σε σίδηρο είναι σχετικά μικρή ενώ τα περισσότερα μεταλλεύματα λειμωνίτη περιέχουν προσμίξεις φωσφόρου και θείου και σε ορισμένες περιπτώσεις, αρσενικού. Τα μεταλλεύματα λειμωνίτη πρέπει να υποστούν προκαταρκτικά εμπλουτισμό.
- Μεταλλεύματα ανθρακικού Fe^{II} τα οποία περιέχουν 30-37% σίδηρο με τη μορφή του ορυκτού σιδηρίτη, ανθρακικού σιδήρου, $FeCO_3$. Κατά τη θέρμανση, λόγω διάσπασης του σιδηρίτη σύμφωνα με την αντίδραση : $FeCO_3 \rightarrow FeO + CO_2$, η περιεκτικότητα σε σίδηρο ανεβαίνει σε 50-60%.

Χαρακτηριστικό γνώρισμα των μεταλλευμάτων αυτών είναι η υψηλή καθαρότητα ως προς το θείο και το φώσφορο.

Ορυκτά σιδηροπυρίτη FeS_2 , παρά τη μεγάλη τους αφθονία δεν χρησιμοποιούνται στη μεταλλουργία του σιδήρου. Αυτό οφείλεται στο ότι ο σίδηρος που παράγεται από σιδηροπυρίτη περιέχει θείο περίπου 0,5% το οποίο επιδρά δυσμενώς στις μηχανοτεχνικές ιδιότητες του μετάλλου. Η χρησιμοποίηση του σιδηροπυρίτη περιορίζεται αποκλειστικά στην παραγωγή θεικού οξέος, H_2SO_4 .

3.1.3 Η ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΗΝ ΦΥΣΗ, ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΥΤΟΥ

Ο σίδηρος είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την ανθρώπινη διατροφή. Περιέχεται σε έναν αριθμό βιολογικά σημαντικών πρωτεϊνών για παράδειγμα στην αιμογλοβίνη και στα κυτοχρώματα καθώς επίσης και σε αρκετά οξειδο-αναγωγικά ένζυμα. Ακόμη ο σίδηρος εμπεριέχεται και σε πρωτεΐνες που παίζουν βασικό ρόλο στη φωτοσύνθεση.

Οι υπολογισμοί της ελάχιστης ημερήσιας απαίτησης του οργανισμού σε σίδηρο κυμαίνονται μεταξύ 7-14 mg/άτομο, εξαρτώμενοι από το φύλο και την ηλικία. Οι έγκυες γυναίκες χρειάζονται κατά προσέγγιση ένα ποσό γύρω στα 15 mg/day. Συνολικά η μέση ημερήσια απαίτηση του οργανισμού σε σίδηρο είναι περίπου 10 mg/άτομο. (από όλες τις πηγές : τροφή, πόσιμο νερό, αέρας).

Το ποσό του σιδήρου που απορροφάται από τον οργανισμό (κατά την λήψη του Fe) ποικίλει μεταξύ 1-20%, ανάλογα με την ηλικία, το φύλο και τη φυσιολογική κατάσταση του κάθε ατόμου. Στα περισσότερα άτομα, γύρω στο 10% του καταπινόμενου σιδήρου απορροφάται. Υποχρεωτικά ο οργανισμός χάνει στα περιττώματα, στα ούρα και με τον ιδρώτα ένα ποσό γύρω στο 1 mg/day. Μεταξύ του 60-70% του απορροφηθέντος σιδήρου χρησιμοποιείται στην παραγωγή της αιμογλοβίνης (ή αιμοσφαιρίνης). Ένα 5% (του απορροφώμενου σιδήρου) αξιοποιείται στην παραγωγή μυογλοβίνης και το υπόλοιπο ποσό σιδήρου αποθηκεύεται κύρια στο συκώτι (ήπαρ), στο μυελό των οστών και στο σπλήνα.

Η κατάποση του σιδήρου σε μεγάλες ποσότητες έχει σαν αποτέλεσμα μία κατάσταση γνωστή σαν αιμοχρωμάτωση (στην οποία οι συνήθεις (φυσιολογικοί) ρυθμιστικοί μηχανισμοί δεν λειτουργούν αποτελεσματικά). Είναι μία κατάσταση στην οποία συμβαίνει βλάβη στους ιστούς, σαν αποτέλεσμα της συσσώρευσης του σιδήρου. Η αιμοχρωμάτωση δεν έχει αποδειχθεί στα τεστ στα πειραματόζωα κατά την λήψη υπερβολικά υψηλών δόσεων σιδήρου, απ' αυτά.

Μικρά παιδιά έχουν δηλητηριαστεί από την κατάποση μεγάλων ποσοτήτων δισκίων (ταμπλέτων) σιδήρου.

Μία ελάττωση σιδήρου στον ορό συχνά παρατηρείται μετά από ένα καρδιακό επεισόδιο (έμφραγμα του μυοκαρδίου). Καθώς ο ασθενής αναρρώνει (επανέρχεται στην φυσιολογική του κατάσταση δηλαδή), τα επίπεδα Fe στον ορό επιστρέφουν στις φυσιολογικές τους τιμές. Λιγότερο σημειακές αλλαγές, βρέθηκαν στους ιστούς καθώς και στον ορό ασθενών με αρτηριοσκλήρωση είτε με υπέρταση.

Το γενικό συμπέρασμα σειράς ερευνών είναι ότι, δεν υπάρχει κάποια κατεύθυνση τέτοια που να αποδεικνύει εάν ο σίδηρος παίζει ένα ρόλο στην αιτιολογία των καρδιοαγγειακών παθήσεων. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι η έλλειψη σιδήρου από τον οργανισμό προκαλεί αναιμία.

Ανάλογα με το pH του πόσιμου νερού τα άλατα του δισθενούς σιδήρου είναι ασταθή και κατακρημνίζουν σαν αδιάλυτα υδροξειδία του σιδήρου και εναποτίθενται σαν χρωματισμένα με σκουριά κατακάθια ύδατος. Τέτοια νερά συχνά δεν έχουν ωραία γεύση (είναι άνοστα) και κηλιδώνουν (λερώνουν-λεκιάζουν) τα ρούχα κατά την πλύση τους μ' αυτά. Επίσης ο σίδηρος προάγει την ανάπτυξη, των «βακτηρίων σιδήρου». Αυτοί οι μικροοργανισμοί αντλούν την ενέργεια τους κατά την οξείδωση του δισθενούς σε τρισθενή σίδηρο.

Συνήθως τα πιο πάνω προβλήματα εμφανίζονται όταν ο σίδηρος προσεγγίζει τα 0,3 mg/l. Γι' αυτό θα πρέπει να διατηρείται το επίπεδο σιδήρου στο νερό, κάτω απ' αυτή την τιμή.

3.1.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι απομάκρυνσης του σιδήρου. Παρακάτω γίνεται μία σύντομη αναφορά στις μεθόδους αυτές.

Μέθοδοι απομάκρυνσης Fe⁺⁺ :

1. Χλωρίωση – Φίλτραση,
2. φίλτρα ελαφρόπετρας,
3. αερισμός, κατακάθιση, φίλτραση $4\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{CO}_2$,
4. καταλυτικά φίλτρα
5. κολλοειδή φίλτρα,
6. οξειδωτικά φίλτρα,
7. ιοντοανταλλάκτες (π.χ. ζεόλιθοι $\text{Fe}(\text{HCO})_2 + \text{Na}_2\text{Z} \rightarrow \text{FeZ} + 2\text{NaHCO}_3$, Αναγέννηση $\text{FeZ} + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{Z} + \text{FeCl}_2$ (BETZ 1962). Προϋπόθεση όλος ο σίδηρος να είναι διαλυτός, γιατί ο τρισθενής δημιουργεί προβλήματα στο ζεόλιθο όπως και η θολότητα,
8. Αποσκληρυντές

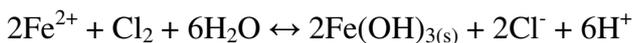
Μέθοδοι απομάκρυνσης Fe⁺⁺⁺ :

1. Οξειδωτικά φίλτρα,
2. φίλτρα ελαφρόπετρας,
3. φίλτρα κατακάθισης,
4. φίλτρα κολλοειδή,
5. φίλτρα καταλυτικά,
6. συσσωμάτωση,



7. κατακάθιση,
8. διήθηση (BETZ 1962)

Οι αντιδράσεις οξείδωσης του σιδήρου:



Απομάκρυνση του σιδήρου και του μαγγανίου από το υπόγειο νερό με οξείδωση και φιλτράρισμα.

Οι Donald Ellis, Christian Bouchard και Gaetan Lantagne μελέτησαν την απομάκρυνση του σιδήρου από το υπόγειο νερό με τη μέθοδο της οξείδωσης και του μικροφιλτραρίσματος. Παρακάτω δίνονται οι μέθοδοι αυτές, όπως τις κατέγραψαν.

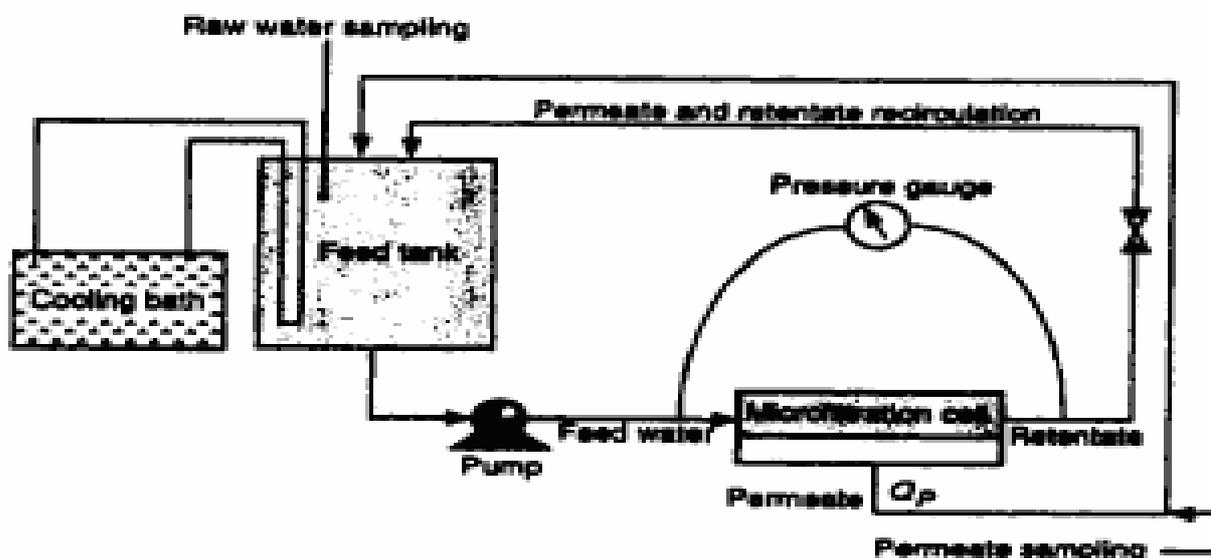
Οι συνήθεις διαδικασία για την απομάκρυνση του σιδήρου από το υπόγειο νερό συνίσταται στην οξείδωση και το βαθύ φιλτράρισμα. Για την οξείδωση του Fe^{++} χρησιμοποιούνται γενικά οξυγόνο ή πιο ισχυρά οξειδωτικά όπως KMnO_4 . Στη συνέχεια τα στερεά παράγωγα της οξείδωσης ($\text{FeOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) φιλτράρονται μέσα από ένα κοκκώδες στρώμα, συνήθως πράσινη άμμο. Ένα βήμα χορήγησης αέρα μπορεί να προηγηθεί της οξείδωσης για την οξυγόνωση και απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα, θειικά και άλλα ευμετάβλητα υποστρώματα. Οι συνήθεις διεργασίες λειτουργούν αρκετά καλά για συνολικές συγκεντρώσεις Fe κάτω από 5mg/l και κατά την απουσία διαλυτών οργανικών υλών. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, μεγάλες ποσότητες από στερεά τείνουν να συντομεύσουν το φιλτράρισμα και καθιστούν την όλη διαδικασία ασύμφορη.

Εναλλακτικές διαδικασίες έχουν προταθεί ώστε να διευκολυνθεί η διαδικασία και να επιτραπεί η απομάκρυνση μεγάλων ποσοτήτων σιδήρου με την παρουσία ή απουσία διαλυτών οργανικών υλών. Αυτές οι εναλλακτικές, ενισχύουν τη συνήθη διαδικασία απομάκρυνσης του Fe, τη βιολογική διαδικασία και την απομάκρυνση με τη χρήση μεμβράνης. Δύο προσεγγίσεις είναι πιθανές για την τελευταία επιλογή : ο ευθύς διαχωρισμός με τη χρήση μόνο της μεμβράνης ή ο συνδυασμός οξείδωσης και μεμβράνης. Οι Lapointe και Barrette ανέφεραν αποτελέσματα για την αντίστροφη όσμωση ενός υπόγειου νερού, ενώ οι Middleton και Hendershaw παρουσίασαν αποτελέσματα για το νανοφιλτράρισμα ενός χρωματισμένου υπόγειου νερού. Και στις δύο περιπτώσεις η ρύθμιση του pH ήταν απαραίτητη για τη διατήρηση του Fe στη διαλυτή του κατάσταση για την αποφυγή ρύπανσης της μεμβράνης. Οι Mourato και Smith και αργότερα ο Cote et al παρουσίασαν μία περιπτώσιολογία που

αφορούσε την απομάκρυνση του σιδήρου από το υπόγειο νερό με οξείδωση και μικροφιλτράρισμα. Αυτή η διαδικασία αποσιδήρωσης είναι παρόμοια με τη συνήθη διαδικασία έκτος από το ότι το βαθύ φιλτράρισμα αντικαθίσταται από το μικροφιλτράρισμα. Το προσδοκώμενο πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι να έχει μια εύχρηστη μονάδα αποχωρισμού που να παράγει υψηλής ποιότητας νερό, από μια ευρεία σειρά ακατέργαστης ποιότητας νερού.

Η διαδικασία οξείδωσης που επιλέχθηκε αποτελείται από 2 στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η οξείδωση του σιδήρου με το οξυγόνο. Τα δείγματα νερού είναι οξυγονωμένα με φυσαλίδες αέρα και το pH είναι ρυθμισμένο $8,1 \pm 0,1$ με NaOH για να ασφαλίσει την οξείδωση του Fe για την οποία επιτρέπονται 15 λεπτά που την εξασφαλίζουν απολύτως. Όλα τα πειράματα μικροφιλτραρίσματος συνοδεύονταν με νερό που περιέχει ολοκληρωτικά οξυγονωμένο σίδηρο.

Το δεύτερο στάδιο είναι το μικροφιλτράρισμα. Το σύστημα μικροφιλτραρίσματος φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Είναι ένα συνηθισμένο σύστημα μεμβράνης που χρησιμοποιείται στα εργαστήρια. Το τροφοδοτούμενο αιώρημα σιδήρου και μαγγανίου είναι εγκατεστημένο σε μια δεξαμενή και διατηρείται στους 8°C με ένα σύστημα ψύξης για να εξομοιώνει την πραγματική θερμοκρασία του φυσικού υπόγειου νερού. Το αιώρημα κυκλοφορεί μέσω ενός κελιού μικροφιλτραρίσματος με μια θετική αντλία μετάπτωσης ελεγχόμενης ροής.



. Microfiltration set-up.

Σχήμα 3.1.4 : διάταξη μικροφιλτραρίσματος

Απομάκρυνση του σιδήρου από υπόγεια νερά πλούσια σε υδρογονάνθρακα

Οι Paolo Berbenni , Alfieri Pollice, Roberto Canziani, Liliana Stabile και Fiotenzo Nobili εφάρμοσαν μεθόδους απομάκρυνσης του σιδήρου από υπόγειο νερό πλούσιο σε υδρογονάνθρακες. Στο παρακάτω κείμενο περιγράφεται η έρευνα τους.

Οι δοκιμές εκτελέστηκαν σε δείγματα εδάφους και υπόγειου νερού που πάρθηκαν από μια περιοχή ενός εγκαταλελειμμένου διυλιστηρίου πετρελαίου που βρίσκεται βόρεια της πεδιάδας της Lombardia στην Ιταλία και έδειξαν μόλυνση, κυρίως εξαιτίας των υδρογονανθράκων που ήταν διάσπαρτοι σε όλον τον υδροφόρο ορίζοντα. Το έδαφος στην περιοχή αυτή περιέχει επίσης σίδηρο σε συγκεντρώσεις 6 έως 16gkg^{-1} . Υπό κανονικές συνθήκες ο σίδηρος έχει χαμηλή διαλυτότητα σε ιζηματογενή στρώματα, αλλά ο διαχωρισμός του ανάμεσα στην υγρή και τη στερεά φάση εξαρτάται από το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής.

Σε μια βιολογική εγκατάσταση απομάκρυνσης του σιδήρου, καθώς οι υδρογονάνθρακες μπορούν να προσροφηθούν από τα λήμματα και μερικώς να υποκύψουν στην καταλυτική δράση των βακτηριδίων, ο σίδηρος μπορεί να οξειδωθεί κάτω από καθορισμένες συνθήκες και να απομακρυνθούν στη συνέχεια με την περίσσεια των λημμάτων. Η οξείδωση του σιδήρου μπορεί να επιτευχθεί με αερισμό (Berbenni et al.,1987; Sawyer et al.,1994; Zaw and Chiswell, 1999).

Μέθοδος αντίστροφης όσμωσης.

Οι εγκαταστάσεις αντίστροφης όσμωσης απομακρύνουν σημαντικά ποσά από τα περισσότερα ανόργανα χημικά (όπως άλατα, μέταλλα, ορυκτά), από τους περισσότερους μικροοργανισμούς και από τα περισσότερα οργανικά χημικά. Δεν απομακρύνουν όμως αποτελεσματικά μερικές οργανικές ενώσεις. Μηχανικά φίλτρα και φίλτρα ενεργού άνθρακα χρησιμοποιούνται σχεδόν πάντα μαζί με τις μονάδες αντίστροφης όσμωσης. Αρχικά, το μηχανικό φίλτρο απομακρύνει τη βρομιά, τις φερτές ύλες και άλλες ακαθαρσίες που μπορούν να φράξουν την μεμβράνη αντίστροφης όσμωσης. Στη συνέχεια εγκαθίσταται η μονάδα αντίστροφης όσμωσης. Το νερό χύνεται σε ένα δοχείο νερού ρυθμισμένης πίεσης. Ένα φίλτρο ενεργού άνθρακα απομακρύνει τις οργανικές ενώσεις που περνούν από τη μονάδα. Μία ξεχωριστή κάνουλα νερού χρησιμοποιείται γι' αυτό το νερό.

Η αντίστροφη όσμωση χρησιμοποιεί μεγάλα ποσά νερού. Τυπικά περίπου το 75% ή και περισσότερο από το νερό είναι καθαρό από τα μολυντικά.

3.2 ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ

3.2.1 Γενικά

Το μαγγάνιο Mn, ανήκει στην 7 (ή VIIB) ομάδα του περιοδικού πίνακα. Μερικές από τις χαρακτηριστικές ιδιότητες του στοιχείου δίνονται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 3.2.1 Χαρακτηριστικές ιδιότητες Mn

Ιδιότητα	Mn
Ατομικός αριθμός	25
Ηλεκτρ. Διαμόρφωση	(18)3d ⁵ 4s ²
Ατομικό βάρος	54.94
Ατομική ακτίνα Å	1.30
Ιοντική ακτίνα M ²⁺ , Å	0.80
Ιοντική ακτίνα M ⁷⁺ , Å	0.46
Πυκνότητα g/cm ³	7.4
Σημείο ζέσης (°C)	2095
Σημείο τήξης (°C)	1245
1 ^ο δυναμικό ιονισμού (eV)	7.43
E° (volt) M → M ²⁺ + 2e	+1.18
Βαθμίδες οξειδωσης	+1,+2,+3,+4,+5,+6,+7

Τα πιο ενδιαφέροντα ορυκτά του μαγγανίου είναι ο πυρολουσίτης, MnO₂, ο βραουνίτης, Mn₂O₃*MnSiO₂, ο ροδοχροσίτης, MnCO₃, ο χαουσμανίτης, Mn₃O₄, ο ψιλομέλας, MnO*MnO₂*H₂O, ο ροδονίτης, MnSiO₃, ο βεμεντίτης, 2MnSiO₃*H₂O και ο μαγγανίτης γ-MnO(OH).

Το μαγγάνιο αποτελεί κύριο χημικό συστατικό του υπόγειου νερού. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η κύρια προέλευση του, όπως την παρουσίασαν οι : Bowen 1980, Todd 1980, Skinner-Brian 1969, Durfer-Baker 1964.

Συστατικό	Κύρια προέλευση
Μαγγάνιο (Mn)	Το έδαφος, τα ιζήματα και τα μεταμορφωμένα πετρώματα, ιδιαίτερα τα πλούσια σε μαρμαρυγίες, αμφιβόλους και κερροστίλβες

Οι τύποι μεταλλευμάτων μαγγανίου χωρίζονται κυρίως σε τέσσερις ομάδες :

- Χημικούς (82-87% μαγγάνιο)
- Μαγγανιούχους (> 35% μαγγάνιο)
- Μεταλλουργικούς (>46% μαγγάνιο)
- Σιδηρούχους (10-35% μαγγάνιο)

Σε ίχνη το μαγγάνιο είναι ένα βασικό θρεπτικό στοιχείο τόσο για τα φυτά όσο και για τα ζώα.

Πηγές εισόδου αυτού του μετάλλου στα υδάτινα οικοσυστήματα αποτελούν οι διεργασίες εξόρυξης ορυκτού Mn, οι μπαταρίες ξηρού κελτίου (-ξηρές μπαταρίες), οι βιομηχανίες σιδηρο-μαγγανίου, η καύση στερεών καυσίμων κ.λ.π.

Το Mn χρειάζεται για την φωτοσυνθετική ανάπτυξη του οξυγόνου.

Υψηλά ποσά μαγγανίου, τα οποία μερικές φορές ανευρίσκονται σε νερά ποταμών (ελεύθερης ροής) συσχετίζονται συνήθως με βιομηχανική μόλυνση. Οι αναγωγικές συνθήκες που μπορούν να παρατηρηθούν στο υπόγειο νερό καθώς και σε μερικές επίγειες λίμνες και αποδέκτες, συντελούν στην παρουσία αυξημένων ποσοτήτων Mn.

Γενικά η λήψη του Mn από το πόσιμο νερό μπορεί να ποικίλει, φυσιολογικά όμως είναι μικρότερη από την αντίστοιχη κατάποση μαγγανίου μέσω του φαγητού. Σε φυσιολογικές συνθήκες η ημερήσια κατάποση Mn (μέσω του πόσιμου νερού) είναι μικρότερη από 0.1mg/day. Στα φυσικά επιφανειακά νερά, το Mn απαντά τόσο σε διαλυμένη μορφή όσο και με την μορφή αιωρούμενων σωματιδίων. Αναερόβια υπόγεια νερά συχνά περιέχουν ανεβασμένα επίπεδα διαλυμένου μαγγανίου.

Μία άλλη εφαρμογή του Mn είναι το υπερμαγγανικό κάλιο $KMnO_4$ το οποίο χρησιμοποιείται σε πολύ μικρές δόσεις για την απολύμανση του νερού (ειδικότερα σε μεγάλη έκταση σε επαρχίες της Ινδίας).

Φυτά τα οποία στερούνται επαρκούς ποσότητας μαγγανίου, μπορούν να επιδείξουν χλώρωση (χλωρίαση), είτε τα φύλλα τους δεν αναπτύσσονται σωστά. Η ανεπάρκεια (έλλειψη) του Mn στα ζώα μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την αναπαραγωγή τους καθώς και μπορεί να προκαλέσει παραμορφώσεις στα κοκάλια, διαταραχές στο κεντρικό νευρικό σύστημα και επιβράδυνση στην ομαλή τους ανάπτυξη.

3.2.2 Η ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΤΗ ΦΥΣΗ ΚΑΙ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΥΤΟΥ

Το Mn είναι βασικό ιχνοστοιχείο για τα ζώα και τον άνθρωπο, αλλά μόνο ένα 3% περίπου του καταπινόμενου Mn απορροφάται. Είναι χρήσιμο σαν συμπράγοντας σε ένα αριθμό ενζυμικών συστημάτων. Παίζει σημαντικό ρόλο (το Mn) σε μια σειρά σημαντικών μεταβολικών διεργασιών όπως π.χ. στην σύνθεσηθειικών πολυσακχαριτών, στην χοληστερίνη, στην αιμογλοβίνη κ.λ.π.

Σε συγκεντρώσεις άνω των 150 μg/lit μπορεί το Mn να κατακρημνισθεί (καθιζάνει) και να προκαλέσει προβλήματα κηλίδωσης (λεκιάσματος) των ρούχων (κατά την πλύση αυτών), κάτι που συμβαίνει και με το σίδηρο. Το Mn συσσωρεύεται σε διάφορα θαλάσσια είδη (ψάρια). Για το θαλασσινό νερό ένα όριο των 100μg/lit θεσπίζεται για την προστασία των καταναλωτών ψαριών από το Mn που συσσωρεύεται σε μεγάλες ποσότητες σ' αυτά.

Πρόσφατα έχει διαπιστωθεί ότι η παρουσία του Mn στο πόσιμο νερό είναι αντιστρόφως ανάλογη συσχετιζόμενη με την καρδιοαγγειακή θνησιμότητα.

Το απορροφηθέν μαγγάνιο εγκαταλείπει ταχύτατα την κυκλοφορία του αίματος και συγκεντρώνεται στο ήπαρ (συκώτι). Το συγκεντρωμένο στο συκώτι μαγγάνιο συνδέεται με τα άλατα της χολής. Το Mn έχει μία σχετικά μικρή βιολογική διάρκεια ημιζωής (χρόνο υποδιπλασιασμού, ημίσεια ζωή). Η δυνατότητα (χωρητικότητα) αποθήκευσης του Mn στο συκώτι περιορίζεται στα 1-1,3 mg/kg (υγρού βάρους).

Μολονότι δεν έχει περιγραφεί κανένα ειδικό σύνδρομο που να προκαλεί η έλλειψη μαγγανίου στον άνθρωπο, εντούτοις έχει αναφερθεί, ότι μπορεί να υπάρχει μία σχέση ανάμεσα στην έλλειψη του μαγγανίου και σε διαταραχές όπως π.χ. αναιμία, αλλαγές στα οστά των παιδιών, λύκος (ασθένεια-καρκίνωμα στο αίμα), καθώς και ερυθρότητα. Η κύρια πηγή απορρόφησης Mn από τον ανθρώπινο οργανισμό είναι η γαστροεντερική χώρα. Μόνο το 3-4% του στοματικώς (από το πόσιμο νερό) λαμβανόμενου μαγγανίου, απορροφάται από την γαστροεντερική χώρα. Αυτό οφείλεται στην χαμηλή διαλυτότητα του μαγγανίου στο γαστρικό υγρό. Πολύ στενά συνδέεται η απορρόφηση του Mn με την απορρόφηση του σιδήρου. Η αναιμία οφείλεται σε μία αυξημένη απορρόφηση του σιδήρου και μαγγανίου, και στα αναιμικά άτομα η απορρόφηση του μαγγανίου αυξάνεται περισσότερο από το διπλάσιο (της κανονικής απορρόφησης).

Το Mn στο σώμα ρυθμίζεται κύρια με την έκκριση παρά με τον συνδυασμό απορρόφησης και έκκρισης. Κάποια ποσότητα του μετάλλου εκκρίνεται διαμέσου των παγκρεατικών εκκρίσεων και

κάποια άλλη ευθέως διαμέσου του τοιχώματος του εντέρου. Πολύ λίγο Mn, 0,1-2% αποβάλλεται στα ούρα.

Το Mn γενικά αναφέρεται σαν ένα από τα λιγότερο τοξικά ιχνοστοιχεία. Χρόνια πειράματα σε λαγούς και άλλα πειραματόζωα (χορήγησης 1-2 mg/kg βάρους σώματος) δεν έχουν να επιδείξουν σοβαρές επιδράσεις, εκτός από μία αλλαγή στην όρεξη (ανορεξία) και μία μείωση στον μεταβολισμό του Fe για τον σχηματισμό της αιμογλοβίνης.

Εξαιρέση στα παραπάνω αποτελεί ένα συμβάν το 1941 στην Ιαπωνία, όπου, κάποια ασθένεια σαν εγκεφαλίτιδα, αποδόθηκε στην ύπαρξη μολυσμένου πόσιμου νερού με μία συγκέντρωση Mn ίση με 14 mg/l. Παρόλα αυτά, οι συγκεντρώσεις και άλλων μετάλλων και ιδιαίτερα του ψευδαργύρου ήταν επίσης υπερβολικές, με αποτέλεσμα να μην θεωρηθεί η υπερβολική ποσότητα των 14mg/l Mn σαν η αποκλειστικά υπεύθυνη για την ασθένεια. Σε άλλες περιοχές της Ιαπωνίας, η εμφάνιση 0,75 mg/l = 750 µg/l Mn, (πολύ μεγαλύτερο από το όριο των 50 µg/l που θεσπίζει η Ε.Ο.Κ.) στο πόσιμο νερό, δεν προξενεί ανεπιθύμητες επιδράσεις στην υγεία των ανθρώπων. Σε άλλες μελέτες διαπιστώθηκε ότι ο χαλκός δρα συνεργιστικά με το μαγγάνιο.

Δεν υπάρχει καμία ένδειξη ότι το μαγγάνιο είναι καρκινογόνο.

Από την άλλη, μερικές έρευνες διαπιστώνουν ότι το μαγγάνιο μπορεί να έχει μία αντικαρκινογόνο επίδραση στον οργανισμό. Το Mn έχει αναφερθεί ότι παρεμποδίζει τον θάνατο του αμινοάζου (aminoazo) κατά την διάρκεια της καρκινογένεσης.

Δεν διαπιστώνονται βλαβερές επιδράσεις του Mn στον ανθρώπινο οργανισμό με ημερήσια λήψη σε επίπεδα :

	Μέση λήψη (mg/μέρα)	Διακύμανση (mg/μέρα)
τροφή	3.000	2.0-7.0
νερό	0.005	0.0-1.0

Ακόμη το Mn φαίνεται να παίζει έναν ευεργετικό ρόλο ενάντια στην αρτηριοσκλήρωση. Αναλυτικότερα παρεμποδίζει την ανάπτυξη της αρτηριοσκλήρωσης σε πειραματόζωα και έχει μία θετική ευεργετική επίδραση στο μεταβολισμό των λιπιδίων και των υδατανθράκων σε αρτηριοσκληρωτικά και διαβητικά άτομα. Το περιεχόμενο μαγγάνιο του πλάσματος είναι συνήθως μεγαλύτερο σε αρτηριοσκληρωτικά άτομα και σε άτομα που υποφέρουν (πάσχουν) από έμφραξη του μυοκαρδίου. Τέλος ευεργετική είναι η επίδραση του μαγγανίου και στην υπερλιποπρωτεϊναιμία. Η παρουσία του μαγγανίου στο πόσιμο νερό ευνοεί την ανάπτυξη ενοχλητικών οργανισμών οι οποίοι συγκεντρώνουν το μέταλλο αυτό και προκαλούν προβλήματα στη γεύση, στην οσμή και στη

θολερότητα του νερού. Ακόμα και σε συγκεντρώσεις που προσεγγίζουν τα 0.02 mg/l, το Mn σχηματίζει επιστρώσεις (επικαλύψεις) στο δίκτυο (σωλήνες) ύδρευσης.

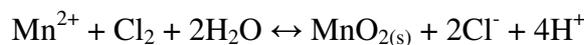
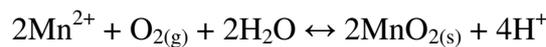
3.2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι απομάκρυνσης του μαγγανίου. Παρακάτω γίνεται μία σύντομη αναφορά στις μεθόδους αυτές.

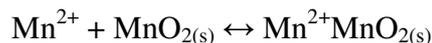
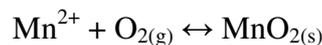
Μέθοδοι απομάκρυνσης Mn²⁺ :

1. Αερισμός – διήθηση. $4\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Mn}(\text{OH})_4 + 8\text{CO}_2$,
2. ιοντοανταλλάκτες,
3. χημική οξείδωση (Cl_2 , KMnO_4 , H_2O_2), 20 λεπτά συγκράτηση και διήθηση.

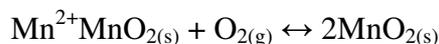
Σημαντικό είναι επίσης να αναφερθούν οι αντιδράσεις οξείδωσης του μαγγανίου :



Τα αργά στάδια είναι οι εξισώσεις :

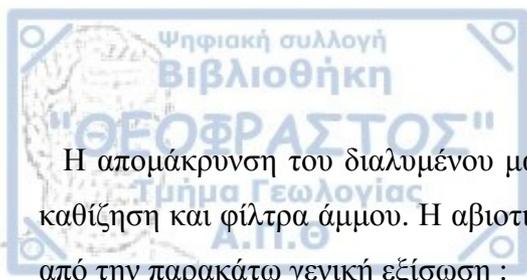


Ενώ η παρακάτω εξίσωση λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα :



Βιολογική απομάκρυνση του μαγγανίου από το υπόγειο νερό

Οι Κατσογιάννης Ιωάννης και Ζουμπούλης Αναστάσιος πραγματοποίησαν μια μελέτη σχετικά με τη βιολογική απομάκρυνση του Mn από το υπόγειο νερό. Παρακάτω δίνεται ο τρόπος απομάκρυνσης, όπως αναφέρεται στην συγκεκριμένη εργασία.



Η απομάκρυνση του διαλυμένου μαγγανίου από τα υπόγεια νερά πραγματοποιείται με οξείδωση, με καθίζηση και φίλτρα άμμου. Η αβιοτική οξείδωση του διαλυμένου μαγγανίου με οξυγόνο περιγράφεται από την παρακάτω γενική εξίσωση :

$$\frac{d[Mn(II)]}{dt} = k_0[Mn(II)] + k_1[Mn(II)] [MnO_x]$$

Οι παραπάνω σχέση υποδηλώνει ότι η ομογενής οξείδωση του Mn μπορεί να συνοδευτεί από ετερογενή αυτοκαταλυτική επίδραση, όταν υπάρχει Mn στη στερεά φάση. Όμως η αυτοκαταλυτική ετερογενής οξείδωση, είναι περισσότερο σημαντική απ' ότι οι ομογενείς οξειδωτικές διαδικασίες, για την εύρεση της καταλληλότητας του πόσιμου νερού.

Η αβιοτική οξείδωση του ομογενούς μαγγανίου με οξυγόνο είναι πολύ αργή σε pH<9, κατά συνέπεια σε κανονικές συνθήκες pH (6-8) το υπάρχον μαγγάνιο δεν θα είναι οξειδωμένο. Συνεπώς το μαγγάνιο δεν μπορεί να απομακρυνθεί με απλό αερισμό και καθίζηση.

Είναι λοιπόν αυτοί οι λόγοι που η χημική οξείδωση είναι γενικά απαραίτητη για να επιτευχθεί η καθίζηση του μαγγανίου σε λογικές χρονικές περιόδους και σε συνθήκες pH κοινές με την πραγματική χρησιμότητα του νερού, για παράδειγμα μεταξύ 6-8. Έχει γενικά καθιερωθεί ότι το KMnO₄ και το ClO₂ είναι δραστικά οξείδια για ένα ευρύ φάσμα συνθηκών pH. Ωστόσο, σε διαδικασίες επεξεργασίας του νερού, η χρήση χημικών αντιδραστηρίων πρέπει να μειωθεί όχι μόνο γιατί αυξάνει το κόστος των χρησιμοποιούμενων μεθόδων επεξεργασίας του νερού αλλά και λόγω δευτερευόντων επιπτώσεων που μπορεί να προκληθούν εξαιτίας της δημιουργίας ιζημάτων και παραπροϊόντων.

Για τους λόγους αυτούς η βιολογική οξείδωση του μαγγανίου έχει θεωρηθεί ως εφικτή εναλλακτική για την απομαγνανίωση του νερού. Η βιολογική οξείδωση πραγματοποιείται γενικά από τους μικροοργανισμούς. Συγκεκριμένα, η οξείδωση του μαγγανίου μπορεί να επιτευχθεί με μεσολάβηση διαφόρων γενών όπως Leptothrix, Grenothrix, Hyphomicrobium, Siderocapsa και Metallogenium.

Στη συγκεκριμένη έρευνα, η βιολογική οξείδωση του μαγγανίου με το βακτήριο Leptothrix ochracea έχει διερευνηθεί, κατά τη διάρκεια της απομαγνανίωσης του νερού, χρησιμοποιώντας φίλτρα ρέουσας κίνησης, για την επακόλουθη συγκράτηση των οξειδωμένων προϊόντων. Η κινητική της οξείδωσης του βακτηριολογικού Mn έχει εξεταστεί και τα αποτελέσματα έχουν συγκριθεί με τις ανακτώμενες πληροφορίες από τη φιλολογία, όσον αφορά τη βιολογική οξείδωση. Τα προϊόντα της βιολογικής οξείδωσης έχουν χαρακτηριστεί χρησιμοποιώντας φασματοσκοπικές τεχνικές XRD, XPS και SEM-EDS.

Μέχρι σήμερα οι περισσότερες έρευνες που αναφέρονται στην οξείδωση του βακτηριολογικού Mn έχουν επικεντρωθεί στην έρευνα κατά τη διάρκεια σειράς πειραμάτων ή κάτω από φυσιολογικές συνθήκες, την ώρα που λεπτομερείς πληροφορίες για τα αποτελέσματα της βιολογικής οξείδωσης του



μαγγανίου δεν έχουν αναφερθεί για την περίπτωση της συνεχόμενης απομαγνανίωσης του υπόγειου νερού αλλά μόνο για την απομαγνανίωσή του στην αρχική του θέση.

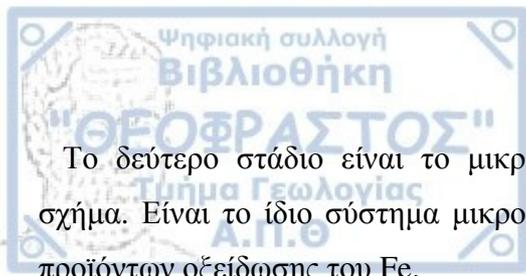
Απομάκρυνση του μαγγανίου από το υπόγειο νερό με οξείδωση και φιλτράρισμα.

Οι Donald Ellis, Christian Bouchard και Gaetan Lantagne μελέτησαν την απομάκρυνση του μαγγανίου από το υπόγειο νερό με τη μέθοδο της οξείδωσης και του μικροφιλτραρίσματος.

Η πιο συνηθισμένη διαδικασία απομάκρυνσης του Mn από το υπόγειο νερό συμβαίνει με οξείδωση και φιλτράρισμα. Η οξείδωση γίνεται με οξυγόνο και KMnO_4 ως πιο ισχυρό οξειδωτικό. Τα στερεά παράγωγα της οξείδωσης (MnO_2) φιλτράρονται μέσα από κοκκώδες στρώμα, όπως πράσινης άμμου. Μπορεί να χορηγηθεί αέρας πριν την οξείδωση για την απομάκρυνση CO_2 . Η μέθοδος λειτουργεί ικανοποιητικά για συγκεντρώσεις μέχρι 5 mg/l. Υψηλότερες συγκεντρώσεις παράγουν μεγαλύτερα ποσά από στερεά, τα οποία τείνουν να καθιστούν τη διαδικασία ασύμφορη. Επίσης η ικανότητα των οξειδίων του μαγγανίου να φιλτράρονται είναι μειωμένη και ο έλεγχος της διαδικασίας γίνεται δύσκολος με διακυμάνσεις ακατέργαστου νερού.

Για τη διευκόλυνση της διαδικασίας και την απομάκρυνση μεγαλύτερων ποσοτήτων μαγγανίου προτάθηκαν εναλλακτικές διαδικασίες με παρουσία ή απουσία οργανικών υλών. Έτσι ενισχύεται η συνήθης διαδικασία απομάκρυνσης μαγγανίου, η βιολογική και η διαδικασία απομάκρυνσης με χρήση μεμβράνης. Για την τελευταία μέθοδο δύο παραλλαγές μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Είτε οξείδωση και χρήση μεμβράνης, είτε μόνο μεμβράνη. Οι Mourato και Smith και αργότερα ο Cote et al παρουσίασαν μια εναλλακτική της συνήθους διαδικασίας με οξείδωση και μικροφιλτράρισμα. Δηλαδή το βαθύ φιλτράρισμα αντικαταστάθηκε από το μικροφιλτράρισμα. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η παραγωγή υψηλής ποιότητας νερού, από μια ευρεία σειρά ακατέργαστης ποιότητας νερού, με τη χρήση μιας εύχρηστης μονάδας αποχωρισμού.

Το πρώτο στάδιο είναι η οξείδωση του μαγγανίου με KMnO_4 για την οποία επίσης 15 λεπτά επιτρέπονταν, τα οποία εξασφάλιζαν απολύτως την οξείδωσή του. Αυτή η διαδικασία επιλέχθηκε γιατί η οξείδωση του μαγγανικού ιόντος με οξυγόνο είναι ιδιαίτερα αργή και γιατί από μια πρακτική σκοπιά παρατήρησης, η προγενέστερη διαδικασία με οξυγόνο μειώνει την κατανάλωση του KMnO_4 , το οποίο είναι ένα ιδιαίτερα ακριβό οξειδωτικό. Όλα τα πειράματα μικροφιλτραρίσματος συνοδεύονταν με νερό που περιείχε ολοκληρωτικά οξυγονωμένο μαγγάνιο.



Το δεύτερο στάδιο είναι το μικροφιλτράρισμα. Το σύστημα μικροφιλτραρίσματος φαίνεται στο σχήμα. Είναι το ίδιο σύστημα μικροφιλτραρίσματος που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των προϊόντων οξείδωσης του Fe.

Μέθοδος φιλτραρίσματος με τη βοήθεια βυθιζόμενης μεμβράνης.

Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε από τους Pierre Cote, Diana Moutato, Christian Gungerich, John Russell και Ed Houghton στα πλαίσια μιας μελέτης, σχετικά με την παραγωγή πόσιμου νερού, με τη βοήθεια μιας βυθιζόμενης μεμβράνης φιλτραρίσματος.

Συγκεκριμένα η εργασία αναφέρεται στη εφαρμογή μιας νέα βυθιζόμενης μεμβράνης μικροφιλτραρίσματος, που εφαρμόστηκε στα πλαίσια μιας υποθετικής μελέτης στη περιοχή Rothesay (New Brunswick) στον Καναδά. Η εγκατάσταση που χρησιμοποιήθηκε είναι εξοπλισμένη με μια μεμβράνη ξεκαθαρίσματος, γνωστή ως Zee Weed[®] μεμβράνη, που είναι βυθισμένη σε δοκιμαστικό δοχείο. Η εγκατάσταση του Rothesay χρησιμοποιήθηκε σαν ένα παράδειγμα της συνδυασμένης οξείδωσης, για την απομάκρυνση του μαγγανίου με τη βυθιζόμενη μεμβράνη φιλτραρίσματος.

Η Zee Weed[®] μεμβράνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί από μόνη της για ξεκαθάρισμα, μπορεί όμως να συνδυαστεί με μια κοινότυπη διαδικασία όπως είναι η οξείδωση, η σύμπληξη, η απορρόφηση ή η βιολογική διαδικασία απομάκρυνσης των διαλυτών μολυντικών γιατί αντιστέκεται στα περισσότερα οξειδωτικά και είναι ανεκτική σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών. Η Zee Weed[®] είναι μια ανθεκτική χλωριούχα μεμβράνη μικροφιλτραρίσματος με μέγεθος πόρων 0,1μm. Είναι μια αυτοτελή μονάδα που αποτελείται από κυλώδεις ίνες και από αεριστήρες και είναι τοποθετημένη σε ένα κατακόρυφο σκελετό. Το φιλτράρισμα γίνεται σε αλληλουχίες αλλαγών μεταξύ 40 και 70 l/m²/h, κάτω από μικρή πίεση μεμβράνης 10 έως 50 KPa. Η πίεση μεμβράνης λαμβάνεται από ένα συνδυασμό στατικής πίεσης από την πλευρά τροφοδοσίας και αρνητικής πίεσης από την εμποτισμένη πλευρά, χρησιμοποιώντας συμβατικές φυγόκεντρες αντλίες. Ένα χαρακτηριστικό κλειδί της διάταξης της βυθιζόμενης μεμβράνης είναι ότι η πίεση της μεμβράνης είναι μικρή και ουσιαστικά ομοιόμορφη κατά μήκος τις ίνας που οδηγεί σε χαμηλά ποσοστά βρομιάς.

Μέθοδος αντίστροφης όσμωσης.

Η μέθοδος αυτή απομακρύνει σημαντικά ποσά ρύπων στα υπόγεια νερά, εκτός κάποιον οργανικών ενώσεων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται σχεδόν πάντα μαζί με φίλτρα ενεργού άνθρακα. Γίνεται αναφορά και ανάλυση της μεθόδου αυτής στις μεθόδους απομάκρυνσης του σιδήρου.

3.3 ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΑΛΛΑ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΥΠΟΛΟΙΠΗ ΕΛΛΑΔΑ

Έχουν παρατηρηθεί στην Ελλάδα και συγκεκριμένα στην ευρύτερη περιοχή της Θεσσαλονίκης υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου και μαγγανίου στο υπόγειο νερό. Στο παρόν κεφάλαιο θα αναφερθούν όχι μόνο οι συγκεκριμένες συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών, αλλά και ο λόγος της παρουσίας τους.

1^ο παράδειγμα

Στην περιοχή της ανατολικής Λήμνου εντοπίζεται το σημαντικότερο πρόβλημα ποιοτικής υποβάθμισης των υπόγειων υδατικών πόρων, με την παρουσία σε αυτά βαρέων μετάλλων, συχνά σε συγκεντρώσεις πολλαπλάσιες των μέγιστων επιτρεπόμενων ορίων για πόση, όπως αυτά περιγράφονται από την ισχύουσα Ευρωπαϊκή νομοθεσία (Commission Directive 2003/40/EC, 16/05/2003). Στους 4 κύκλους αναλύσεων δειγμάτων υπόγειου νερού από το δίκτυο παρακολούθησης που λειτούργησε στα πλαίσια εκπόνησης του ερευνητικού προγράμματος, προέκυψαν αποτελέσματα με σημαντικές υπερβάσεις στις μέγιστες επιτρεπόμενες για πόση συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Οι μεγαλύτερες υπερβάσεις καταγράφηκαν κατά τη θερινή περίοδο και απεικονίζονται στο χάρτη του σχήματος 3.3.1.

Δύο από τα κυρίαρχα βάρεια μέταλλα που απαντώνται σχεδόν σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν, είναι το μαγγάνιο και ο σίδηρος, με μέγιστες προσδιορισθείσες συγκεντρώσεις 0,8 και 9,99 mg/l αντίστοιχα, δηλαδή σημαντικά υψηλότερες από τα επιτρεπτά όρια. Οι ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν ενδέχεται να οφείλονται στη γεωλογική δομή του ευρύτερου χώρου και ιδιαίτερα στην τεκτονική εξέλιξη της περιοχής. Ωστόσο θεωρείται σκόπιμη η διερεύνηση της πιθανής συσχέτισης των υψηλών αυτών συγκεντρώσεων και με ανθρωπογενείς δραστηριότητες στην περιοχή και ειδικότερα με τη λειτουργία ανεξέλεγκτων χωματερών μέχρι πριν από λίγα χρόνια και τα υπολείμματα των εκρήξεων βλημάτων στα πολυάριθμα πεδία βολής του νησιού, όπως προκύπτει από πρόσφατες μελέτες (ΕΡΑ).

Η γεωλογική υδρογεωλογική δομή της περιοχής δίνεται παρακάτω :

Η περιοχή ενδιαφέροντος αποτελεί μία τριτογενή λεκάνη εντός του χώρου της κρυσταλλοσχιστώδους μάζας της Ροδόπης. Χαρακτηρίζεται από έντονο ρηγματογόνο τεκτονισμό, ο οποίος είναι και υπεύθυνος

για το τεκτονικό βύθισμα που οριοθετεί το ανατολικό τμήμα της Λήμνου από το δυτικό (ΥΠΕΧΩΔΕ, 1993, Βεργής, 1986). Με βάση την υφιστάμενη γεωλογική χαρτογράφηση του ΙΓΜΕ σε κλίμακα 1:50000 (Ρούσσος, 1993), ομαδοποιήθηκαν οι εμφανιζόμενοι σχηματισμοί σε 4 κύριες υδρολιθοστρωματογραφικές ομάδες (σχήμα 2) :

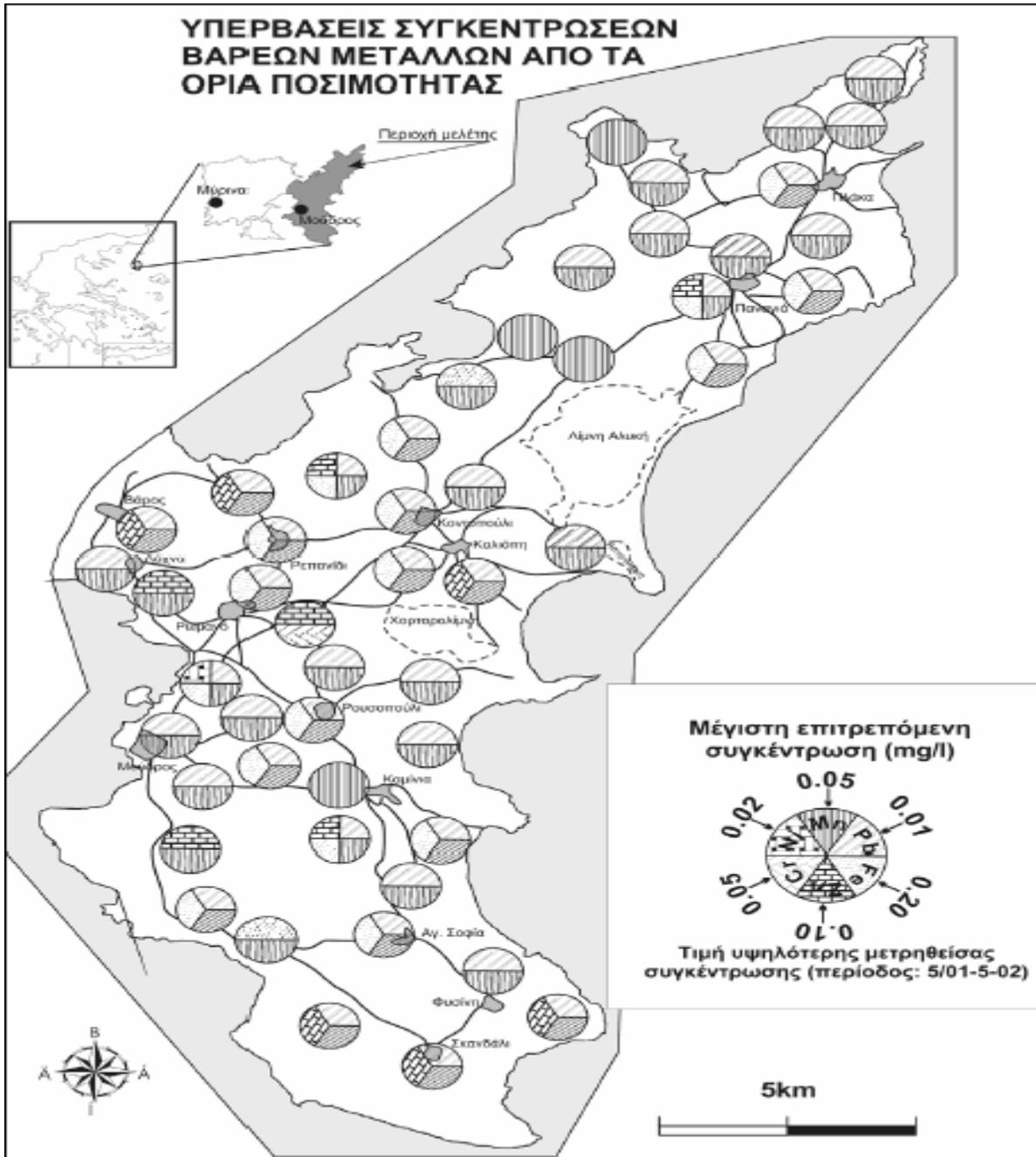
α) **Αλλουβιακά ιζήματα** αποτελούμενα από εναλλαγές αργιλοπηλιτικού έως αργιλοαμώδους υλικού με περιορισμένο πάχος που δεν υπερβαίνει τα 10m και εξάπλωση κατά κύριο λόγο στις πεδινές και παράκτιες ζώνες (Φραγκόπουλος κ.α., 1964). Στα ανατολικά τμήματα της περιοχής και ειδικότερα κατά μήκος των παράκτιων λιμνών Αλυκή και Χορταρολίμνη, παρατηρούνται αμμοθίνες σημαντικής συχνά ανάπτυξης. Εξαιτίας του περιορισμένου πάχους και της λιθολογικής σύστασής τους, τα ιζήματα αυτά χαρακτηρίζονται ως ημιπερατά. Για τη μονάδα αυτή δεν υπάρχουν δεδομένα υπολογισμού μεταβιβαστικότητας.

β) **Ακολουθία πυροκλαστικών υλικών** ηλικίας Κ. Μειόκαινου. Πρόκειται για τόφφους που περιέχουν ακανόνιστα κομμάτια ηφαιστειακών πετρωμάτων μεταβαλλόμενων διαστάσεων, εμφανίζουν σημαντική επιφανειακή εξάπλωση και απαντώνται στις περιοχές Ρωμανού-Βάρους-Λύχνων-Ρεπανιδίου, καθώς επίσης και σε μια εκτεταμένη ζώνη που διασχίζει το νησί με διεύθυνση ΝΔ-ΒΑ νότια του Μούδρου και του Ρουσσοπουλίου. Το στρωματογραφικό τους πάχος δεν υπερβαίνει τα 100m (Ρούσσος, 1993) και από υδρογεωλογικής άποψης θεωρούνται ως υδροπερατός σχηματισμός. Η μέση τιμή της μεταβιβαστικότητας T της ενότητας είναι $15,6 \text{ m}^2/\text{d}$.

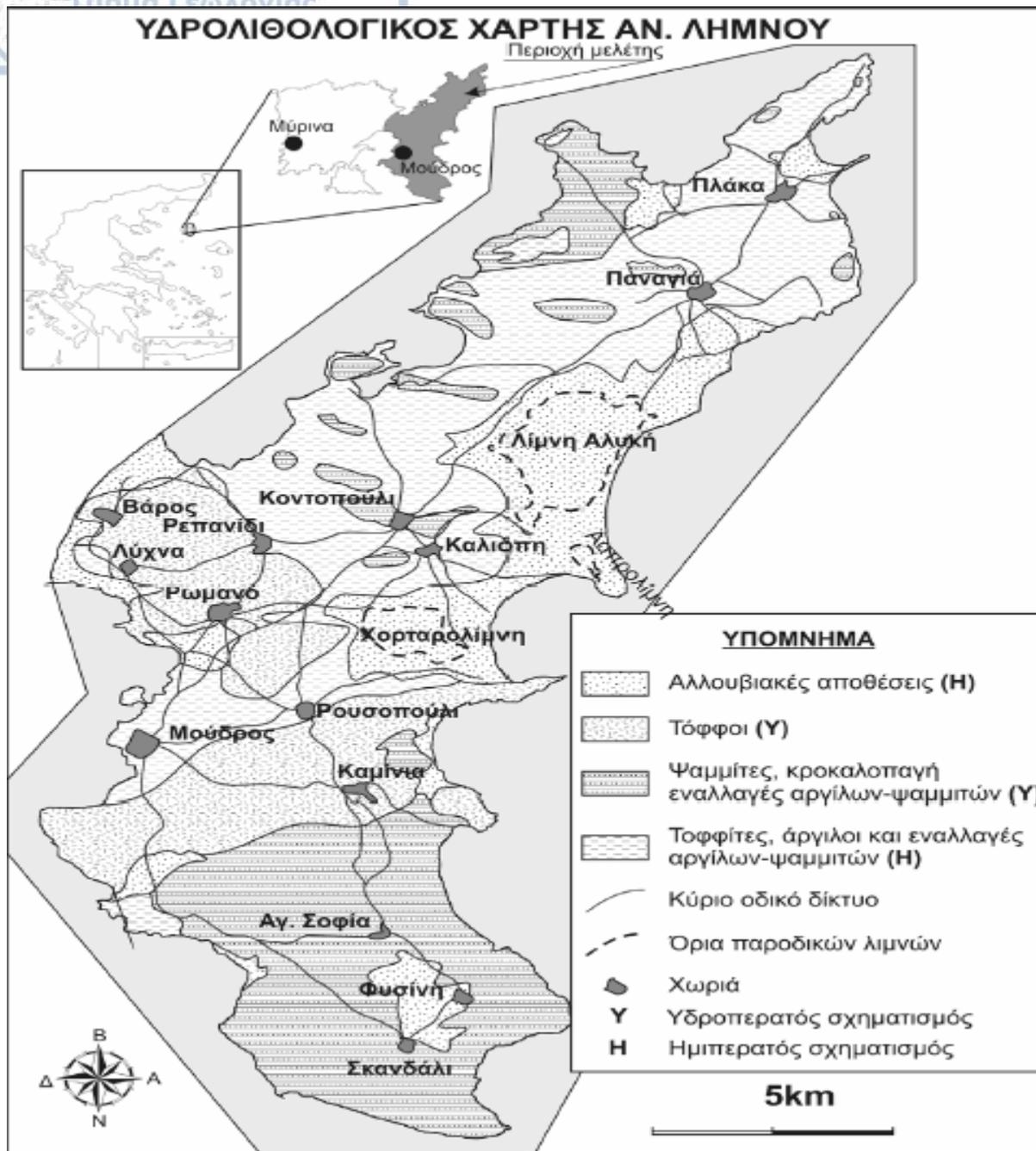
γ) **Ανώτατο τμήμα της ιζηματογενούς ακολουθίας** της περιοχής, που αποτελείται από αργίλους έως ιλυόλιθους με περιεκτικότητα 10-30% σε ασβέστιο και μέγιστο πάχος περίπου 400m. (Ρούσσος, 1993). Η επιφανειακή τους εξάπλωση είναι αξιόλογη στο κεντρικό και βόρειο τμήμα της περιοχής, καθώς επίσης και σε μια λωρίδα με ανάπτυξη από το Μούδρο έως τη Χορταρολίμνη. Εντός αυτής της ακολουθίας έχουν ομαδοποιηθεί και οι περιορισμένης επιφανειακής εξάπλωσης και πάχους διάσπαρτες εμφανίσεις τοφφιδίων καθώς επίσης και οι δύο μικροεμφανίσεις ανδεσιτών-τραχειανδεσιτών. Η ακολουθία αυτή χαρακτηρίζεται ως ημιπερατός σχηματισμός αφού δύναται να αποδίδει έστω μικρές ποσότητες νερού προς εκμετάλλευση. Η μέση τιμή της μεταβιβαστικότητας T α της ενότητας είναι $2,4 \text{ m}^2/\text{d}$.

δ) **Κατώτερο τμήμα της ιζηματογενούς ακολουθίας** που δομεί το νησί και χαρακτηρίζεται από ψαμμιτικούς πάγκους πάχους 5cm έως 1m οι οποίοι εναλλάσσονται με ζώνες αργίλων. Προς τα ανώτερα τμήματα του σχηματισμού το πάχος και η συχνότητα των πάγκων αυξάνεται. Συνολικά, το πάχος της ακολουθίας αυτής είναι περίπου 500m (Ρούσσος, 1993). Παρουσιάζουν σημαντική επιφανειακή εξάπλωση και καλύπτουν το νότιο τμήμα της περιοχής μελέτης. Στο ΝΑ τμήμα του νησιού καθώς επίσης και σε διάσπαρτες μικροεμφανίσεις στο κεντρικό και βόρειο τμήμα της περιοχής παρατηρούνται παχυστρωματώδεις ψαμμιτικοί πάγκοι σε εναλλαγές με πάγκους κροκαλοπαγών εντός

των οποίων υπάρχουν εναλλαγές αργίλων και ψαμιμιτών. Η ακολουθία αυτή αποτελεί υδροπερατό σχηματισμό και εντός αυτής εστιάζεται το κύριο ενδιαφέρον από πλευράς εκμετάλλευσης των υφιστάμενων υδατικών πόρων. Η μέση τιμή της μεταβιβαστικότητας T_a της ενότητας είναι $240\text{m}^2/\text{d}$.



Σχήμα 3.3.1 : υπερβάσεις συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα υπόγεια νερά κατά τον Ιούλιο του 2001.



Στο βορειοδυτικό τμήμα του νομού Θεσσαλονίκης, στα πλαίσια ενός προγράμματος, έγινε έλεγχος της ποιότητας των υπόγειων νερών. Στα πλαίσια αυτά συλλέχθηκαν και εξετάστηκαν δείγματα νερού από 30 γεωτρήσεις, υδρευτικές και αρδευτικές (σχήμα 3.3.2). Το βάθος των γεωτρήσεων κυμαίνεται από 70-250m με εξαίρεση την Α-3 που έχει βάθος 10m. Έγιναν έξι σειρές δειγματοληψιών (δύο ανά έτος) στο χρονικό διάστημα 1989-1991.

Στον πίνακα 1 δίνονται οι συγκεντρώσεις Fe και Mn που προσδιορίστηκαν στην υδατική φάση.

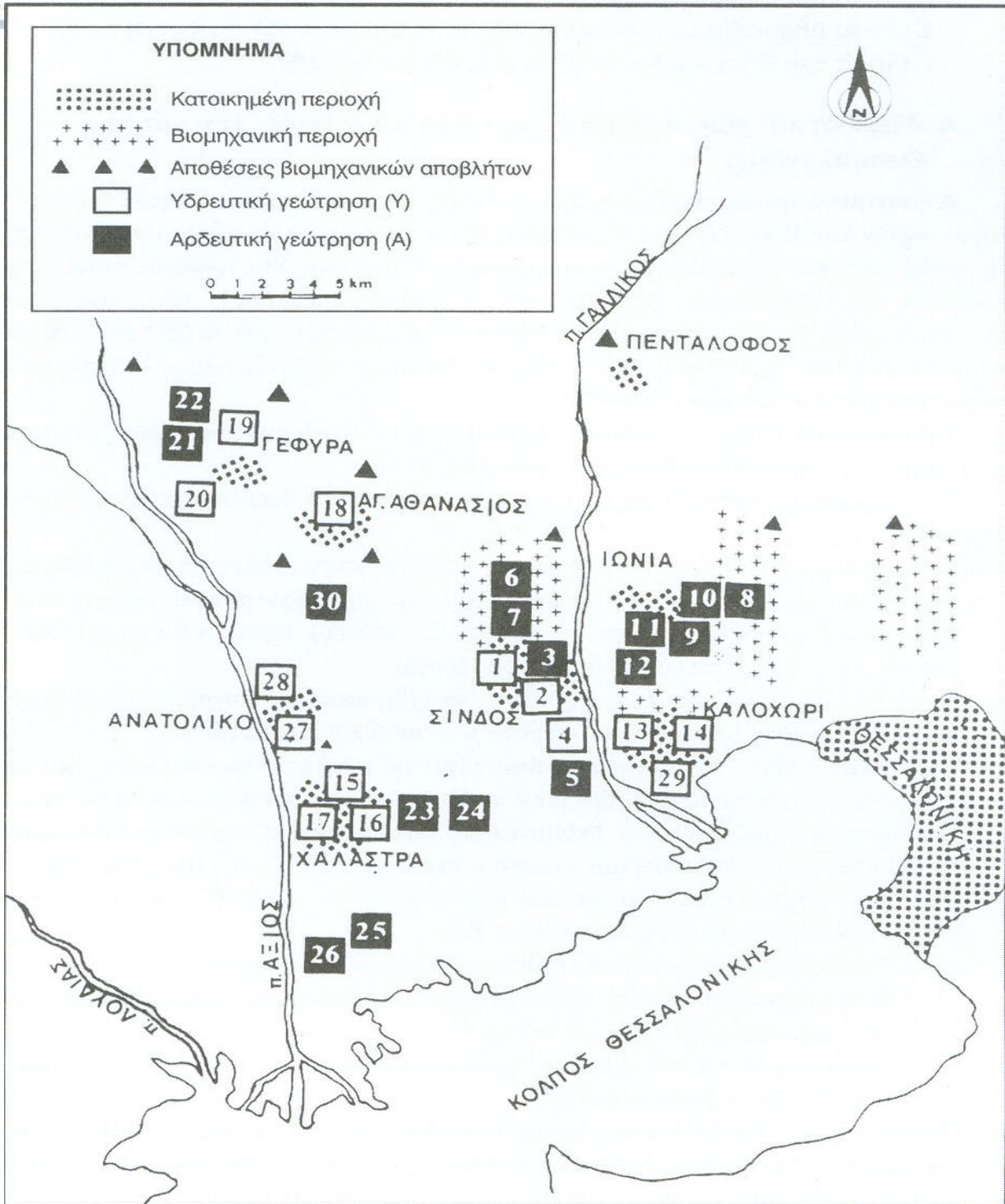
Τα συμπεράσματα σε ότι αφορά την παρουσία του σιδήρου και του μαγγανίου στο υπόγειο νερό είναι τα εξής :

1. Οι συγκεντρώσεις του σιδήρου και του μαγγανίου είναι κατά κανόνα χαμηλές. Η μέση τιμή τους είναι : Fe = 4.3μg/l, Mn = 4.0μg/l.
2. Υπερβάσεις από τις ανώτερες επιτρεπτές τιμές για το πόσιμο νερό σημειώθηκαν κυρίως σε αρδευτικές γεωτρήσεις (Fe, Mn) αλλά και σε υδρευτικές (Mn).
3. Μεταβολές της ιοντικής ισχύος, της αλατότητας και του pH στα υπόγεια νερά επηρεάζουν σε μικρό βαθμό τη συγκέντρωση του Fe. Αλλαγές στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν στον υδροφόρο εναέριο χώρο επηρεάζουν κατά δεύτερο λόγο τις συγκεντρώσεις των Fe και Mn. Γι' αυτό, εκτός από την υποβάθμιση της ποιότητας των υπόγειων νερών λόγω αυξημένης αλατότητας από τη διείσδυση υφάλμυρων νερών, υπάρχει σοβαρός κίνδυνος αύξησης της περιεκτικότητάς τους σε βαρέα μέταλλα λόγω αποδέσμευσης από τη στερεά φάση.

Πίνακας 3.3.2

Παράμετρος	Μονάδες	Διάμεση τιμή	Μέση τιμή	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Εύρος τιμών (10-90%)	Κανονική κατανομή	Λογαριθμική κανονική κατανομή
Fe	μg/l.	4.3	66.4	4050	1.0	1.0-46.2	0.274	0.142
Mn	μg/l.	4.0	1007	53125	0.3	0.3-191	0.402	0.138

Σχήμα 3.3.2 Σημεία δειγματοληψίας στην ευρύτερη περιοχή της Θεσσαλονίκης.



Η χερσόνησο της Χαλκιδικής, δομείται στα ανατολικά της από μεταμορφωμένα πετρώματα της Σερβομακεδονικής μάζας, στο ενδιάμεσο από πετρώματα της Περιοδοπικής ζώνης και στα δυτικά απ' αυτά της υποζώνης Παιονίας, Ζώνης Αξιού. Το δυτικό τμήμα είναι σχετικά επίπεδο και διασχίζεται από αβαθή υδρορέματα, ενώ το ενδιάμεσο και ανατολικό τμήμα είναι ορεινό με απότομο ανάγλυφο και πυκνό δίκτυο βαθέων κοιλάδων. Το δυτικό τμήμα πληρώθηκε με χαλαρά ιζήματα του Νεογενούς-Τεταρτογενούς, πάχους ≤ 3.5 km, που αποτελούνται από μαργαϊκούς ασβεστολίθους, μάργες, ερυθρές αργίλους, κροκαλοπαγή, κορήματα και άμμους (σχήμα 3.3.3α). Στην περιοχή λοιπόν αυτή, πραγματοποιήθηκε μία μελέτη, η οποία αφορούσε συγκριτικές χημικές αναλύσεις υπόγειου νερού διαφορετικών συσχετισμών υδροφορέων και φιλοξενούντων πετρωμάτων (σχήμα 3.3.3β).

Συγκεκριμένα στο υπόγειο νερό, που διαμένει σε ογκώδη υπερβασικά και βασικά πυριγενή πετρώματα, καθώς και σε χαλαρούς σχηματισμούς πετρωμάτων, που αποτελούνται κυρίως από τα προϊόντα αποσάθρωσής τους, είναι πλούσιο σε Fe. Επίσης σε μερικά δείγματα η περιεκτικότητα του Mn είναι υψηλή. Αυτή μπορεί να οφείλεται στην αυξημένη κυκλοφορία του υπόγειου νερού μέσα στα Νεογενή ιζήματα και στον εμπλουτισμό του σε Mn (πίνακας 2).

Πίνακας 3.3.3α : περιεκτικότητα Fe και Mn στον υδροφορέα της Χαλκιδικής

	μονάδες	$\chi \pm 1\sigma^*$	max	min
Fe	μg/l	172±273	1200	10
Mn	μg/l	32±75	400	1

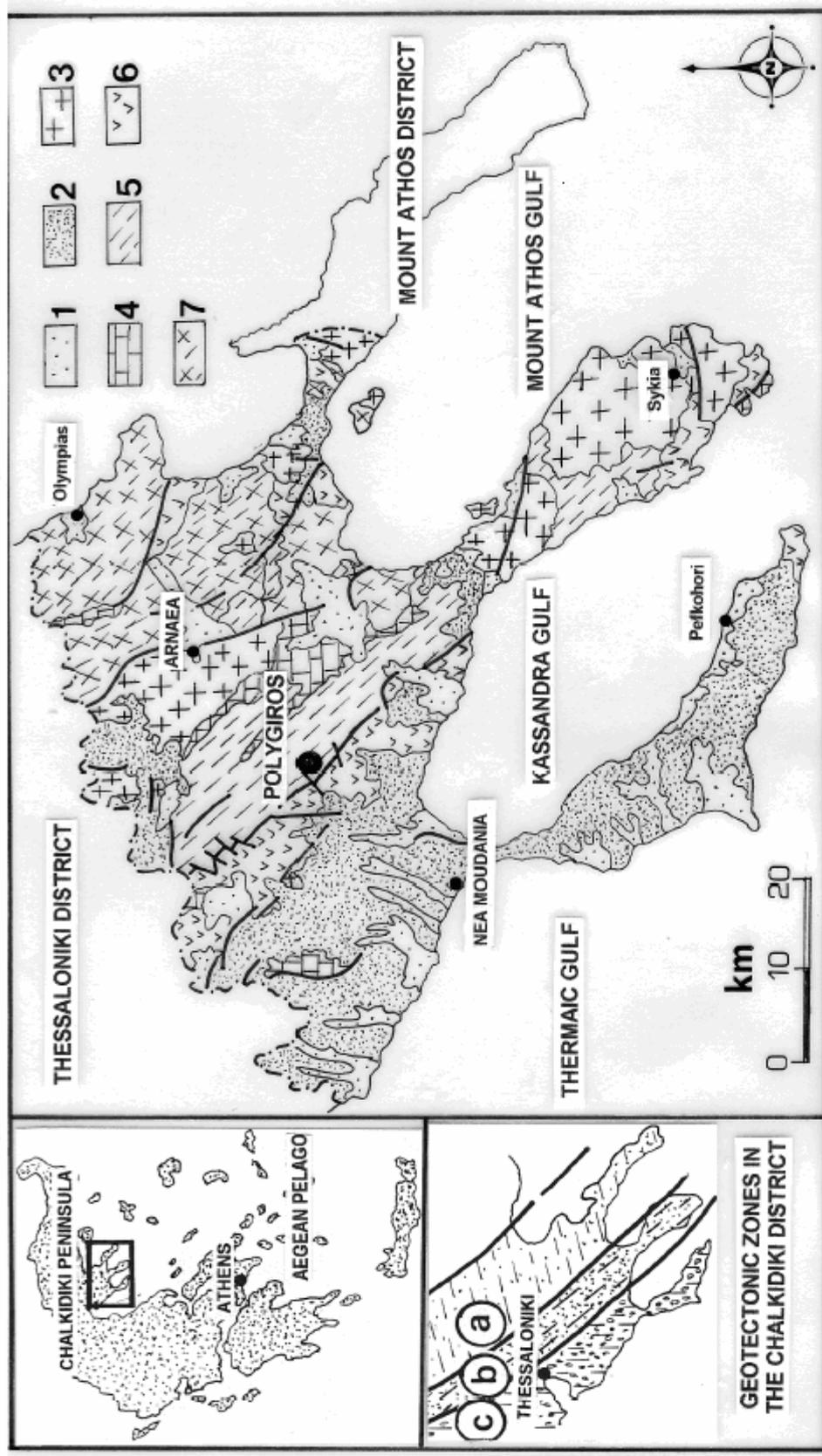
* χ = μέση τιμή

σ = τυπική απόκλιση

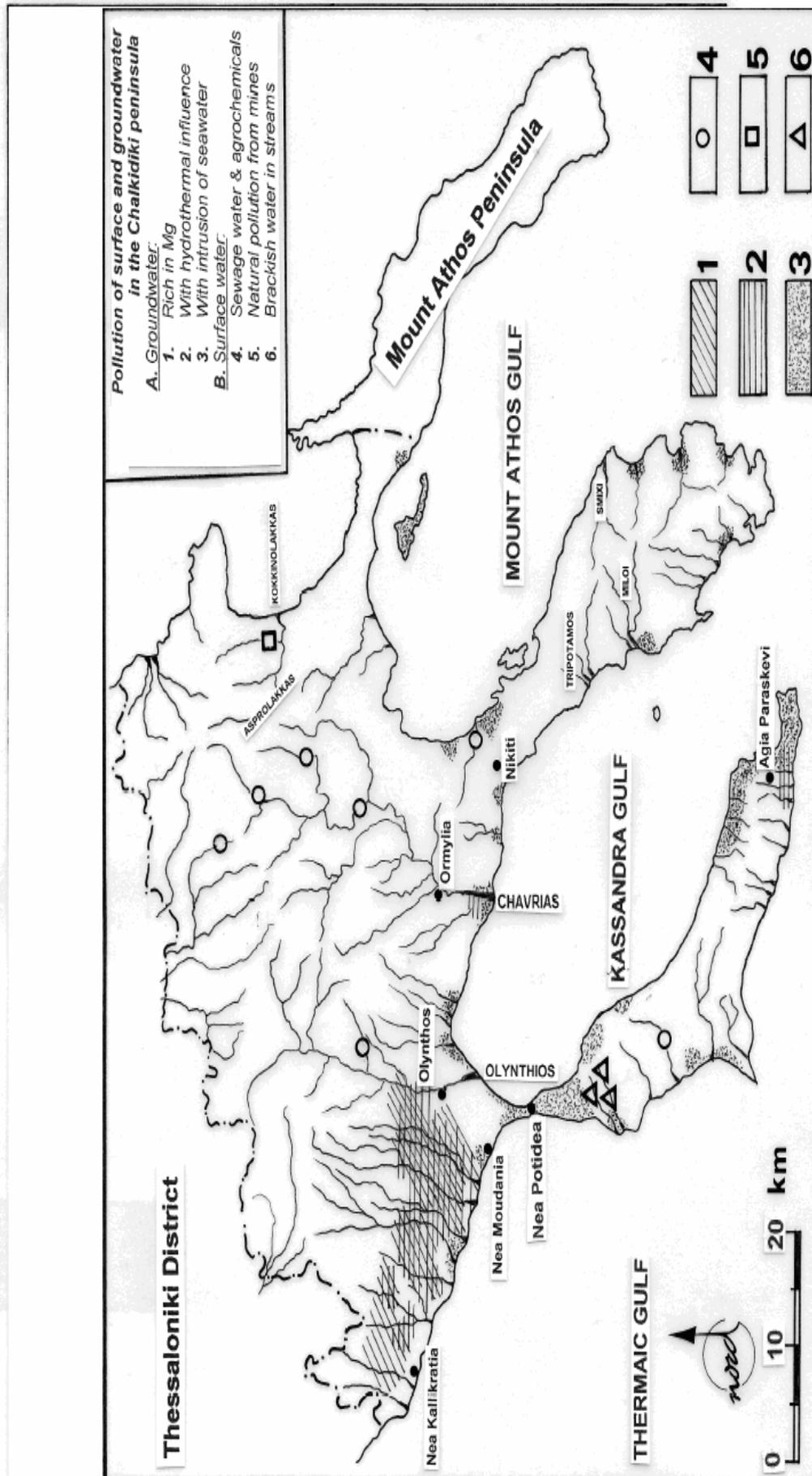
Σχήμα 3.3.3α.

Geological map of the Chalkidiki peninsula.

Geotectonic zones: (a) Serbomacedonian massif, (b) Circum Rhodope belt, (c) Peonia zone.
Geological formations: 1. Quaternary loose deposits, 2. Neogene loose sediments, 3. Intrusive rocks, 4. Limestones and marbles, 5. Meta-clastic rocks with minor basic and ultrabasic formations, 6. Basic and ultrabasic rocks, 7. Gneiss, marble and schist.



Σχήμα 3.3.3α: Γεωλογικός χάρτης Χαλκιδικής



Σχήμα 3.3.3β Ποιοτική κατάταξη υπόγειων και επιφανειακών υδάτων στην Χαλκιδική

Εκτός από τη μελέτη του υπόγειου νερού, πραγματοποιήθηκε εξέταση και του επιφανειακού νερού, το οποίο παρουσιάζει τελείως διαφορετική χημεία. Τα επιφανειακά νερά που επηρεάζονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν χαρακτηριστική μυρωδιά και χρώμα. Οι περιοχές δειγματοληψίας επιφανειακών νερών φαίνονται στο σχήμα 3.3.3β. Αυτά παρουσιάζουν αυξημένες περιεκτικότητες και σε Fe και Mn (πίνακας 3.3.3β). Όλα τα χωριά που βρίσκονται στην υδρολογική λεκάνη του Chavrias εκχύνουν τα νερά των αστικών λυμάτων τους και τα υγρά τους απόβλητα στη λεκάνη. Ένα μέρος από αυτά διηθούνται στο υπόγειο νερό ενώ ένα άλλο μέρος οδηγείται με το επιφανειακό νερό στη θάλασσα.

Πίνακας 3.3.3β : Μόλυψη επιφανειακών υδάτων στην Χαλκιδική

	μονάδες	$\chi \pm 1\sigma^*$	max	min
Fe	μg/l	374±333	650	10
Mn	μg/l	55±73	140	9

* χ = μέση τιμή

σ = τυπική απόκλιση

Το βορειοανατολικό μέρος της χερσονήσου της Χαλκιδικής, χαρακτηρίζεται από την παρουσία ενός μεγάλου πολυμεταλλικού μεταλλεύματος από θειούχο σουλφίδιο. Τα δείγματα επιφανειακού νερού που πάρθηκαν από αυτή την περιοχή είναι εμπλουτισμένα σε Fe και Mn, ως αποτέλεσμα της διάλυσης αυτού του μεταλλεύματος με την επίδραση του μετεωρικού νερού (πίνακας 3.3.3γ).

Πίνακας 3.3.3γ : Επιφανειακά νερά πλούσια σε μέταλλα

	μονάδες	
Fe	μg/l	12000
Mn	μg/l	34000

Επίσης παρατηρήθηκαν :

- 1) υψηλές συγκεντρώσεις Fe και Mn στα υπόγεια νερά λόγω της ανθρωπογενής επιρροής (πίνακας 3.3.3δ).
- 2) υψηλές συγκεντρώσεις Fe και Mn μέσα στους υδροφόρους των υπερβασικών και βασικών πετρωμάτων λόγω της υδροθερμικής δραστηριότητας (πίνακας 3.3.3ε).
- 3) υψηλές συγκεντρώσεις Fe και Mn γενικά στο υπόγειο νερό λόγω της υδροθερμικής δραστηριότητας (πίνακας 3.3.3ζ).

Πίνακας 3.3.3δ : Ανθρωπογενής επίδραση στο υπόγειο νερό στην Χαλκιδική

	μονάδες		
Fe	μg/l	700	30
Mn	μg/l	100	10

Πίνακας 3.3.3ε : νερά από τον βασικό υδροφόρο επηρεασμένα από υδροθερμική δραστηριότητα

	μονάδες	$\chi \pm 1\sigma$	max	min
Fe	μg/l	141±38	218	10
Mn	μg/l	35±78	460	1

Πίνακας 3.3.3ζ : ποιότητα υπόγειου νερού επηρεασμένου από υδροθερμική δραστηριότητα

	μονάδες	$\chi \pm 1\sigma$	max	min
Fe	μg/l	187±85	350	20
Mn	μg/l	32±15	65	5

χ = μέση τιμή

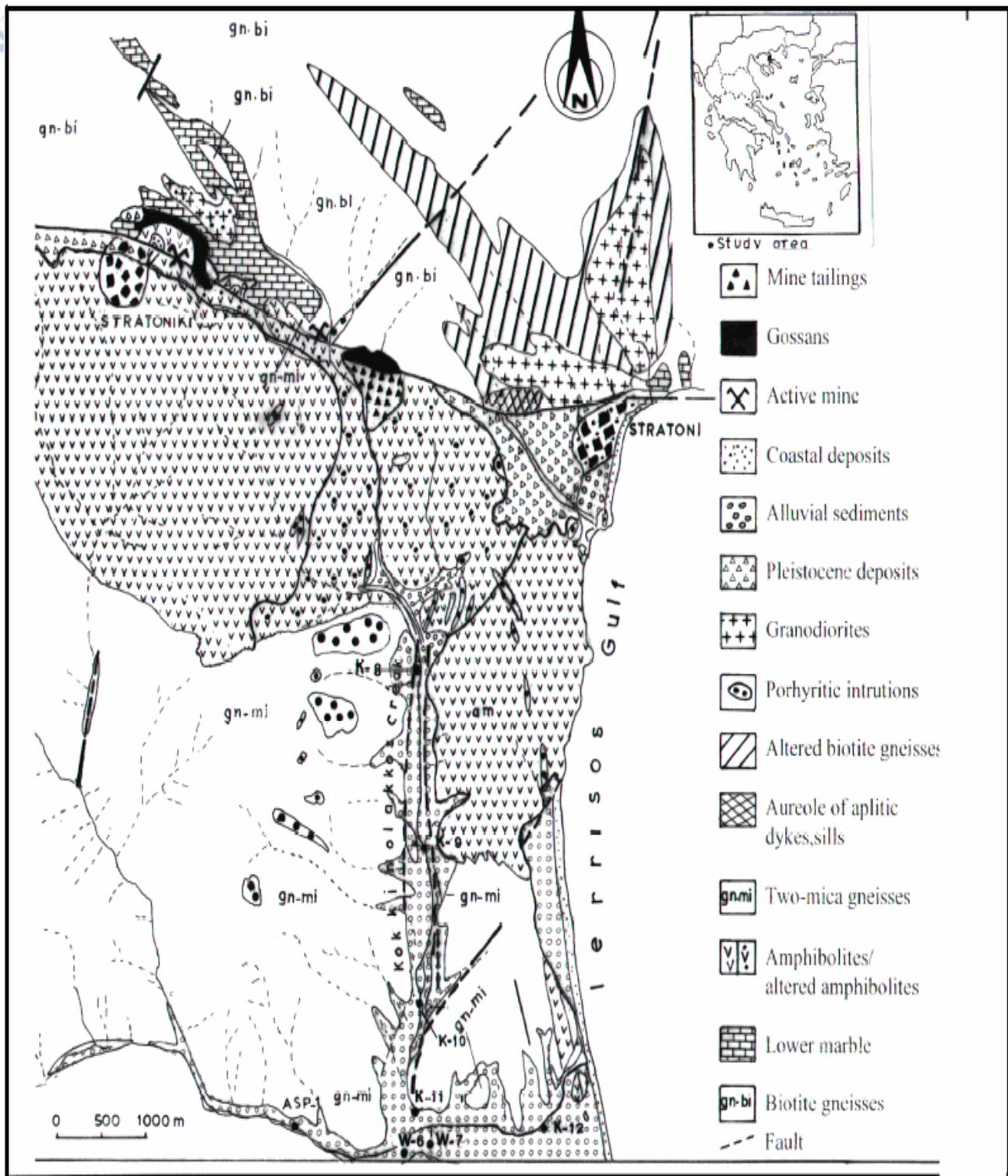
σ = τυπική απόκλιση

4^ο παράδειγμα

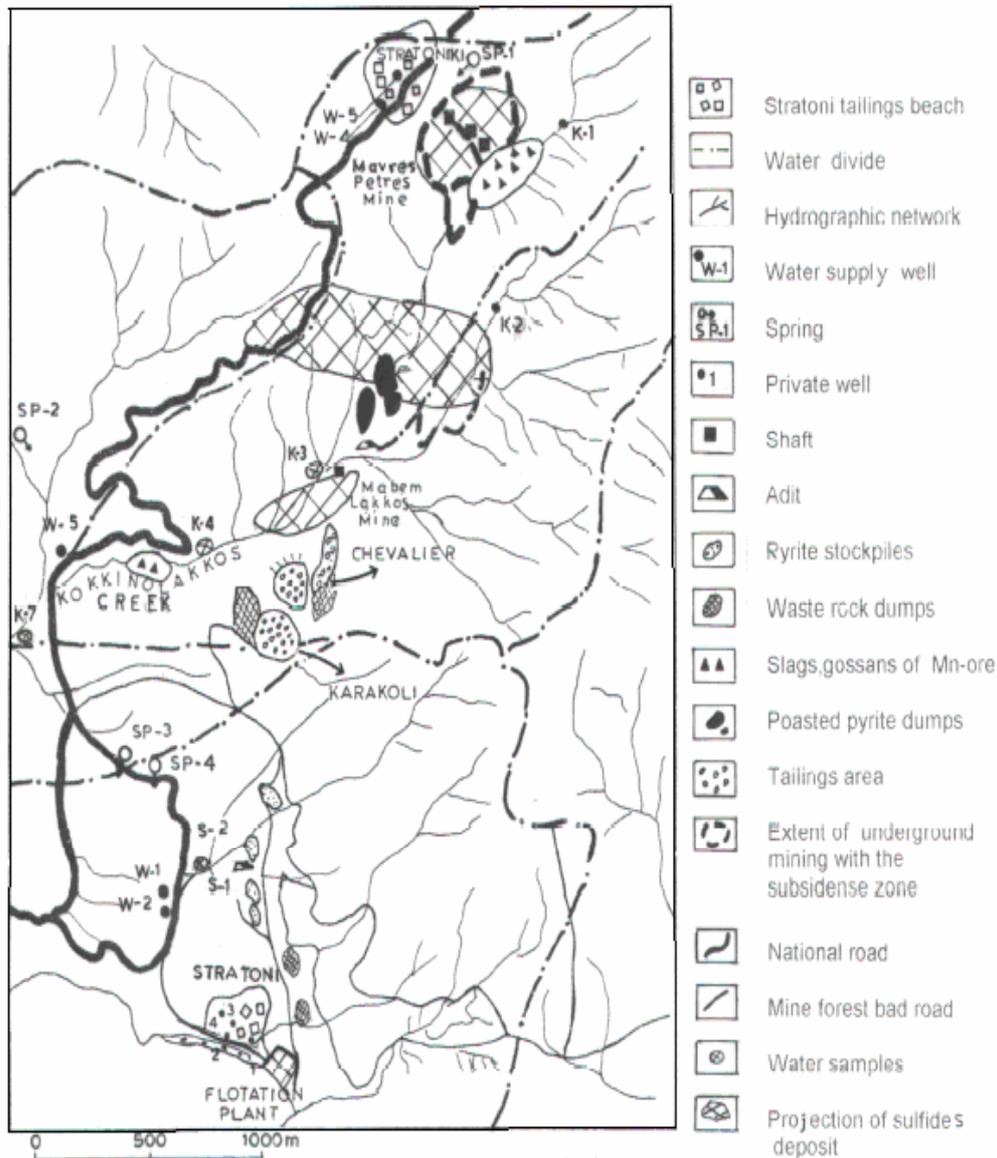
Η παλαιά και σύγχρονη μεταλλευτική δραστηριότητα στη περιοχή Στρατωνίου (σχήμα 3.3.4α) συνετέλεσε στην υποχώρηση του εδάφους προκαλώντας κατολισθήσεις, μεγάλες οπές και αποκλίσεις στην κίνηση του υπόγειου νερού. Οι μεταλλευτικές εργασίες αύξησαν την διαπερατότητα του εδάφους, την εισροή του βρόχινου νερού στις μεταλλευτικές εργασίες, ιδιαίτερα στην ζώνη υποχώρησης του εδάφους και στα καρστικοποιημένα μάρμαρα. Τα όξινα νερά των μεταλλείων με παροχή 200-400 m³/h μετά την επεξεργασία των στη μονάδα εξουδετέρωσης στην περιοχή του Στρατωνίου απορρίπτονται στη θάλασσα. Μη επεξεργασμένα νερά μεταλλείων με παροχή 50-100 m³/h κατά την ξηρή περίοδο και 100-150 m³/h κατά την υγρά περίοδο που περιέχουν υψηλές τιμές σε: Fe, Mn, παροχετεύονται στο ρέμα Κοκκινόλακκα και κατά την διαδρομή τους μέσα από τη στενή κοιλάδα Κοκκινόλακκα (10 Km) έχουν ρυπάνει τα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Η διήθηση του βρόχινου νερού

στους σωρούς σιδηροπυρίτη προκάλεσε όξινη απορροή που έχει ρυπάνει τον αλλουβιακό υδροφορέα στην περιοχή του Στρατωνίου (σχήμα 3.3.4β).

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 8), φαίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των υπόγειων νερών από πηγές και υδρευτικές γεωτρήσεις των χωριών Στρατώνι και Στρατονίκης. Η πηγή Sp-2 βρίσκεται στα κατάντη των μεταλλείων και αναβλύζει από αυτή το υπόγειο νερό που έρχεται από τους γενεύσιους και τους αμφιβολίτες. Στην πηγή αυτή η περιεκτικότητα του σιδήρου είναι αυξημένη. Στο πηγάδι W-3 παρατηρείται επίσης αυξημένη περιεκτικότητα σε Mn και αυτό συμβαίνει γιατί πιθανόν το πηγάδι να επικοινωνεί υδραυλικά με τα νερά του Κοκκινόλακκα, που βρίσκεται 80μ δυτικά.



Σχήμα 3.3.4α. Γεωλογικός χάρτης περιοχής Στρατωνίου, Ν. Χαλκιδικής, Βόρειο Ελλάδα. (Kockel et.al.1977)



Σχήμα 3.3.4β Περιβαλλοντολογικός χάρτης και εστίες ρύπανσης στην μεταλλευτική περιοχή Στρατωνίου, Ν. Χαλκιδικής

Πίνακας 3.3.4α : Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων υπόγειων νερών από πηγές και υδρευτικές γεωτρήσεις των χωριών Στρατώνι και Στρατωνίκη

α/α	Sp-1 Στρατωνίκη	Sp-2 Στρατώνι	Sp-3 Καρακόλι	W-3 Στρατώνι	W-4 Στρατωνίκη	W-5 Στρατωνίκη	Ανώτατα όρια*
Fe	10-40	40	90-260	10	270	9	200
Mn	1	16	160	138	≤1	≤1	50

*σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία 2003/40/EC/16-5-2003

Στον πίνακα 3.3.4β φαίνεται ότι τα δείγματα επιφανειακού νερού (K-1 και K-2) που πάρθηκαν κατάντη των εμφανίσεων του σιδηροπυρίτη, έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Fe. Επίσης τα δείγματα (K-3 μέχρι K-11) που πάρθηκαν στα κατάντη όλων των μολυσμένων πηγών (χωματερές κ.α.) παρουσιάζουν και αυτά σημαντικά ποσά Fe.

Πίνακας 3.3.4β: Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων από επιφανειακά νερά του Κοκκινόλακας
ρέμα

	Άνω Κοκκινόλακος		Κάτω Κοκκινόλακος			Αλλουβιακά λεκάνης Κοκκινόλακου			
Fe	26	310	290	34000	230000	14000	1600	1020	500
Mn	22	1980	160	7600	190000	28000	14060	10040	1500

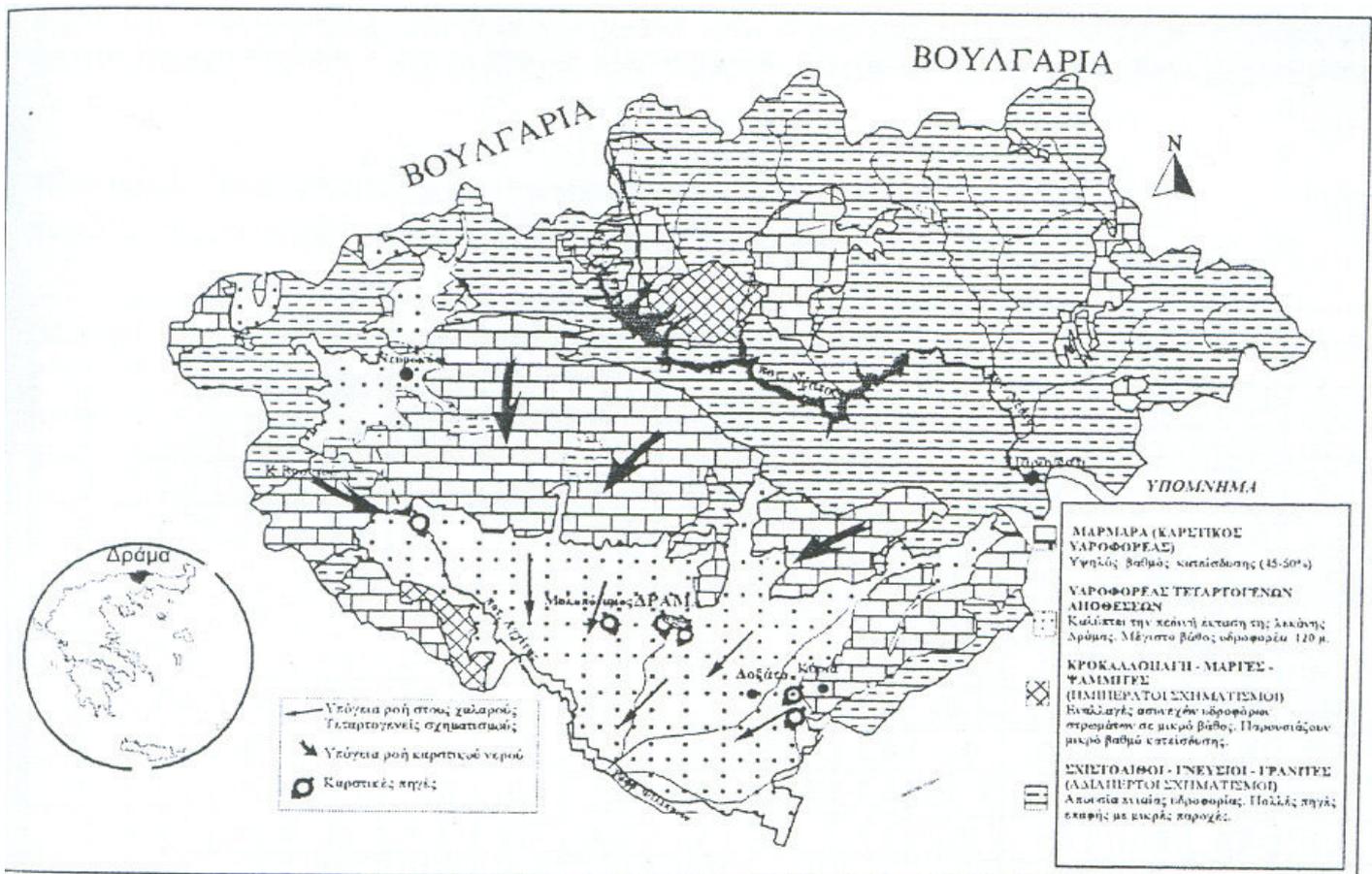
Στον πίνακα 3.3.4γ τα δείγματα που των επιφανειακών όξινων νερών (S-2) ενός χειμάρρου, που βρίσκεται δυτικά της πόλης Στρατώνι, είχαν υψηλή συγκέντρωση Fe, ενώ τα δείγματα (S-1) του χειμάρρου, είχαν χαμηλότερα ποσά Fe. Τα δείγματα υπόγειου νερού από τα πόσιμα πηγάδια που βρίσκονται νοτιοδυτικά τις πόλης Στρατώνι, περιέχουν υψηλή συγκέντρωση Mn. Τα δείγματα υπόγειου νερού από τα ιδιωτικά πηγάδια της πόλης Στρατώνι έχουν αυξημένη συγκέντρωση Fe και Mn. Οι πηγές παραγωγής όξινου νερού (εμφανίσεις σιδηροπυρίτη, οικιακά λύματα κ.α.) θεωρούνται οι κύριοι λόγοι εμπλουτισμού του αλλουβιακού υδροφόρου ορίζοντος του Στρατωνίου.

Πίνακας 3.3.4γ : Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων από επιφανειακά και υπόγεια νερά από την
αλλουβιακή λεκάνη Στρατωνίου

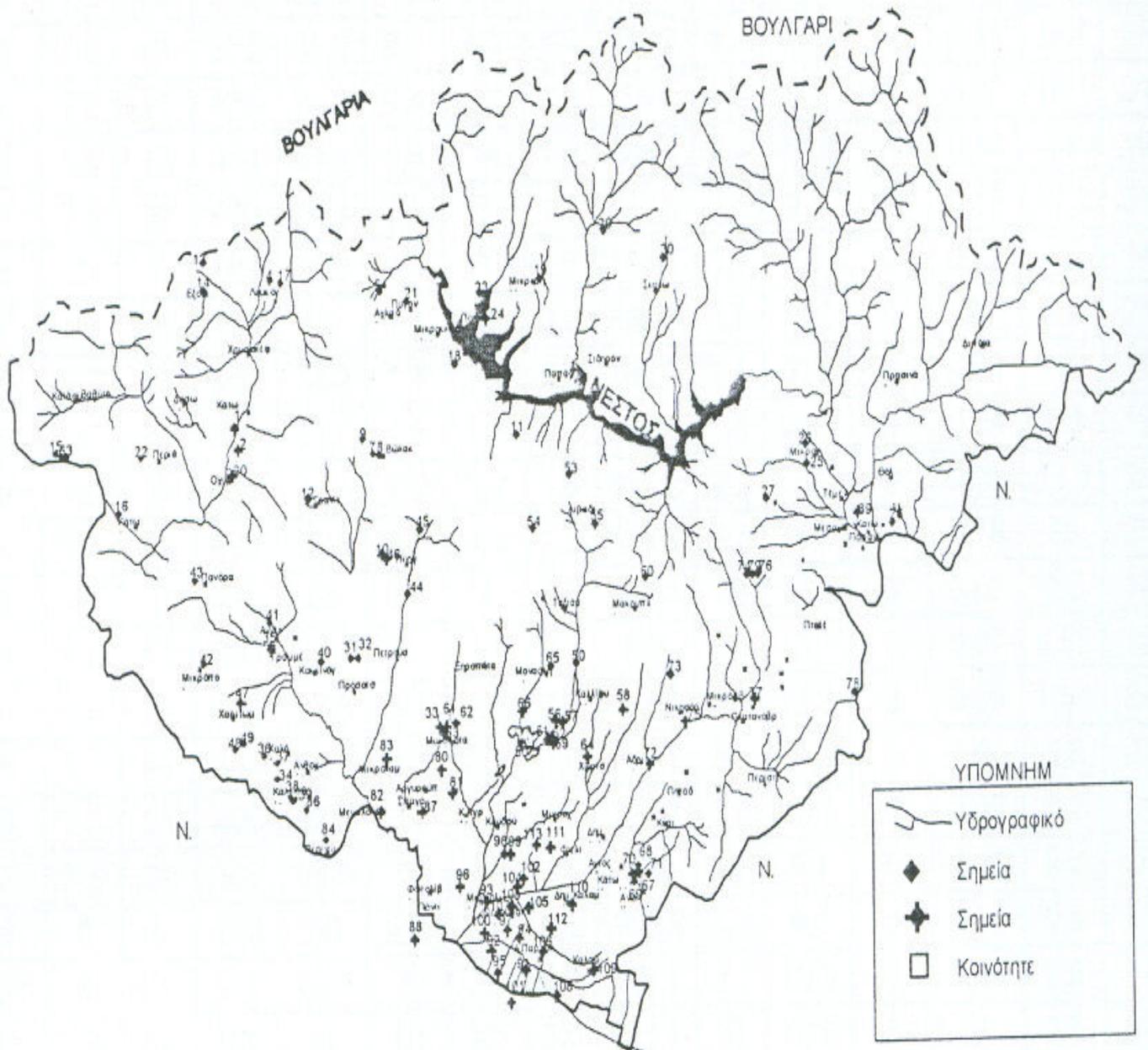
α/α	W-1	W-2	I-5	S-1	S-2
Fe	140	81	10-250	9750	≤10
Mn	159	223	24-1100	7700	7

Οι Σ. Πανιλάς, Ι. Διαμαντής, Χ. Πεταλάς, μελέτησαν τα υδροχημικά χαρακτηριστικά των υπόγειων νερών του νομού Δράμας. Από τις χημικές αναλύσεις των νερών των γεωτρήσεων, διαπίστωσαν ότι στο πεδινό τμήμα της λεκάνης της Δράμας, το νερό του υδοφόρου ορίζοντα που αναπτύσσεται υπερκείμενα των αδιαπέρατων λιμνοτελματικών ιζημάτων (ασβεστολιθική ιλύς και λιγνιτικά στρώματα), είναι πλούσιο σε σίδηρο (έως 5,8 mg/l). Αυτές οι υψηλές συγκεντρώσεις, συνδέονται με τα περιβάλλοντα στρώματα λιγνίτη λόγω της παρουσίας σιδηροβακτηρίων κατά τη διαδικασία της βακτηριακής θειοαναγωγής του pH και Fe. Τα νερά στην περιοχή αυτή κρίνονται ακατάλληλα για υδρευτική χρήση σύμφωνα με τα διεθνώς και Ευρωπαϊκά «Σταθερότυπα» πόσιμου νερού.

Παρακάτω δίνονται ο υδρολιθολογικός χάρτης του νομού Δράμας και οι θέσεις δειγματοληψίας των υπόγειων νερών.



Σχήμα 3.3.5α : Υδρολιθολογικός χάρτης του Ν. Δράμας.



Σχήμα 3.3.5β : Θέσεις δειγματοληψίας των υπόγειων νερών.

- VERANIS, N., MELADIOTIS, G. (2002) : The impact of mining to the surface and ground water of the Stratoni mining area, Chalkidiki province, Northern Greece. Πρακτικά 6^{ου} Πανελληνίου Υδρογεωλογικού Συνεδρίου, εργασία 24.
- ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ, Κ. (2004) : Θέματα Υδρογεωλογίας Περιβάλλοντος, Διδακτικές σημειώσεις. Α.Π.Θ., τμήμα Γεωλογίας, Θεσσαλονίκη
- Γενικό χημείο (Υπουργείο Υγείας) Κυπριακής Δημοκρατίας (2004) Ετήσια Έκθεση 2003, Λευκωσία, Κύπρος
- DOTSIKA E., KOUIMTZIS TH., KOURAS TH., POUTOUKIS D. (2002) Hydrochemical and isotopical study for the origin of boron in west Chalkidiki area. Πρακτικά 6^{ου} Πανελληνίου Υδρογεωλογικού Συνεδρίου. Ελληνική Επιτροπή Υδρογεωλογίας – Σύνδεσμος Γεωλόγων και Μεταλλειολόγων Κύπρου, Ξάνθη.
- ΚΑΛΛΕΡΓΗΣ, Γ. (2000) : Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Υδρογεωλογία. Τόμος Β ΤΕΕ, Αθήνα.
- ΚΑΛΛΕΡΓΗΣ, Γ. (2000) : Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Υδρογεωλογία. Τόμος Γ ΤΕΕ, Αθήνα.
- ΚΑΛΛΕΡΓΗΣ, Γ. (2001) : Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις από τη ρύπανση νερών και εδαφών. Πρακτικά ημερίδας: Υδρογεωλογία και Περιβάλλον, Αθήνα
- ΚΑΛΟΓΗΡΟΥ, Ε. (1994) : Το πόσιμο νερό και η ανθρώπινη υγεία. Παπασωτηρίου, Αθήνα
- ΚΑΤΣΟΓΙΑΝΝΗΣ, Α.Ι. (2002) : Απομάκρυνση αρσενικού από τα υπόγεια νερά με συνδυασμό διεργασιών, Διδακτορική Διατριβή. Α.Π.Θ., Τμήμα Χημείας, Εργ. Ελέγχου Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη
- KATSOYIANNIS, I., ZOUBOULIS, A. (2004) : Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater : kinetic considerations and product characterization. Water Research 38 (2004), 1922-1932.



- ΚΟΥΙΜΤΖΗΣ, Θ. (2001) : Ποιότητα επιφανειακών και υπόγειων νερών Μακεδονίας – Παράμετροι ελέγχου και αποτελέσματα. Πρακτικά ημερίδας «Υδρογεωλογία και Περιβάλλον». Ελληνική Επιτροπή Υδρογεωλογίας, Αθήνα.
- ΛΕΚΚΑΣ, Θ. (1996) : Περιβαλλοντική Μηχανική Ι. Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη.
- ΜΗΤΡΑΚΑΣ, Μ., ΜΠΟΥΓΙΟΥΚΛΗΣ, Γ., ΣΤΟΪΛΙΔΟΥ, Μ. (2002) : Αρσενικό στο πόσιμο νερό: Επίδραση στην υγεία και τεχνικές απομάκρυνσης. Πρακτικά 6^{ου} Περιβαλλοντικού Συνεδρίου Μακεδονίας
- ΜΗΤΡΑΚΑΣ, Μ., ΜΠΟΥΓΙΟΥΚΛΗΣ, Γ., ΣΤΟΪΛΙΔΟΥ, Μ. (2002) : Απομάκρυνση αρσενικού από το νερό με την συμβατική μέθοδο ιζηματοποίησης με Fe^{3+} ή Al^{3+} . Πρακτικά 6^{ου} Πανελληνίου Υδρογεωλογικού Συνεδρίου, Ξάνθη.
- NIMFOPOYLOS M., KATIRTZOGLU K., POLYA D., VERANIS N., ANAGNOSTARAS I. (2002) : Quality and pollution of surface and groundwaters in the Chalkidiki prefecture, Macedonia, N. Greece. Πρακτικά 6^{ου} Πανελληνίου Υδρογεωλογικού Συνεδρίου, εργασία 32.
- ΟΔΗΓΙΑ 2003/40/ΕΚ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 16ης Μαΐου 2003. Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης (22.05.03)
- ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ Α., ΜΕΤΑΞΑ Ε., ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ Φ. (2002) : Χαρακτηριστικά του υπόγειου υδατικού δυναμικού της ανατολικής Λήμνου. Πρακτικά 6^{ου} Πανελληνίου Υδρογεωλογικού Συνεδρίου, εργασία 09.
- ΠΑΝΙΛΑΣ, Σ., ΔΙΑΜΑΝΤΗΣ, Ι., ΠΕΤΑΛΑΣ. (1999): Διερεύνηση των υδρογεωλογικών συνθηκών και των υδροχημικών χαρακτηριστικών στα υπόγεια νερά Ν. Δράμας (Α. Μακεδονία). Πρακτικά 5^{ου} Υδρογεωλογικού Συνεδρίου. σελ. 377-395.
- ΠΟΥΣΙΝΗΣ, Π. (2004) : Μελέτη παρουσίας Βορίου και άλλων στοιχείων στα νερά της Χαλκιδικής. Πτυχιακή εργασία. Τμήμα Χημείας. Τομέας φυσικής, αναλυτικής και περιβαλλοντικής χημείας. Εργαστήριο ελέγχου ρύπανσης περιβάλλοντος. Α.Π.Θ.
- ΤΖΙΜΟΥΤΡΑΣ, Σ. (1996) : Υδρογεωλογική έρευνα ρύπανσης- Μόλυνσης επιφανειακών και υπόγειων υδάτων Ν. Ημαθίας. Ι.Γ.Μ.Ε., Θεσσαλονίκη



- ΦΥΤΙΚΑΣ, Μ., ΑΝΔΡΙΤΣΟΣ, Ν. (2004) : Γεωθερμία. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη
- ΧΑΡΙΣΤΟΣ, Α.Δ., ΓΙΟΥΡΗ-ΤΣΟΧΑΤΖΗ, Α., ΜΑΝΟΥΣΑΚΗΣ, Ε.Γ. (2003) : Γενική και Ανόργανη Χημεία Γεωλόγων. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη

Διεθνής βιβλιογραφία

- AYYILDIZ H.F., KARA H. (2005) : Boron removal by ion exchange membranes. Elsevier.
- AMOS BICK, GIDEON ORON. (2005) : Post-treatment design of seawater reverse osmosis plants: boron removal technology selection for potable water production and environmental control. Elsevier.
- A. ERDEM YILMAZ, RECEP BONCUKCUOGLU, M. MUHTAR KOCAKERIM, BÜLENT KESKINLER. (2005) : The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method. Elsevier
- BERBENNI, P., POLLICE, A., CANZIANI, R., STABILE, L., NOBILI, F. (2000) : Removal of iron and manganese from hydrocarbon – contaminated groundwaters. Bioresource Technology 74 (2000), 109-114.
- COTE, P., MOURATO, D., GUNGERICH, C., RUSSELL, J., HOUGHTON, E. (1998) : Immersed membrane filtration for the production of drinking water : Case studies. Desalination 117 (1998), 181-188.
- ELLIS, D., BOUCHARD, C., LANTAGNE, G. (2000) : Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. Desalination 130 (2000), 255-264.
- H. POLAT, A. VENGOSH, I. PANKRATOV, M. POLAT. (2004) : A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash. Elsevier.



- M^A DEL MAR DE LA FUENTE GARCÍA – SOTO, EUGENIO MUÑOZ CAMACHO. (2005) : Boron removal from industrial wastewaters by ion exchange : an analytical control parameter. Elsevier.
- MOLINA, L., SANCHEZ-MARTOS, P., PULIDO-BOSCH, A., VALLEJOS, A. (2002) : Origin of Boron from a complex aquifer in southeast of Spain. Environmental Geology (2003) 44 : 301-307, Campus Universitario, Almeña, Spain
- ODAIR PASTOR FERREIRA, SANDRA GOMES DE MORAES, NELSON DURÁN, LORENA CORNEJO, OSWALDO LUIZ ALVES. (2006) : Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite – like compounds. Elsevier.
- RUIMEI WEN, SHOUQUAN DENG, YAFENG ZHANG. (2005) : The removal of silicon and boron from ultra – pure water by electrodeionization. Elsevier.
- SENEM KARAHAN, MÜRÜVVET YARDAKOÇ, YOLDAS SEKI, KADIR YURDAKOÇ. (2006) : Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. Elsevier.
- STEMBAL, T., MARKIC, M., RIBICIC, N., BRISKI, F., SIPOS, L. (2005) : Removal of ammonia, iron and manganese from groundwaters of northern Croatia – pilot plant studies. Process Biochemistry 40 (2005), 327-335.