



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ"

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΕΔΑΦΗ:

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΕΣ ΚΑΙ ΜΗ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Διπλωματική Εργασία Ειδίκευσης "Διαχείριση Περιβάλλοντος- Ορυκτοί Πόροι"

ΚΑΤΣΙΚΗΣ Ν. ΙΩΑΝΝΗΣ

ΓΕΩΠΟΝΟΣ

Επιβλέπουσα:

Α. Αργυράκη, Αναπλ. Καθηγ.

ΑΘΗΝΑ 2017

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ"

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΕΔΑΦΗ:
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΕΣ ΚΑΙ ΜΗ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Διπλωματική Εργασία Ειδίκευσης "Διαχείριση Περιβάλλοντος- Ορυκτοί Πόροι"

ΚΑΤΣΙΚΗΣ Ν. ΙΩΑΝΝΗΣ

ΓΕΩΠΟΝΟΣ

A.M. 21429

Επιβλέπουσα:

Αριάδνη Αργυράκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Αριάδνη Αργυράκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Εμμανουήλ Δασενάκης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Νικόλαος Μουστάκας, Καθηγητής ΓΠΑ

ΑΘΗΝΑ 2017

Περίληψη

Η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων (Cu, Fe, Pb, Zn) σε 25 αγροτικά εδαφικά δείγματα από την Αττική (Μαραθώνα, Σέσι, Πάρνηθα και Υμηττό) και την Καρδίτσα συγκρίθηκε με αυτή σε 30 εδαφικά δείγματα από τη μεταλλοφόρο περιοχή των Σκουριών Χαλκιδικής. Ο σχεδιασμός της έρευνας ήταν τέτοιος ώστε τα εδαφικά δείγματα όλων των περιοχών να βρίσκονται σε περιοχές με μη εμφανή ανθρωπογενή δραστηριότητα, δηλαδή μακριά από καλλιέργειες, οικισμούς ή μεταλλευτικές εργασίες, ώστε να εξεταστεί ο ρόλος του φυσικού γεωχημικού υποβάθρου στην περιβαλλοντική διαθεσιμότητα των υπό μελέτη χημικών στοιχείων.

Ο προσδιορισμός της κινητικότητας των χημικών στοιχείων έγινε χρησιμοποιώντας τέσσερις εκχυλίσσεις ενός σταδίου και συγκεκριμένα με επίδραση 0,43 M CH_3COOH για τον προσδιορισμό του ανταλλάξιμου κλάσματος, 0,05 M EDTA για τον προσδιορισμό του δυνητικά φυτοδιαθέσιμου κλάσματος, 0,43 M HNO_3 για τον προσδιορισμό του ενεργού κλάσματος και Aqua Regia (HCl 11,6 M / HNO_3 15,7 M 3:1) για τον προσδιορισμό του ψευδο-ολικού κλάσματος των μετάλλων στο έδαφος.

Οι μέσες συγκεντρώσεις στα μεταλλοφόρα εδάφη είναι κατά μέσο όρο υψηλότερες σε σχέση με τα αγροτικά. Η σχέση των εκχυλιθέντων συγκεντρώσεων των στοιχείων Pb, Zn, Cu και Fe προς τις ψευδο-ολικές συγκεντρώσεις είναι επίσης υψηλότερη στα μεταλλοφόρα εδάφη. Τέλος γενικά η κινητικότητα των χημικών στοιχείων Pb, Zn, Cu δε φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από άλλους φυσικοχημικούς παράγοντες όπως το pH, το ανθρακικό ασβέστιο, την οργανική ουσία ή τη μαγνητική επιδεκτικότητα.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Περιβαλλοντική Γεωχημεία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Γεωχημικό υπόβαθρο, περιβαλλοντική διαθεσιμότητα, εκλεκτικές εκχυλίσσεις, Αττική, Καρδίτσα, Σκουριές Χαλκιδικής

Abstract

The mobility of heavy metals (Cu, Fe, Pb, Zn) in 25 soil samples from rural areas of Attiki (Marathon, Sessi, Parnitha and Hymettus) and Karditsa regions is compared to 30 soil samples from the metalliferous region of Skouries, Chalkidiki. The research design was such that soil samples of all areas are away from any anthropogenic activities, e.g. cultivated areas, residential and mining areas, so that the role of natural geochemical background on environmental availability of the metals could be examined.

The heavy metal mobility in soil is determined by using four single stage chemical extractions including 0.43 M CH_3COOH , for the exchangeable phase determination, 0.05 M EDTA for the potentially phytoavailable phase determination, 0.43 M HNO_3 for the reactive phase determination and Aqua Regia (HCl 11,6 M / HNO_3 15,7 M 3:1) for the pseudototal phase determination.

The pseudototal concentration medians of Cu, Fe, Pb and Zn in the soil of metalliferous areas are higher than the respective medians in rural soil. The ratios of the extractable concentrations of Cu, Fe, Pb and Zn relative to the pseudototal content in the soil are also higher for the metalliferous soil category. Finally the mobilization of trace metals does not appear to have been significantly affected by other physicochemical factors such as soil pH, carbonate content, organic matter or magnetic susceptibility.

SUBJECT AREA: Environmental Geochemistry

KEYWORDS: Geochemical background, environmental availability, selective extraction, Attica, Karditsa, Skouries Chalkidiki

Αφιερώνω την εργασία αυτή στους γονείς μου Νικόλαο και Μαρία...

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, στο εργαστήριο του Τομέα Χημείας Περιβάλλοντος του Ε.Κ.Π.Α. και στο εργαστήριο του Τομέα Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας του Γ.Π.Α.

Καταρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την υπεύθυνη καθηγήτρια κα. Αριάδνη Αργυράκη και τον Δρ. Ευστράτιο Κελεπερτζή τόσο για την ανάθεση αυτού του πολύ ενδιαφέροντος θέματος όσο και για τη διαρκή βοήθειά τους στα εκάστοτε προβλήματα που ανέκυπταν σε όλα τα στάδια της εκπόνησής της.

Έπειτα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Βασιλική Παρασκευοπούλου, τη Δρ. Φωτεινή Μπότσου και το Δρ. Στυλιανό Δάλα για την πολύτιμη βοήθειά τους στο πειραματικό μέρος της εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους Καθηγητές κ. Νικόλαο Μουστάκα και κ. Εμμανουήλ Δασενάκη για τις πολύτιμες παρατηρήσεις τους πάνω στην εργασία μου.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τους φίλους μου και τους συναδέλφους μου που μου συμπαραστάθηκαν στη συγκεκριμένη χρονική περίοδο της ζωής μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	3
Abstract	4
Ευχαριστίες.....	6
1. Εισαγωγή	10
1.1 Σκοπιμότητα και Στόχοι της Έρευνας	10
1.2 Περιγραφή των περιοχών μελέτης	12
1.2.1 Αττική	12
1.2.2 Σκουριές Χαλκιδικής	15
1.2.3 Καρδίτσα	19
2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	21
2.1 Σχηματισμός Εδάφους	21
2.2 Ρύπανση εδαφών και πηγές βαρέων μετάλλων στο έδαφος	22
2.3 Κινητικότητα, Βιοδιαθεσιμότητα και Τοξικότητα Χημικών Στοιχείων	24
2.4 Κινητικότητα των υπό μελέτη στοιχείων.....	30
2.4.1 Σίδηρος.....	30
2.4.2 Μόλυβδος	30
2.4.3 Χαλκός.....	31
2.4.4 Ψευδάργυρος	32
3. Υλικά και Μέθοδοι	33
3.1 Δειγματοληψία	33
3.2 Εργαστηριακές Αναλύσεις	38
3.2.1 pH.....	38

3.2.2 Οργανικός C	38
3.2.3 CaCO ₃	40
3.2.4 Μαγνητική Επιδεκτικότητα	41
3.2.5 Εκχυλίσαις ενός σταδίου.....	41
3.2.6 Μέτρηση συγκεντρώσεων μετάλλων με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης Φλόγας (FAAS)	43
3.3 Στατιστική επεξεργασία.....	44
4. Αποτελέσματα και Συζήτηση	46
4.1 Ποιοτικός Έλεγχος χημικών αναλύσεων.....	46
4.2 Αποτελέσματα φυσικοχημικών ιδιοτήτων	54
4.2.1 Αγροτικά εδάφη.....	54
4.2.2 Μεταλλοφόρα εδάφη.....	56
4.3 Αποτελέσματα Εκχυλίσεων	57
4.3.1 Αγροτικά εδάφη.....	57
4.3.2 Μεταλλοφόρα εδάφη.....	61
4.4 Ανάλυση Παλινδρόμησης.....	79
4.4.1 Αγροτικά Εδάφη.....	79
4.4.2 Μεταλλοφόρα Εδάφη.....	88
4.5 Ανάλυση Διασποράς.....	95
4.6 Εκχυλισιμότητα.....	103
4.7 Συζήτηση των αποτελεσμάτων.....	104
5. Συμπεράσματα – Προτάσεις	107
Βιβλιογραφία.....	109

Παράρτημα	114
BOXPLOTS	114
Διαγράμματα Διασποράς	115
Διαγράμματα Διασποράς Εκχυλισιμότητας	125
Διαγράμματα Διασποράς Ολικών Συγκεντρώσεων	131
Δενδρογράμματα	142

1. Εισαγωγή

1.1 Σκοπιμότητα και Στόχοι της Έρευνας

Η ρύπανση του εδάφους από τοξικά μέταλλα είναι ένα σημαντικό πρόβλημα που χρήζει άξιο ενδιαφέροντος περιβαλλοντικών γεωχημικών ερευνών. Το έδαφος αποτελεί ένα φυσικό, δυναμικό σύστημα στο οποίο αλληλεπιδρούν φυσικοχημικές διεργασίες της ατμόσφαιρας, της βιόσφαιρας και της λιθόσφαιρας. Συνεπώς, η παρουσία τοξικών μετάλλων σε αυτό μπορεί να έχει βλαβερές συνέπειες στα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο κάτω από ορισμένες συνθήκες. Ο βαθμός της επικινδυνότητας ενός συγκεκριμένου χημικού στοιχείου στο έδαφος εξαρτάται από τη συγκέντρωση του στοιχείου, τη χημική μορφή με την οποία εμφανίζεται, την κοκκομετρία, το εδαφικό ή υδατικό pH, τον τύπο της βλάστησης, το βαθμό έκθεσης των οργανισμών στο στοιχείο αυτό και τη δοσολογία (Appleton, 1995).

Η εδαφική ρύπανση από βαρέα μέταλλα μπορεί να είναι είτε ανθρωπογενής λόγω της παρατεταμένης χρήσης αυτών διαχρονικά από τον άνθρωπο για την κάλυψη των αναπτυξιακών αναγκών της κοινωνίας μας, είτε φυσική. Οι περιπτώσεις φυσικής ρύπανσης των εδαφών εντοπίζονται σε περιοχές σχετικά υψηλού γεωχημικού υποβάθρου το οποίο ορίζεται ως ένα εύρος τιμών συγκέντρωσης στοιχείων στο έδαφος οι οποίες θεωρούνται φυσιολογικές για μία περιοχή και δεδομένη χωρική κλίμακα (Reimann et al., 2005). Οι τιμές αυτές έχουν προκύψει από τον συνδυασμό: α) της εμφάνισης συγκεκριμένου τύπου πετρωμάτων που αποτελούν το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής, β) των φυσικών διεργασιών μηχανικής και χημικής αποσάθρωσης-πεδογένεσης, και γ) του διάχυτου-διαχρονικού εμπλουτισμού του εδάφους μέσω της ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Ωστόσο, το γεωχημικό υπόβαθρο δεν περιλαμβάνει εξαιρετικά ανώμαλες τιμές συγκεντρώσεων στοιχείων οι οποίες συνήθως σχετίζονται με σημειακές, φυσικές ή ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης (Jarva et al. 2010, Ander et al. 2013).

Οι Reimann et al. (2005) επισημαίνουν ότι η φυσική διακύμανση των τιμών μπορεί να είναι τέτοιου μεγέθους ώστε η διάκριση της ανθρωπογενούς επίδρασης στο μέσο δειγματοληψίας που εξετάζεται (π.χ. έδαφος) να είναι δύσκολη και αναγνωρίσιμη μόνο σε τοπική κλίμακα. Για

τον προσδιορισμό του γεωχημικού υποβάθρου, προτείνουν τη συλλογή ικανού αριθμού δειγμάτων εντός της υπό μελέτη περιοχής ώστε να είναι δυνατή η γεωχημική χαρτογράφηση και ο εντοπισμός σχετικά ομοιογενών βιο-γεωχημικά περιοχών- πεδίων ορισμού (biogeochemical domains), υιοθετώντας μία ολιστική προσέγγιση και λαμβάνοντας υπ όψη τα χαρακτηριστικά του οικοσυστήματος της περιοχής. Τονίζουν επίσης ότι προκειμένου οι τιμές του γεωχημικού υποβάθρου να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή οριακών τιμών συγκέντρωσης τα αποτελέσματα θα πρέπει να συνεκτιμηθούν με αυτά μελετών βιοπροσβασιμότητας και οικοτοξικότητας.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο προσδιορισμός του *περιβαλλοντικά κινητικού* κλάσματος της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων σε εδάφη περιοχών με διαφορετικά χαρακτηριστικά τα οποία διαμορφώνουν το γεωχημικό τους υπόβαθρο και συγκεκριμένα εδαφών τα οποία προέρχονται από μη μεταλλοφόρες περιοχές της Αττικής και της Καρδίτσας και εδαφών τα οποία προέρχονται από μεταλλοφόρες περιοχές των Σκουριών Χαλκιδικής. Ο όρος *περιβαλλοντικά κινητικό* αναφέρεται στο κλάσμα της συγκέντρωσης των στοιχείων το οποίο έχει την τάση να αποδεσμεύεται από τη στερεά φάση του εδάφους και να εμπλουτίζει το εδαφικό διάλυμα υπό δεδομένες φυσικοχημικές συνθήκες. Υπό αυτή την έννοια το κλάσμα αυτό είναι δυνατό να λαμβάνει μέρος σε χημικές αντιδράσεις- είναι δηλαδή χημικά ενεργό- και να μεταφέρεται προς τη βιόσφαιρα.

Ειδικότερα, η παρούσα έρευνα αποσκοπεί στην αξιολόγηση των εδαφών ως προς την επικινδυνότητά τους καθώς ως γνωστόν εδάφη τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο χημικά ενεργό και ιδιαίτερα το ανταλλάξιμο κλάσμα θεωρούνται άκρως επικίνδυνες λόγω προσρόφησης των στοιχείων αυτών από τα φυτά και εν συνεχεία τον άνθρωπο ή έκπλυσής τους προς τους υπόγειους υδροφορείς. Αυτό πρόκειται να επιτευχθεί μέσω σύγκρισης της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων στα εδάφη αυτά, αλλά και συσχετίσεων μεταξύ της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων, η οποία εκτιμήθηκε με εκχυλίσσεις με χρήση διαφορετικής ισχύος χημικών αντιδραστηρίων και συγκεκριμένα CH_3COOH , EDTA, HNO_3 και Aqua regia. Επίσης μέσω συσχετίσεων με μία σειρά φυσικοχημικών

ιδιοτήτων των εδαφικών δειγμάτων οι οποίες προσδιορίστηκαν (pH, CaCO₃, οργανικός C, μαγνητική επιδεκτικότητα).

Συγκεκριμένοι στόχοι της έρευνας είναι οι ακόλουθοι:

1. ο προσδιορισμός των εκχυλίσμων συγκεντρώσεων των στοιχείων Cu, Pb, Fe και Zn στις 2 κατηγορίες εδαφών. Μέσω αυτού θα διερευνηθεί σε ποια εδάφη και συγκεκριμένα σε ποια κλάσματα βρίσκονται τα βαρέα μέταλλα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις.
2. ο έλεγχος επίδρασης των φυσικοχημικών παραμέτρων και συγκεκριμένα του pH, του ανθρακικού ασβεστίου, του οργανικού άνθρακα και της μαγνητικής επιδεκτικότητας στην εκχυλισσιμότητα των στοιχείων Cu, Pb, Fe και Zn.
3. ο έμμεσος προσδιορισμός της μορφής εμφάνισης των στοιχείων Cu, Pb, Fe και Zn αποτελεί έναν ακόμη στόχο της παρούσας εργασίας διότι με αυτόν τον τρόπο μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα και για την επικινδυνότητα καθώς ως γνωστόν αυξημένες συγκεντρώσεις στα ευδιάλυτα κλάσματα σηματοδοτούν και αυξημένο κίνδυνο για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

1.2 Περιγραφή των περιοχών μελέτης

1.2.1 Αττική

1.2.1.1 Γεωγραφία

Η Αττική είναι μια τριγωνική χερσόνησος της Στερεάς Ελλάδος η οποία διαβρέχεται από το Αιγαίο Πέλαγος. Χωρίζεται στα βόρεια από τη Βοιωτία από την οροσειρά του Κιθαιρώνα μήκους 16 χιλιομέτρων. Στα δυτικά, συνορεύει με τη θάλασσα και τη διώρυγα της Κορίνθου. Ο Σαρωνικός κόλπος βρίσκεται στο νότο, και το νησί της Εύβοιας βρίσκεται προς το βορρά και τις ανατολικές ακτές. Βουνά χωρίζουν τη χερσόνησο στην πεδιάδα των Μεσογείων και Θριασίου. Τα βουνά της Αττικής είναι ο Υμηττός, το ανατολικό τμήμα των Γερανείων, η Πάρνηθα (το ψηλότερο βουνό της Αττικής), το Αιγάλεω και η Πεντέλη. Μεταξύ των τεσσάρων βουνών Αιγάλεω, Πάρνηθας, Πεντέλης και Υμηττού απλώνονται η Αθήνα και ο Πειραιάς (Εικόνα 1.1).

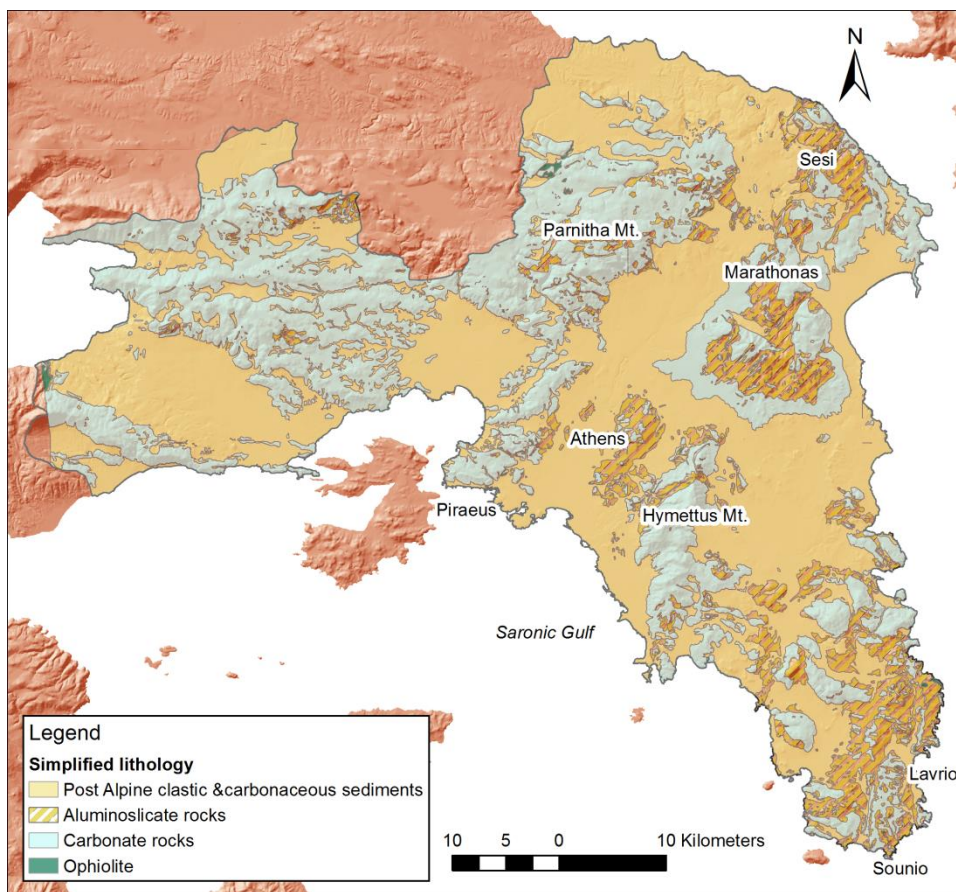
Το πεδίο της Μεσογαίας, που σήμερα ονομάζεται Μεσόγεια, βρίσκεται ανατολικά του Υμηττού και οριοθετείται προς τα βόρεια από τους πρόποδες της Πεντέλης, στα ανατολικά από τον Ευβοϊκό Κόλπο και το όρος Μυρινούς (σύγχρονη Μερέντα), και στα νότια από το βουνό του Λαυρίου. Η δεξαμενή νερού της Αθήνας, η λίμνη του Μαραθώνα, είναι μια τεχνητή λίμνη που δημιουργήθηκε από φράγματα το 1920. Τα πεύκα και τα κωνοφόρα δάση καλύπτουν την περιοχή γύρω από την Πάρνηθα. Υμηττός, Πεντέλη, Μυρινούς και Λαύριο είναι δασωμένες με πεύκα, ενώ τα υπόλοιπα καλύπτονται από θαμνώδη περιοχή. Ο Κηφισός είναι ο μεγαλύτερος ποταμός της Αττικής.



Εικόνα 1.1 – Χάρτης της Αττικής.

1.2.1.2 Γεωλογία-Κοιτασματολογία

Το γεωλογικό υπόβαθρο της Αττικής αποτελείται από 4 διαφορετικές γεωτεκτονικές ενότητες που εμφανίζονται στα βουνά γύρω από την πόλη των Αθηνών, καθώς και σε λόφους εντός του Λεκανοπεδίου (Παπανικολάου και συνεργάτες, 2004a) (Εικ. 1.2): (α) η σχετικά αυτόχθονη ενότητα αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα, όπως μάρμαρα, δολομίτες και μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους (β) το υπόβαθρο καλύπτεται τεκτονικά από την ενότητα Αλεποβουνίου που αποτελείται επίσης από μεταμορφωμένα πετρώματα, συμπεριλαμβανομένων των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων και σχιστόλιθων (γ) η ενότητα Αθηνών, η οποία εμφανίζεται στους λόφους του δυτικού και κεντρικού Λεκανοπεδίου της Αθήνας, είναι ένα mélange του Άνω Κρητιδικού που περιλαμβάνει τα πελαγικά ιζήματα που αποτελούνται από μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, σχιστόλιθο, ψαμμίτη, ηφαιστειακούς τόφφους και οφιολιθικά μπλοκ και νηριτικούς ασβεστόλιθους (Παπανικολάου και συνεργάτες 2004b) και (δ) η Υπο-Πελαγονική ενότητα, η οποία αποτελείται κυρίως από ασβεστόλιθο και δολομιτικό ασβεστόλιθο. Σερπεντινωμένα μπλοκ ποικίλων διαστάσεων είναι ενσωματωμένα μέσα στη λιθολογία όλων των ορεινών μονάδων που εμφανίζονται στην Αττική (ενότητα Υπόβάθρου, ενότητα Αθηνών, ενότητα Αλεποβουνίου). Μετα-αλπικά ιζήματα τα οποία αποτελούνται από χερσαίες και θαλάσσιες φάσεις κροκαλοπαγών, ψαμμιτών, και αργίλων πλούσιες σε ανθρακικό ασβέστιο καλύπτουν το αλπικό υπόβαθρο και εμφανίζονται τυπικά στις τοπογραφικά χαμηλότερες και ομαλές περιοχές των πεδιάδων της Αττικής.



Εικόνα 1.2 – Απλοποιημένος λιθολογικός χάρτης της Αττικής.

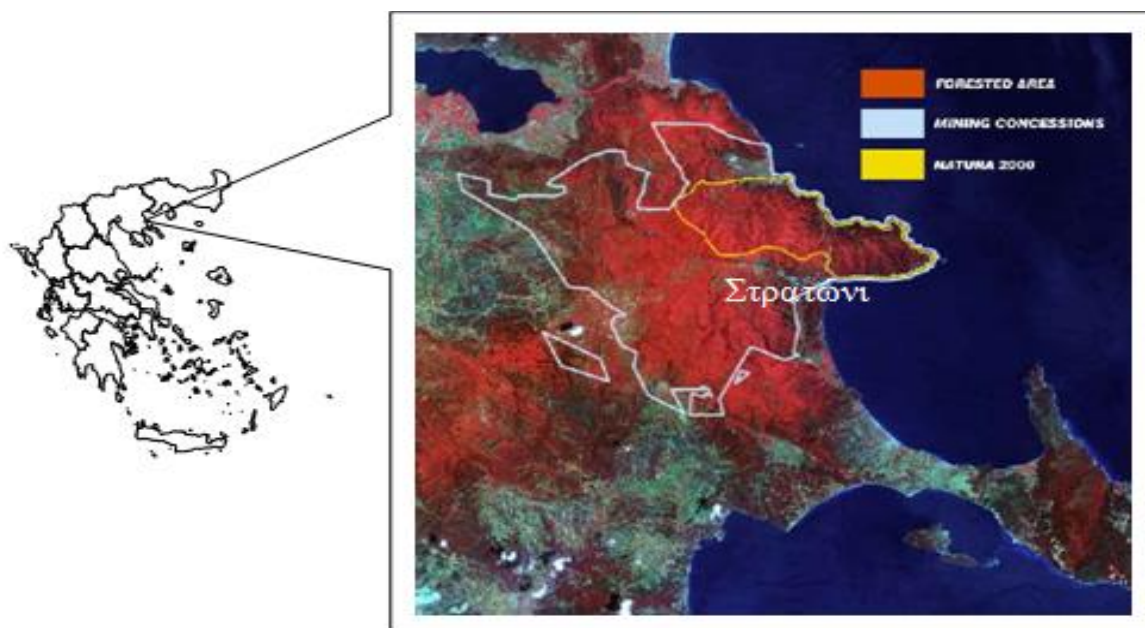
1.2.2 Σκουριές Χαλκιδικής

1.2.2.1 Γεωγραφία

Η περιοχή προέλευσης των εδαφικών δειγμάτων βρίσκεται στη Χαλκιδική, βόρεια της χερσονήσου του Άθω, και 96 χιλιόμετρα ανατολικά της Θεσσαλονίκης. Η ευρύτερη περιοχή είναι γνωστή ως «Μεταλλεία Κασσάνδρας», ένα σύνολο 34 «Οριστικών Μεταλλευτικών Παραχωρήσεων» σε μια έκταση 314.000 στρεμμάτων. Η περιοχή χαρακτηρίζεται από ορεινό ανάγλυφο. Κατά την περίοδο της δειγματοληψίας εδαφών (Απρίλιος 2007) το 92% της επιφάνειας καλυπτόταν από δάσος φυλλοβόλων δένδρων οξιάς, δρυός, καστανιάς (Εικόνα 1.3) και αποτελούσε τόπο αναπαραγωγής θηραμάτων. Κατά τη δειγματοληψία δεν υπήρχαν εμφανείς ανθρωπογενείς επιφανειακές επιδράσεις με εξαίρεση την είσοδο μίας ερευνητικής στοάς και το δασικό δρόμο που διέσχιζε την περιοχή. Τεμάχη μεταλλευτικής σκωρίας

διαμέτρου 2 – 30 cm απαντούσαν συχνά στην επιφάνεια και εκατέρωθεν του δασικού δρόμου. Το έδαφος στην περιοχή μελέτης είναι μικρού σχετικά πάχους και χωρίς καλή ανάπτυξη των εδαφικών οριζόντων. Από την επιφάνεια και με αυξανόμενο βάθος παρατηρούνται ένας σκουρόχρωμος ορίζοντας πάχους περίπου 5 cm, πλούσιος σε οργανικό υλικό (φυτική γη), ένας ορίζοντας φαιοκάστανου χρώματος πάχους περίπου 20 – 30 cm και ακολουθεί το αποσαθρωμένο πέτρωμα του υποβάθρου. Κατά τόπους σε βάθος 20 έως 30 cm από την επιφάνεια παρατηρούνται οξειδώσεις κιτρινέρυθρου χρώματος.

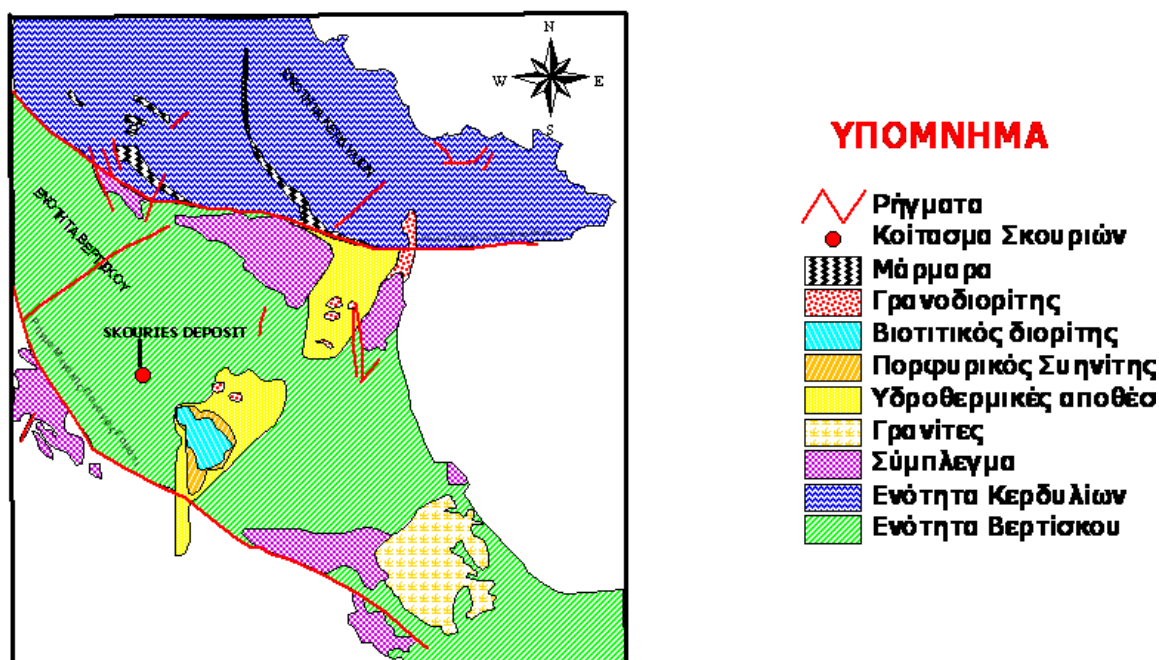
Η περιοχή σήμερα αποτελεί μέρος της μεταλλευτικής επένδυσης στη θέση Σκουριές, η οποία περιλαμβάνει τη διάνοιξη μεταλλείων προς εκμετάλλευση χαλκούχων-χρυσοφόρων μεταλλευμάτων και την κατεργασία τους προς παραγωγή χαλκούχου χρυσοφόρου συμπυκνώματος και καθαρού χρυσού. Στην επόμενη παράγραφο γίνεται μια συνοπτική παρουσίαση του κοιτάσματος των Σκουριών, τα χαρακτηριστικά του οποίου πιθανά επηρεάζουν την γεωχημεία της περιοχής μελέτης η οποία ωστόσο ήταν σχετικά διατάραχτη κατά την περίοδο της δειγματοληψίας.



Εικόνα 1.3 – Χάρτης μεταλλευτικών περιοχών της ΒΑ Χαλκιδικής. (πηγή: Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.)

1.2.2.2 Γεωλογία-Κοιτασματολογία

Η περιοχή αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα, πυριγενείς διεισδύσεις και αλλουβιακές-δiluβιακές αποθέσεις (Παπακωνσταντίνου κ.α., 1996). Τα πετρώματα της περιοχής, σύμφωνα με τις επικρατούσες απόψεις, ανήκουν στη Σερβο-Μακεδονική Μάζα, η οποία αποτελείται από τους μεταμορφωμένους γεωλογικούς σχηματισμούς των επιμέρους ενότητων Κερδυλίων και Βερτίσκου (Εικ. 1.4). Πρόσφατες μελέτες, ωστόσο, έχουν δείξει ότι η ενότητα Κερδυλίων δεν ανήκει στη Σερβομακεδονική Μάζα, αλλά φέρει πετρολογικές, γεωχημικές και ισοτοπικές ομοιότητες με την Ανώτερη Τεκτονική Ενότητα της Ροδόπης (π.χ. ενότητα Σιδηρόνερου) (Himmerkus et al, 2005). Οι κύριοι πετρολογικοί τύποι των Κερδυλίων είναι βιοτιτικοί και αμφιβολιτικοί γνεύσιοι, αμφιβολίτες και μάρμαρα, ενώ ο επικείμενος σχηματισμός του Βερτίσκου αποτελείται κυρίως από μαρμαρυγιακούς γνεύσιους με τεκτονικώς τοποθετημένα σώματα βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων.



Εικόνα 1.4 – Γεωλογικός χάρτης περιοχής προέλευσης των δειγμάτων της Χαλκιδικής (πηγή Νικολάου, 2007).

Στη συνέχεια συνοψίζονται κοιτασματολογικά στοιχεία για την περιοχή με βάση βιβλιογραφική έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε παλαιότερη έρευνα (Νικολάου, 2007). Η Σερβομακεδονική έχει υποστεί πολλαπλές μεταμορφώσεις και τεκτονικές επιδράσεις μετά το παλαιοζωικό με τοποθέτηση γρανитоειδών σωμάτων κατά το Μεσοζωικό και το Τριτογενές. Ιδιαίτερη σημασία για τον σχηματισμό των κοιτασμάτων έχει η τοποθέτηση/ διείσδυση γρανитоειδών τύπου I κατά το Ολιγόκαινο- Μειόκαινο. Αρκετές μη παραμορφωμένες διεισδύσεις πορφυριτικών πετρωμάτων γρανοδιοριτικής έως χαλαζιοδιοριτικής σύστασης (Σκουριές, Τσικάρα, Δίλοφο, Φισώκα, Αλατίνη, Στρατώνι), που συνδέονται με μεταλλοφορία χαλκού πορφυρικού τύπου, απαντούν στην Ανατολική Χαλκιδική και έχουν χρονολογηθεί ως Ολιγο-Μειοκαινικής ηλικίας (~30 έως 19 Ma) (Εικόνα 1.4).

Σε ορισμένους εξαλλοιωμένους πορφύρες παρατηρείται πρωτογενής μεταλλοφορία με μορφή πυκνού δικτύου φλεβιδίων ή διασπορών μέσα στο πέτρωμα. Η μεταλλοφορία αυτή αποτελείται από μαγνητίτη, χαλκοπυρίτη, σιδηροπυρίτη. Λειμωνίτης, κυπρίτης, μαλαχίτης και αζουρίτης παρατηρούνται στη ζώνη οξείδωσης ενώ χαλκοσίνης και κοβελίνης στη ζώνη αναγωγής. Γαληνίτης, σφαλερίτης και τετραεδρίτης βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες στην περιφέρεια των εξαλλοιωμένων τμημάτων. Σημαντικότερη από όλες τις εμφανίσεις είναι αυτή των Σκουριών. Η εξαλλοίωση που επικρατεί είναι η “καλιούχος” και με ακανόνιστη κατανομή η “προπυλιτική”. Πυκνό δίκτυο κατατμήσεων παρατηρείται στο πέτρωμα και κατά μήκος αυτών συχνά υπάρχει μεταλλοφορία χαλκοπυρίτη, μαγνητίτη, σιδηροπυρίτη ή οξειδίων που έχουν προκύψει από αυτά τα ορυκτά στη ζώνη οξείδωσης.

Το κοίτασμα στις Σκουριές είναι μια χαρακτηριστική μεταλλοφορία πορφυρικού Cu-Au που σχηματίζει έναν κατακόρυφο σωλήνα και βρίσκεται 35 Km οδικώς από το λιμάνι του Στρατωνίου. Οι Σκουριές βρίσκονται σε ένα υψηλό οροπέδιο χωρίς κατοικίες. Το μέταλλευμα εμφανίζεται με τη μορφή φλεβιδίων, φλεβών και διάσπαρτο σχηματίζοντας, γενικά, μια μεταλλοφορία τύπου stockwork (πλέγμα φλεβιδίων). Τα κύρια ορυκτά του μεταλλεύματος είναι ο σιδηροπυρίτης (FeS_2), ο χαλκοπυρίτης (CuFeS_2), ο βορνίτης (Cu_5FeS_4), ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) και σε μικρότερες ποσότητες ο γαληνίτης (PbS) και ο τετραεδρίτης $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Επίσης είναι γνωστό ότι υπάρχει χρυσός (Au) σε μικρά εγκλείσματα μέσα στο χαλκοπυρίτη και

στο βορνίτη, ενώ μολυβδαινίτης (MoS_2) έχει βρεθεί, κυρίως, στο νοτιοδυτικό κέντρο. Διακρίνεται μια ζώνη οξείδωσης πάχους 15 – 30 m αποτελούμενη από μαλαχίτη ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), αζουρίτη ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), λειμονίτη ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) και γιαροσίτη ($\text{KFe}^{+3}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Ακριβώς από κάτω της βρίσκεται μια ζώνη εμπλουτισμού, πάχους 2 – 3 m στην οποία επικρατεί ο χαλκοσίνης (Cu_2S) και ο κοβελίνης (CuS) με εγκλείσματα Au (Frei, 1992).

Σύμφωνα με ανακοινώσεις της μεταλλευτικής εταιρίας ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ Α.Ε., όλες οι μεταλλευτικές μελέτες που έχουν ολοκληρωθεί μέχρι τώρα επιβεβαιώνουν ότι στις Σκουριές υπάρχει δυνατότητα παραγωγής 8 εκατομμύρια τόνων ετησίως (tpa) με μια μικρή ανοικτή εκσκαφή (0,6:1) τουλάχιστον για έξι χρόνια. Θα ακολουθήσει υπόγεια εκμετάλλευση με παραγωγή 7M tpa. Αυτό θα παραγάγει ετησίως 40,000 tn χαλκού και 200.000 oz χρυσού κατά τη διάρκεια 21 χρόνων ζωής του μεταλλείου.

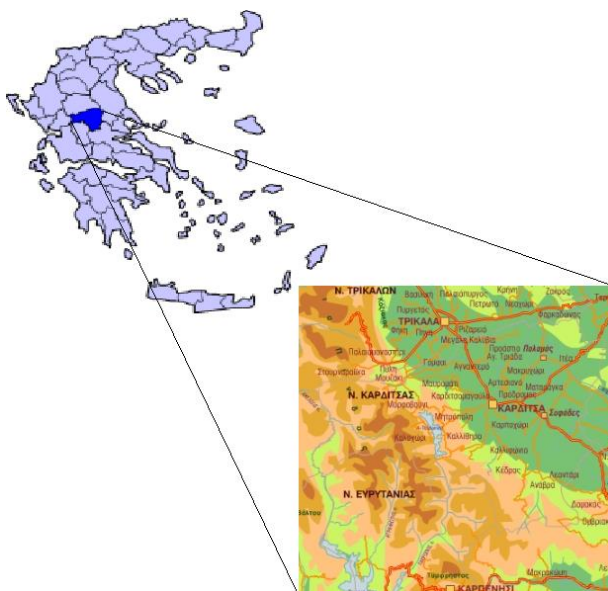
1.2.3 Καρδίτσα

1.2.3.1 Γεωγραφία

Η Καρδίτσα είναι πόλη της Ελλάδας και πρωτεύουσα της ομώνυμης Περιφερειακής Ενότητας της Θεσσαλίας. Κατά την Ελληνική απογραφή 2011 η Δημοτική ενότητα Καρδίτσας είχε πληθυσμό 44.002 μόνιμους κατοίκους, ενώ η πόλη της Καρδίτσας είχε 38.554 κατοίκους. Το 1950 αριθμούσε περίπου 14.000.

Βρίσκεται στη θεσσαλική πεδιάδα (Εικόνα 3.5). Οι πρώτες ασφαλείς πληροφορίες για την ύπαρξη της Καρδίτσας ανάγονται στον 15ο αιώνα και προέρχονται από οθωμανικές διοικητικές πηγές. Το "Καρδίτσα" θεωρείται κατά μία εκδοχή παραφθορά του σλαβικού "Gradista", το οποίο σημαίνει "οριοθετημένος, οχυρωμένος τόπος", χωρίς όμως να εντοπίζεται διαχρονικά κάποια φρουριακή κατασκευή στην περιοχή. Κατά άλλη και επικρατέστερη εκδοχή, η ονομασία της πόλης προέρχεται από την λέξη "καρυδιά - καρυδίτσα" που με την θεσσαλική προφορά έγινε "Καρδίτσα". Ο οικισμός φέρεται να αντικατέστησε τη γειτονική Μητρόπολη, σημαντική πόλη στα νοτιοδυτικά, η οποία καταστράφηκε κατά την περίοδο των σλαβικών επιδρομών στη Θεσσαλία (6ος - 8ος αι.). Η έλλειψη βυζαντινών πηγών δεν μας επιτρέπει

ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με την τύχη ή ακόμη και την ίδια την ύπαρξη της Καρδίτσας την εποχή αυτή.



Εικόνα 1.5 – Χάρτης της Καρδίτσας.

1.2.3.2 Γεωλογία

Οι περιοχές του νομού της Καρδίτσας Μυρόφυλλο και Μουζάκι, όπου έλαβαν χώρα οι δειγματοληψίες, αποτελούνται κυρίως από ασβεστόλιθους πλακώδεις έως λεπτοπλακώδεις , από κερατόλιθους, από ανωκρητιδικούς ασβεστόλιθους, από φλύσχη και ερυθρές μάργες και από στρώματα μετάβασης (εναλλαγές πλακωδών ασβεστολίθων με ψαμμίτες και αργιλικούς σχιστόλιθους).

2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1 Σχηματισμός Εδάφους

Ο σχηματισμός του εδάφους είναι το αποτέλεσμα της ταυτόχρονης επίδρασης της ατμόσφαιρας και της βιόσφαιρας επάνω στη λιθόσφαιρα. Με άλλα λόγια κλιματολογικοί παράγοντες (θερμοκρασία, υγρασία) και βιοτικοί παράγοντες (φυτά, ζώα, μικροοργανισμοί) θρυμματίζουν και αποσυνθέτουν το μητρικό πέτρωμα, μέσω χημικών, βιοχημικών και φυσικών διαδικασιών. Το αποτέλεσμα όλων αυτών των διαδικασιών είναι ο σχηματισμός εδάφους ή και ακόμα ορθότερα εδαφοτομής. Ο σχηματισμός εδάφους απαιτεί μια χρονική περίοδο, η οποία εξαρτάται από όλους τους παράγοντες εδαφογένεσης, κυμαίνεται δε από μερικές εκατοντάδες ως μερικές δεκάδες χιλιάδες χρόνια.

Μόλις διαμορφωθεί το έδαφος (εδαφοτομή) δεν παραμένει σταθερό, αλλά συνεχίζει να μεταβάλλεται με το χρόνο και η μεταβολή αυτή εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις των παραγόντων εδαφογένεσης. Κατά συνέπεια το έδαφος δεν είναι ένα στατικό αλλά είναι ένα δυναμικό σύστημα και η ανάπτυξη της εδαφοτομής είναι μια συνεχής διαδικασία. (Μουστάκας, 2007)

Το έδαφος αποτελεί ανοικτό, φυσικό, δυναμικό σύστημα το οποίο μεταβάλλεται συνεχώς από την επίδραση των παραγόντων της εδαφογένεσης. Οι παράγοντες της εδαφογένεσης είναι ιδιότητες του συστήματος που ανήκουν στο περιβάλλον του εδάφους, μεταβάλλονται ανεξάρτητα και επηρεάζουν τις εδαφικές ιδιότητες. Η σχέση μεταξύ των παραγόντων εδαφογένεσης (state factors) και εδαφικών ιδιοτήτων μπορεί να παρασταθεί από την πιο κάτω συνάρτηση, γνωστή σαν εξίσωση του Jenny. (1941, 1958)

$s = f(p, r, c, o, t, \dots)$, όπου :

s = εδαφική ιδιότητα και

p, r, c, o, t,.. = παράγοντες εδαφογένεσης

(p)=μητρικό υλικό

(r)= τοπογραφία

(c)= κλίμα

(o)= οργανισμοί

(t)= χρόνος

οι τελείες υποδηλώνουν άλλους παράγοντες.

Η εδαφοτομή είναι μια κατακόρυφος τομή ενός πέδου (pedon). Εκτείνεται από την επιφάνεια του εδάφους έως και τμήμα του μητρικού υλικού. Εδαφικές ιδιότητες όπως η κοκκομετρική σύσταση, το χρώμα, η δομή και άλλα μορφολογικά χαρακτηριστικά (εξανθήσεις, επικαλύψεις κ.τ.λ.), διαφοροποιούνται κατακόρυφα σε ζώνες A, B, C. Οι ζώνες αυτές ονομάζονται εδαφικοί ορίζοντες, όταν έχουν προκύψει από εδαφογενετικές διεργασίες, ή λιθολογικές στρώσεις, εάν έχουν κληρονομηθεί από το μητρικό υλικό. Οι εδαφικοί ορίζοντες επομένως είναι στρώσεις εδάφους, συνήθως παράλληλοι προς την επιφάνεια του εδάφους οι οποίοι διαφέρουν μεταξύ τους μακροσκοπικά (χρώμα, δομή κ.ά.), αλλά σχετίζονται εδαφογενετικά.

Σαν πέδον (pedon) ορίζεται ο ελάχιστος όγκος εδάφους στον οποίο μπορούν να περιγραφούν μορφολογικά χαρακτηριστικά (χρώμα, ορίζοντες, δομή κ.τ.λ.) δηλαδή μπορούν να διακριθούν ζώνες σε μία κατακόρυφη τομή του και στον οποίο μπορεί να αναπτυχθούν φυτά. Το pedon είναι τρισδιάστατο και μπορεί να προσομοιωθεί με τη στοιχειώδη κυψελίδα ενός κρυστάλλου. Η επιφάνειά του κυμαίνεται από 1 -10 m² και το βάθος του είναι μεταβλητό αλλά συνήθως μικρότερο από 2 m. Επομένως το έδαφος είναι άθροισμα πολλών πέδων τα οποία αποτελούν ένα πολύπεδον. (Μουστάκας, 2007)

2.2 Ρύπανση εδαφών και πηγές βαρέων μετάλλων στο έδαφος

Ρυπασμένο θεωρείται το έδαφος στο οποίο απαντώνται συγκεντρώσεις χημικών ουσιών υψηλότερες των κανονικών, συνήθως λόγω προγενέστερης βιομηχανικής δραστηριότητας ή ανεξέλεγκτης απόθεσης στερεών και υγρών αποβλήτων. Οι χημικές αυτές

ουσίες είναι επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία, τη χλωρίδα, την πανίδα και ευρύτερα το περιβάλλον (Cairney, 1995, Env. Tech., 1998). Ωστόσο, τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή στο έδαφος μπορεί να προέρχονται από το μητρικό υλικό, οπότε ονομάζονται γεωγενή σε αντιπαράθεση με εκείνα που προέρχονται από διάφορες ανθρωπογενείς πηγές (ανθρωπογενή).

Υπάρχουν διάφορες ανθρωπογενείς πηγές βαρέων μετάλλων οι οποίες επηρεάζουν αγροτικά αλλά και αστικά εδάφη. Τοπικές συγκεντρώσεις από επικρατέστερα βαρέα μέταλλα, όπως ένα μεταλλουργείο μπορεί να έχουν σημαντική επίδραση στα εδάφη, τη βλάστηση και ενδεχομένως την υγεία του τοπικού πληθυσμού, ιδίως σε χώρες όπου υπάρχουν ανεπαρκείς έλεγχοι και μη θεσμοθετημένα όρια συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων για την ποιότητα του εδάφους. Σε γενικές γραμμές, τα εδάφη σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις μπορεί να περιέχουν προσμείξεις βαρέων μετάλλων, οι οποίες εξαρτώνται από την αντίστοιχη βιομηχανία, τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιεί και τα προϊόντα της. Τα εδάφη όλων σχεδόν των αστικών περιοχών είναι συνήθως ρυπασμένα με μόλυβδο (Pb), ψευδάργυρο (Zn), κάδμιο (Cd) και χαλκό (Cu) κυρίως λόγω της χρήσης οχημάτων, των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται στο βάψιμο σπιτιών και διάφορων άλλων αστικών πηγών ρύπανσης.

Ωστόσο η συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα αγροτικά εδάφη τείνει να διέπεται περισσότερο από το μητρικό υλικό, τις εισροές από πηγές όπως η εναπόθεση μεγάλων αποστάσεων αερομεταφερόμενων σωματιδίων από την καύση ορυκτών καυσίμων και άλλες πηγές, οργανικές εφαρμογές υλικών και προσμείξεις στα λιπάσματα μπορεί επίσης να είναι σημαντικές. Η απομάκρυνση του Pb από τη βενζίνη και τα χρώματα, οι αλλαγές στο είδος και τη δομή των βιομηχανιών και οι αυστηροί κανονισμοί σχετικά με τις ατμοσφαιρικές εκπομπές και τα αστικά απόβλητα οδήγησαν σε μία γενική μείωση των φορτίων των βαρέων μετάλλων που εισέρχονται στα εδάφη σε πολλές χώρες. Ωστόσο, τα εδάφη που είχαν ρυπανθεί στο παρελθόν εξακολουθούν να πλήττονται σε πολλές περιοχές και μπορεί να έχουν επιπτώσεις στη βλάστηση και τους οργανισμούς για δεκαετίες ή ακόμη και αιώνες αργότερα (Alloway 2010).

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα εδάφη που αναλύθηκαν στην εργασία αυτή αποτελούν εδάφη ανεπηρέαστα στο μέτρο του δυνατού από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τα εδαφικά δείγματα της Αττικής ελήφθησαν από περιοχές απομακρυσμένες από τον αστικό ιστό οι οποίες δεν επηρεάζονται άμεσα από το ανθρωπογενές περιβάλλον. Παρομοίως τα εδάφη από την περιοχή της Καρδίτσας δεν επηρεάζονται από καλλιέργειες. Όσον αφορά τα εδαφικά δείγματα που είχαν συλλεχθεί από την Χαλκιδική δεν υπήρχε εκμετάλλευση του κοιτάσματος στην περιοχή κατά την περίοδο της συλλογής επομένως η ύπαρξη βαρέων μετάλλων θεωρείται γεωγενούς προέλευσης.

2.3 Κινητικότητα, Βιοδιαθεσιμότητα και Τοξικότητα Χημικών Στοιχείων

Κινητικότητα των χημικών στοιχείων ονομάζεται η ικανότητά τους να κινητοποιούνται στο έδαφος το νερό ή τον αέρα και να αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα των χημικών στοιχείων στο έδαφος είναι:

- Παράγοντες διάλυσης των στερεών φάσεων που τα φιλοξενούν (pH, διάλυση – ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα, οξειδοαναγωγή, συμπλοκοποίηση, προσρόφηση)
- Αέρια μεταφορά
- Βιολογική δραστηριότητα
- Μηχανική δραστηριότητα (Aspandiar, 2002).

Το **pH** είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που ελέγχουν τη χημική συμπεριφορά των ιόντων στο έδαφος (Μεγαδούκα 2012). Το pH του εδάφους ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων H^+ στο εδαφικό διάλυμα. Τα δισθενή κατιόντα παρουσιάζουν μεγαλύτερη κινητικότητα, αυξημένη διαθεσιμότητα στα φυτά και μειωμένη προσροφητική ικανότητα υπό όξινες συνθήκες από ότι σε ουδέτερο περιβάλλον ή ελαφρώς αλκαλικό pH. Επίσης το pH ελέγχει σε μεγάλο βαθμό τη διαλυτότητα της οργανικής ουσίας του εδάφους, η οποία τροποποιεί τη συμπεριφορά των στοιχείων μέσα στο εδαφικό προφίλ. Τέλος το pH επηρεάζει τις διαδικασίες καθίζησης – διάλυσης, τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, τη διασπορά των κολλοειδών και την ενδεχόμενη διαθεσιμότητα των ιόντων. (Adriano 2001).

Τα **ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα** παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στην κινητικότητα των χημικών στοιχείων και ιόντων στο έδαφος. Με τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα και ειδικά με τη βροχή, τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο έδαφος μετακινούνται και πολλές φορές καταλήγουν σε υπόγειους υδροφορείς. Αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας είναι η ρύπανση των υπόγειων υδάτων και η επικείμενη μείωση της ποιότητας τους. Επίσης έχουν καταλυτική επίδραση στη διάβρωση του εδάφους με αποτέλεσμα την απελευθέρωση χημικών στοιχείων και μεταφορά αυτών μέσω του νερού της βροχής και των ανέμων σε γειτονικές περιοχές.

Οι **συνθήκες οξειδοαναγωγής** στο έδαφος είναι σημαντικές καθώς επηρεάζουν τις χημικές μορφές πολλών στοιχείων όπως Mn, Cr, Cu, Hg και Pb. Τα στοιχεία αυτά εμφανίζονται στο έδαφος σε περισσότερους από έναν βαθμούς οξείδωσης. Τέλος οι διεργασίες οξειδοαναγωγής προκαλούν μια αισθητή ανακατανομή των στοιχείων, εφόσον κάποια από τα ορυκτά διαλυτοποιούνται ή δημιουργούν ιζήματα.

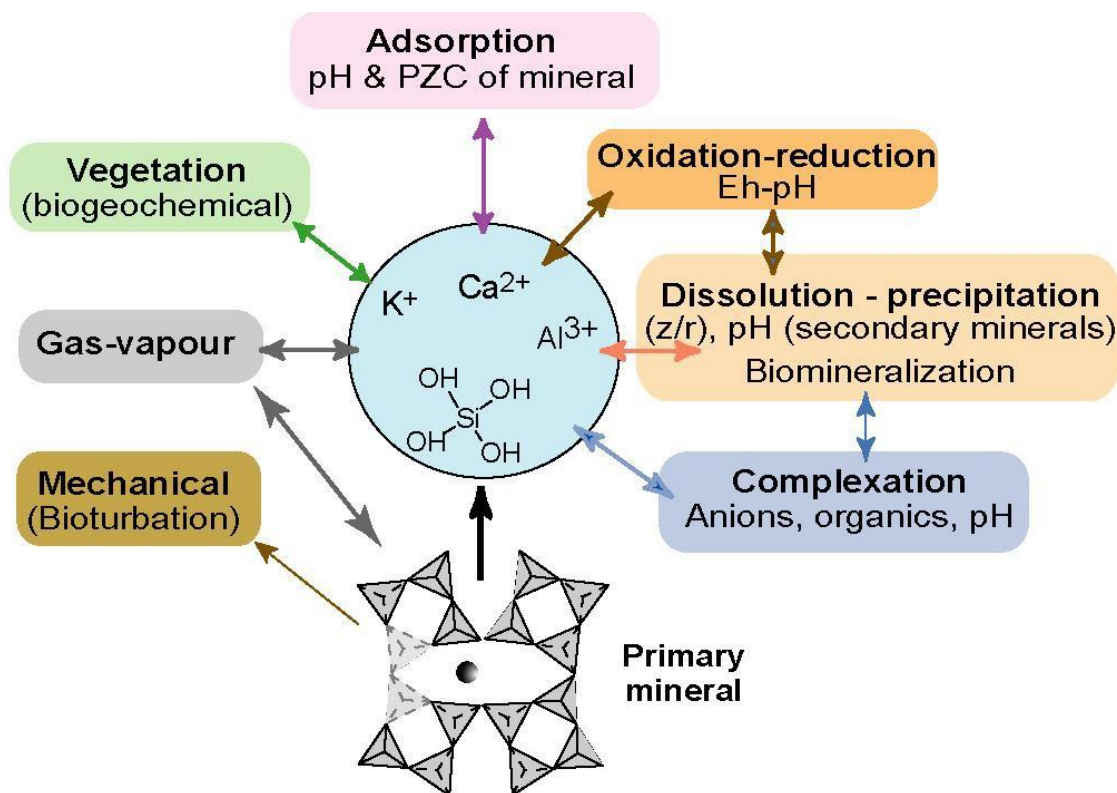
Η **οργανική ουσία** του εδάφους είναι άλλος ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα των χημικών στοιχείων στο έδαφος με τους εξής τρόπους:

- μέσω της προσρόφησης των κατιόντων από αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες
- μέσω της κατακράτησης ορισμένων μετάλλων από ιόντα που έχουν προσροφηθεί μέσω του σχηματισμού διαλυτών συμπλεγμάτων με χουμικές ενώσεις.
- μέσω της διατήρησης πολλών στοιχείων μεγαλύτερου μοριακού βάρους σε στερεές χουμικές μορφές.

Η **βιολογική δραστηριότητα** στο έδαφος επηρεάζει επίσης την κινητικότητα των χημικών στοιχείων με διάφορους τρόπους:

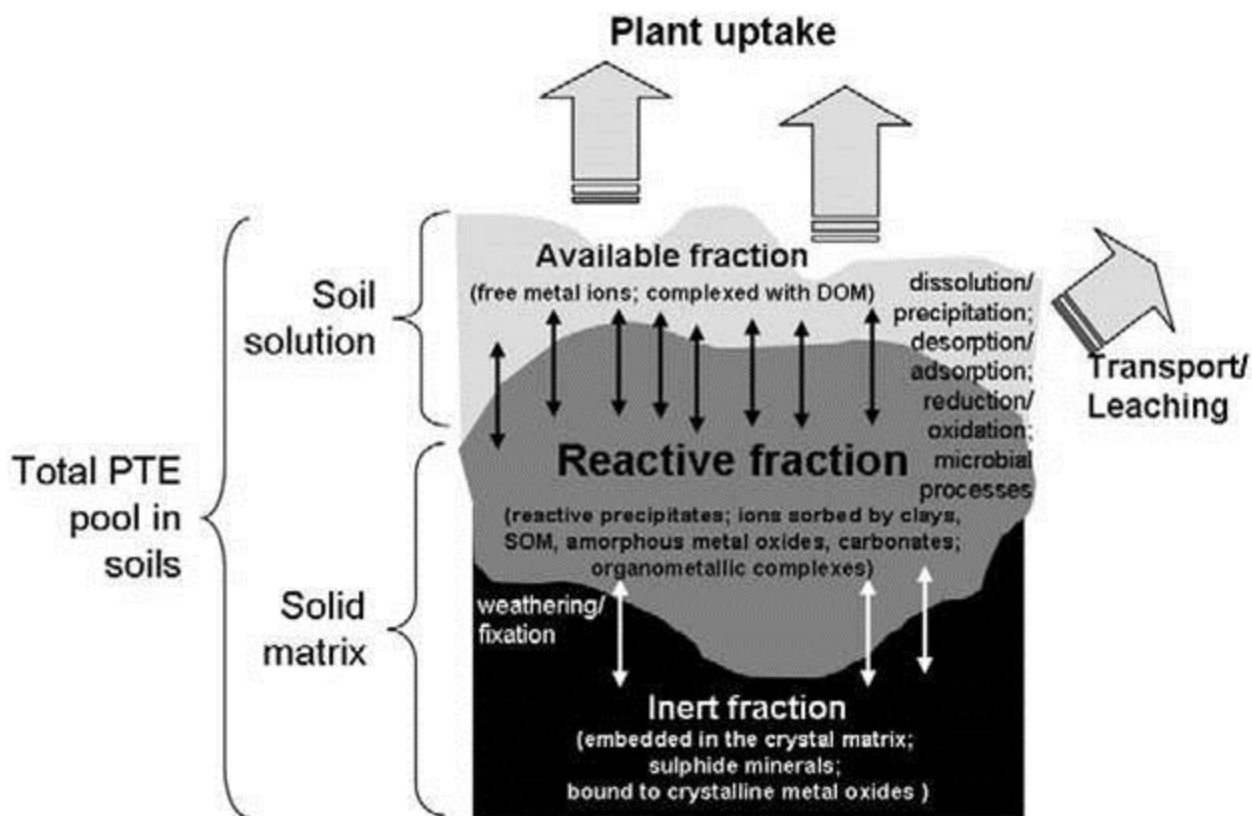
Η χλωρίδα και η πανίδα εμπλουτίζουν το έδαφος σε οργανική ουσία μέσω της αποσύνθεσης από τους μικροοργανισμούς. Κάποιοι μικροοργανισμοί συμβάλλουν επίσης στη αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων και στην απελευθέρωση χημικών στοιχείων στο έδαφος.

Τέλος η **μηχανική δραστηριότητα** επηρεάζει άμεσα την κινητικότητα των χημικών στοιχείων στο έδαφος.



Εικόνα 2.1 – Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος.

Βαρέα μέταλλα ονομάζονται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 g/cm^3 (είναι σχετικά πυκνά). Παραδείγματα βαρέων μετάλλων είναι ο Pb, ο Zn, ο Cu, ο Sn, το Co κ.α. Ενίοτε η έννοια επεκτείνεται και για τα μεταλλοειδή As και Sb. Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν φυσικά συστατικά του εδάφους και προέρχονται κυρίως από τη διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων στα φυσικά εδάφη (Rodríguez Martin et.al. 2015, Sungur et.al. 2015).

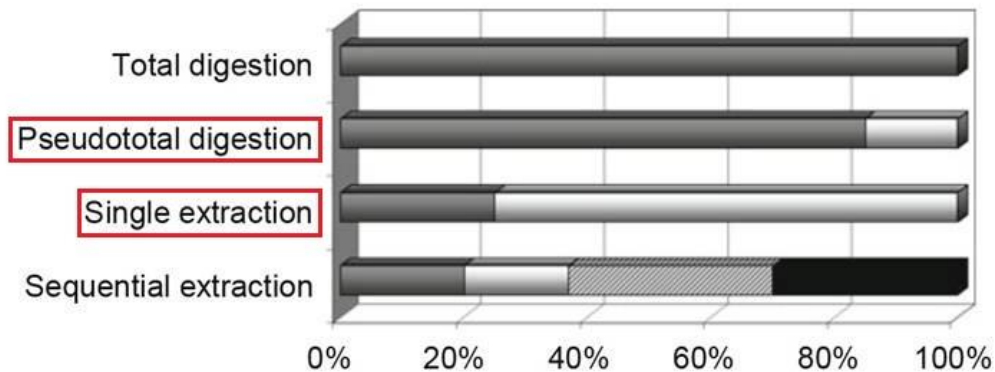


Εικόνα 2.2 – Κλάσματα εδαφικής διαθεσιμότητας (Rodrigues et al., 2010).

Στο έδαφος διακρίνονται τρία κλάσματα ανάλογα με την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων (Rodrigues et al., 2010): το αδρανές κλάσμα το οποίο εμπεριέχει τα χημικά στοιχεία που βρίσκονται στο έδαφος και δεν είναι διαθέσιμα στο περιβάλλον, το χημικά ενεργό κλάσμα στο οποίο υπάρχουν τα στοιχεία που είναι δυνητικά διαθέσιμα στο περιβάλλον και το διαθέσιμο κλάσμα το οποίο περιλαμβάνει τα χημικά στοιχεία που είναι άμεσα διαθέσιμα στο περιβάλλον (κινητοποιήσιμο, βιοπροσβάσιμο, δυνητικά φυτοδιαθέσιμο κλάσμα κλπ.).

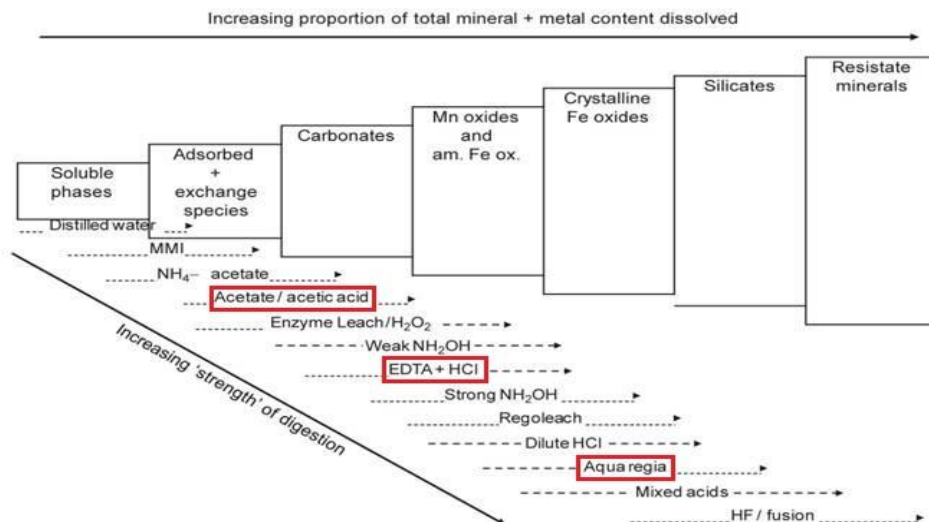
Το ολικό κλάσμα υπολογίζεται στο εργαστήριο με εκχύλιση εδάφους με μίγμα $\text{HNO}_3\text{--HCl--HClO}_4\text{--HF}$ (Gupta et al. 1996, Peijnenburg et al. 2007, Römkens et al. 2009). Παρ όλα αυτά κοινή πρακτική στην εκτίμηση της επικινδυνότητας αποτελεί η σύγκριση της ολικής ή ψευδολικής (aqua regia) περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα με κανονικές τιμές συγκεντρώσεων. Παρά το γεγονός ότι τα Ευρωπαϊκά όρια νομοθεσίας αναφέρονται στις ολικές συγκεντρώσεις (π.χ η οδηγία 86/278/ ΕΟΚ), είναι ευρέως αποδεκτό ότι το συνολικό ποσοστό

των βαρέων μετάλλων δεν αποτελεί κίνδυνο καθώς είναι πολύ δύσκολο να μεταβεί στο ανταλλάξιμο κλάσμα και να απελευθερωθεί (Kelepertzis et al, 2015). Έτσι μια προσέγγιση η οποία περιλαμβάνει το ψευδολικό, το ενεργό αλλά και το διαθέσιμο κλάσμα έχει προταθεί για την αξιολόγηση του δυνητικού κινδύνου έκθεσης σε εδάφη πλούσια σε βαρέα μέταλλα (Gupta et al. 1996, Peijnenburg et al. 2007, Römken et al. 2009). Το χημικά ενεργό κλάσμα αντιπροσωπεύει μέταλλα ή μεταλλικά ιόντα τα οποία έχουν προσροφηθεί στην οργανική ουσία, τα άμορφα οξείδια του Fe και την άργιλο και υπολογίζεται στο εργαστήριο με έκπλυση με HNO_3 0,43 M (Rodrigues et al., 2010a) . Τα μέταλλα τα οποία βρίσκονται στις αδρανείς φάσεις του εδάφους είναι ισχυρά δεσμευμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα των εδαφικών ορυκτών και δεν μπορούν να προσροφηθούν από τις ρίζες των φυτών καθώς απελευθερώνονται μόνο υπό αεροβικές συνθήκες μετά την επίδραση κλιματικών διαδικασιών σε διάστημα ετών (Römken et al. 2009, Rodrigues et al. 2010). Έπειτα με έκπλυση με EDTA 0,5 M υπολογίζεται το δυνητικά φυτοδιαθέσιμο κλάσμα (Römken et al., 2009). Τέλος το κινητοποιήσιμο κλάσμα υπολογίζεται με έκπλυση με CH_3COOH 0,43 M (Gupta et al. 1996).



Σχήμα 2.1 – Παράδειγμα μέσω τιμών ποσοστών εδαφικών κλασμάτων που λαμβάνονται από κάθε έκπλυση (Alloway, 2012)

Στο σχήμα 2.1 διακρίνονται τα ποσοστά κάθε εδαφικού κλάσματος που αναμένεται να ληφθούν με κάθε έκπλυση. Στο σχήμα 2.2 φαίνονται τα εδαφικά κλάσματα που αναμένεται να διαλυτοποιηθούν με διάφορα χημικά αντιδραστήρια, τα οποία στην παρούσα εργασία είναι: α) η διαλυτή φάση, β) η προσροφημένη και η ανταλλάξιμη φάση, γ) τα ανθρακικά ιόντα (CH_3COOH), δ) τα άμορφα οξείδια του Fe και του Mn (EDTA), ε) τα κρυσταλλικά οξείδια του Fe (HNO_3) και στ) μέρος του πυριτικού κλάσματος (aqua regia).



Σχήμα 2.2 – Σειρά αυξανόμενης διαλυτότητας εδαφικών κλασμάτων (Cohen et al., 2010).

2.4 Κινητικότητα των υπό μελέτη στοιχείων

2.4.1 Σίδηρος

Ο σίδηρος υπάρχει στο έδαφος σε ποσοστό 3,5% το οποίο μπορεί να αυξάνεται σε βαριά πηλώδη εδάφη και σε ορισμένα οργανικά εδάφη. Το χρώμα των εδαφών σχετίζεται πολλές φορές με τα ποσοστά αλλά και τις μορφές των χημικών ενώσεων του Fe. Ο τύπος και η κατανομή των ενώσεων του Fe στα εδάφη είναι πολύ χρήσιμα στοιχεία για την ταξινόμηση και διάγνωση των εδαφικών ιδιοτήτων. Η γεωχημεία του Fe είναι πολύ περίπλοκη στο χερσαίο περιβάλλον και καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την εναλλαγή του σθένους του στοιχείου ανάλογα με τις φυσικοχημικές συνθήκες που επικρατούν. Η συμπεριφορά του Fe είναι στενά συνδεδεμένη με το κύκλο των στοιχείων O, S, και C. Οι αντιδράσεις του Fe στις διαδικασίες της διάβρωσης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το σύστημα Eh-pH του. Οι γενικοί κανόνες που διέπουν την κινητικότητα και τη σταθερότητα του Fe είναι ότι υπό οξειδωτικές και αλκαλικές συνθήκες προάγεται η καθίζηση των ενώσεων του Fe, ενώ υπό οξύ- αναγωγικές συνθήκες προωθείται η διάλυση των ενώσεων Fe. Ο απελευθερωμένος Fe καθιζάνει ως οξείδια και υδροξείδια, αλλά υποκαθιστά επίσης Mg και Al σε άλλα ορυκτά και συχνά σχηματίζει σύμπλοκα με οργανικούς υποκαταστάτες (Kabata Pendias, 2011).

2.4.2 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος ανήκει στα στοιχεία που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως από τον άνθρωπο. Αυτό έχει οδηγήσει σε εκτεταμένη ρύπανση των επιφανειακών εδαφών σε τοπική κλίμακα που σχετίζονται κυρίως με την εξόρυξη και την κατεργασία των προϊόντων της αλλά και με την προσθήκη Pb στη βενζίνη των αυτοκινήτων. Άλλες πηγές Pb στο έδαφος είναι οι χώροι σκοποβολής και τα αστικά απόβλητα. Η απελευθέρωση του Pb στην ατμόσφαιρα που γίνεται από διάφορες διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών έχει οδηγήσει σε αυξημένες επιφανειακές συγκεντρώσεις τοπικά αλλά ακόμα και σε παγκόσμια κλίμακα. Ο Μόλυβδος είναι ισχυρά δεσμευμένος στην οργανική ουσία και στα οξείδια του Fe σε μεταλλευτικά εδάφη και είναι γενικά δυσκίνητος στο έδαφος εκτός αν η συγκέντρωσή του είναι πολύ υψηλή. Επίσης η

μεταφορά του Pb από το έδαφος στα φυτά είναι γενικά μικρή, εκτός από τις περιπτώσεις με μεγάλη συγκέντρωση στην επιφάνεια του εδάφους. Ανησυχίες σχετικά με την επίδραση στην υγεία λόγω της ρύπανσης με Pb ειδικά σε αστικές περιοχές και της προσρόφησης από τα φυτά σε αγροτικές περιοχές έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη τεχνικών εδαφικής αποκατάστασης (Alloway 2010).

2.4.3 Χαλκός

Οι συγκεντρώσεις χαλκού στο έδαφος εξαρτώνται από τη γεωλογία της περιοχής και τυπικά κυμαίνονται μεταξύ 2-50 mg Cu/kg εδάφους. Η εκτεταμένη χρήση Cu από τον άνθρωπο έχει οδηγήσει σε σημαντικές επιβαρύνσεις στα επιφανειακά εδάφη μέσω της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης και της προσθήκης λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων αλλά και από τα αστικά απόβλητα. Ο χαλκός εμφανίζεται κυρίως υπό δισθενή μορφή και έχει υψηλή τάση να δεσμεύεται στη οργανική ουσία. Οι διαδικασίες προσρόφησης ελέγχουν τη διαλυτότητα του Cu κάτω από τις περισσότερες περιβαλλοντικές συνθήκες αλλά μπορεί να σχηματιστούν ιζήματα Cu σε αλκαλικά εδάφη στερεού-υγρού. Ο διαχωρισμός στερεού-υγρού του Cu στο έδαφος επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το pH του εδάφους και την περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, με υψηλότερη διαλυτότητα σε χαμηλό pH και χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη. Εκτός από τα όξινα εδάφη, ο περισσότερος (> 90%) του διαλυμένου Cu στο έδαφος δημιουργεί σύμπλοκα με τη διαλυμένη οργανική ύλη.

Ο χαλκός είναι ένα σημαντικό στοιχείο για όλους τους έμβιους οργανισμούς. Οι συγκεντρώσεις χαλκού στα φυτά συνήθως κυμαίνονται από 4 έως 15 mg/kg. Αυξημένες συγκεντρώσεις Cu στο έδαφος προκαλούν βλάβες σε όλους τους οργανισμούς (φυτά, ασπόνδυλα και μικροοργανισμούς). Η τοξικότητα του Cu εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες του εδάφους, οι οποίες ελέγχουν τη βιοδιαθεσιμότητά του στο έδαφος μέσω της επίδρασής τους στις διαδικασίες καθίζησης, προσρόφησης και συμπλοκοποίησης (Alloway 2010).

2.4.4 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος (Zn) βρίσκεται σε όλα τα εδάφη σε συγκεντρώσεις από 10-100 mg/kg. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες και συγκεκριμένα οι ατμοσφαιρικές εναποθέσεις, η λίπανση και η εφαρμογή της υλός καθαρισμού λυμάτων έχουν εμπλουτίσει τα επιφανειακά εδαφικά στρώματα με Zn. Τα ρυπασμένα από Zn εδάφη έχουν αρνητικές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα και εντοπίζονται γύρω από χυτήρια Zn, κοντά σε ορυχεία Zn και κάτω από γαλβανισμένες δομές. Η διαλυτότητα του Zn στα εδάφη εξαρτάται σχεδόν πάντα από τις αντιδράσεις ρόφησης.

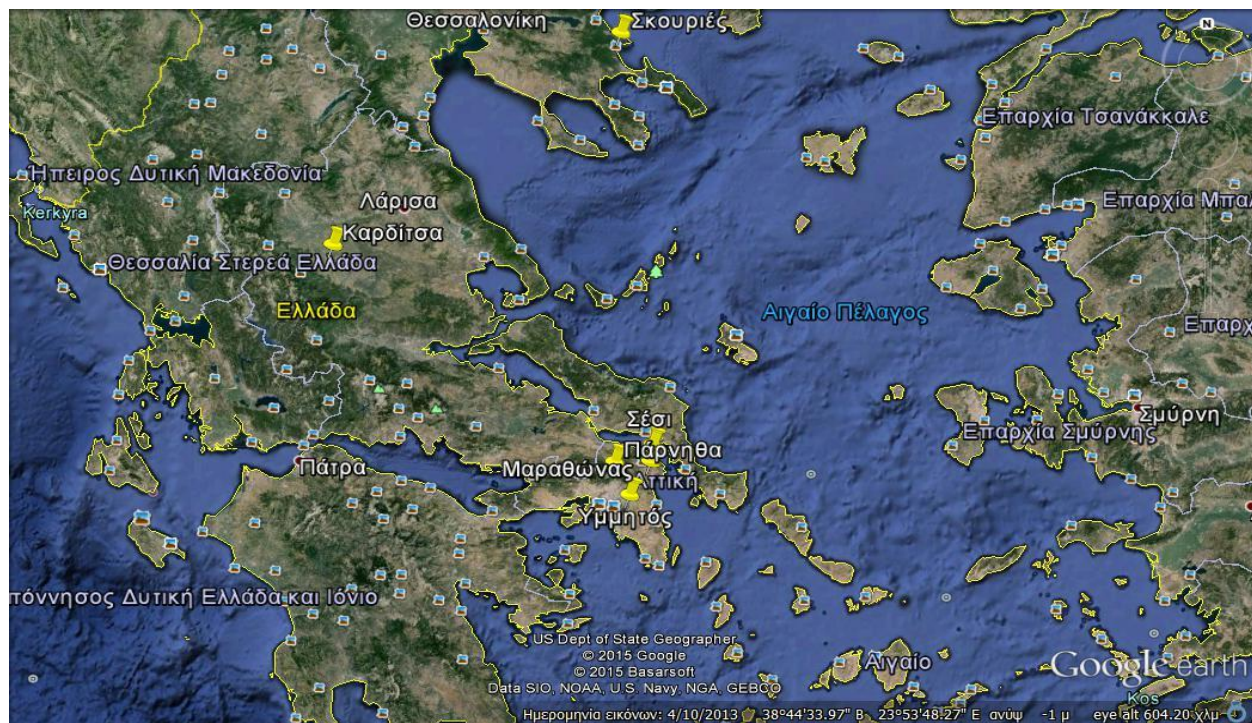
Ορυκτά καθαρού Zn (ανθρακικά, πυριτικά, υδροξείδια) έχουν ανιχνευθεί σε εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις Zn (> 1.000 mg/kg), αλλά σπάνια ελέγχουν τη διαλυτότητα του Zn. Ο ψευδάργυρος προσροφάται κυρίως ως Zn^{2+} στα εδάφη και εξαρτάται από το pH τα οξυ-υδροξείδια και την οργανική ύλη και σε υψηλές συγκεντρώσεις, από αντιδράσεις ανταλλαγής ιόντων επί αργιλικών ορυκτών. Σε γενικές γραμμές, η συγκέντρωση του Zn στο εδαφικό διάλυμα πενταπλασιάζεται ανά μονάδα μείωσης του pH. Το 1/3 περίπου των γεωργικών καλλιεργειών παγκοσμίως παρουσιάζει έλλειψη ψευδαργύρου λόγω της χαμηλής συνολικής συγκέντρωσης Zn ή/και του υψηλού pH. Τα εδάφη που περιέχουν λιγότερο από 0,5 mg/kg στο εκχυλίσμα κλάσμα του DTPA θεωρούνται δυνητικά ανεπαρκή σε Zn.

Η διαιτητική ανεπάρκεια Zn στον άνθρωπο που συχνά συνδέεται με ανεπαρκή Zn στα εδάφη και τις καλλιέργειες Zn είναι πλέον μία παγκόσμια πρόκληση και η αντιμετώπισή της επιτυγχάνεται μέσω της επιλογής αποδοτικών καλλιεργειών σε Zn ή ορθολογικής λίπανσης. Εδάφη τα οποία παρουσιάζουν τοξικότητα σε Zn είναι λιγότερο διαδεδομένα από ό,τι αυτά που ο Zn είναι ανεπαρκής. Ο κίνδυνος τοξικότητας Zn εκδηλώνεται με επιπτώσεις σε οργανισμούς που διαβιούν στο έδαφος, δηλαδή τα φυτά, τα ασπόνδυλα και τους μικροοργανισμούς του εδάφους. Οι τοξικές επιδράσεις εντοπίζονται σε συγκεντρώσεις Zn 100 έως > 1.000 mg/kg και η τοξικότητα μειώνεται με την αύξηση της Ικανότητας Ανταλλαγής Κατιόντων (I.A.K.) του εδάφους. Εκτιμήσεις κινδύνου της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχουν προτείνει ως όριο προσθήκης τα 26 mg/kg για τη σωστή διατήρηση της δομή και λειτουργίας του εδαφικού οικοσυστήματος (Alloway 2010).

3. Υλικά και Μέθοδοι

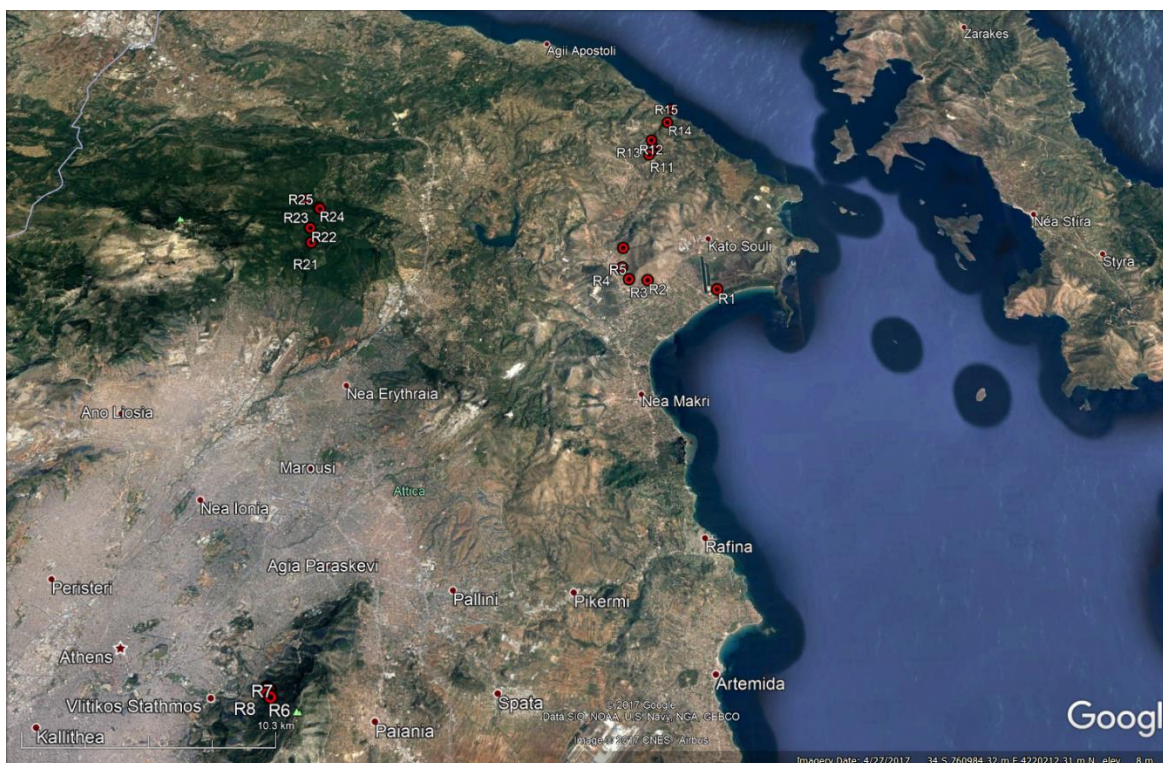
3.1 Δειγματοληψία

Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται συνολικά οι περιοχές στις οποίες έγινε δειγματοληψία.



Εικόνα 3.1 – Απεικόνιση των 6 περιοχών όπου έλαβαν χώρα οι δειγματοληψίες των εδαφικών δειγμάτων.

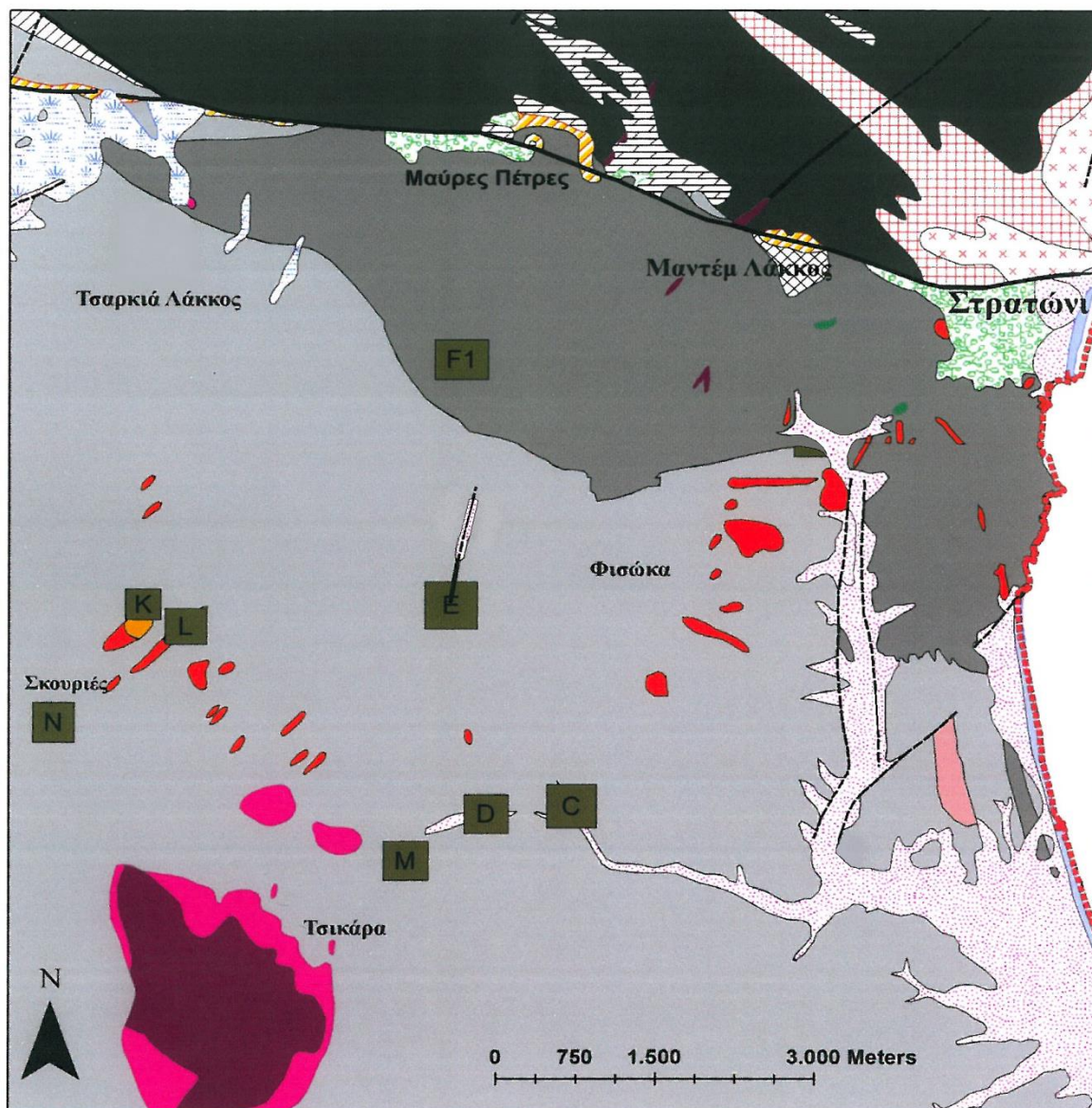
Η δειγματοληψία των εδαφικών δειγμάτων που προέρχονται από μη μεταλλοφόρες περιοχές πραγματοποιήθηκε σε 5 θέσεις: τον Υμηττό, την Πάρνηθα, το Σέσι (Γραμματικό), το Μαραθώνα και την Καρδίτσα (εικ. 3.2, 3.3). Συνολικά ελήφθησαν 25 σύνθετα δείγματα, βάθους 0 – 10 cm (Εικ. 3.2), κάθε ένα από τα οποία συλλέχθηκε από τις κορυφές ενός ισοπλεύρου τριγώνου πλευράς 1 m όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στην Εικόνα 3.6.



Εικόνα 3.2 – Απεικόνιση των 20 σημείων όπου έλαβαν χώρα οι δειγματοληψίες των εδαφικών δειγμάτων της Αττικής.



Εικόνα 3.3 – Απεικόνιση των 5 σημείων όπου έλαβαν χώρα οι δειγματοληψίες των εδαφικών δειγμάτων της Καρδίτσας.



Υπόμνημα

- | | |
|--|---|
| Ακτογραμμή | Διμαρμαρυγικοί γνεύσοι |
| Πιθανό ρήγμα | Διορίτης |
| Ρήγμα | Διοριτικός πορφύρης |
| Σταθμός δειγματοληψίας | Ηφαιστειακά λατυποπαγή |
| Περιδορίτες και δουνίτες | Κατώτερος ορίζοντας μαρμάρων |
| Αλλουβιακές αποθέσεις | Μπάζα μεταλλείων |
| Άλως απλιτικών φλεβών και παρείσακτων κοιτών | Ολοκαινικές αποθέσεις |
| Αμφιβολίτες | Παράκτιες αποθέσεις |
| Αμφιβολίτες εναλλασσόμενοι με γνευσίους | Περιοχή με αξιόλογο σιδηρούν επικάλυμμα |
| Ανώτερος ορίζοντας μαρμάρων | Πλειστοκαινικές αποθέσεις |
| Βιοτιτικός γνεύσιος | Χαλαζοδιοριτικός πορφύρης |
| Γρανοδιορίτης Στρατωνίου | |

Εικόνα 3.4 – Γεωλογικός Χάρτης της περιοχής των Σκουριών με τους σταθμούς δειγματοληψίας.



Εικόνα 3.5 – Διαδικασία Δειγματοληψίας.



Εικόνα 3.6 – Σημεία παραλαβής σύνθετου δείγματος.

Επίσης 30 σύνθετα μεταλλοφόρα εδαφικά δείγματα είχαν συλλεχθεί στις Σκουριές Χαλκιδικής σε περιοχές που δεν εκμεταλλεύονταν, από προηγούμενη εργασία (εικ. 3.4).

Όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, δύο από τις έξι περιοχές δειγματοληψίας βρίσκονται εκτός Αττικής κι αυτό έγινε διότι αναμένεται να υπάρχουν διαφορές στις φυσικοχημικές ιδιότητες όπως το pH και τα ανθρακικά ιόντα, λόγω του διαφορετικού μητρικού υλικού και αυτό είναι επιθυμητό για να διαπιστωθεί εάν και κατά πόσο επηρεάζεται η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων σε μεγαλύτερο εύρος των παραπάνω ιδιοτήτων.

3.2 Εργαστηριακές Αναλύσεις

Οι εργαστηριακές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, στο εργαστήριο του Τομέα Χημείας Περιβάλλοντος του Ε.Κ.Π.Α. και στο εργαστήριο του Τομέα Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας του Γ.Π.Α. Αρχικά τα δείγματα ξηράνθηκαν σε κλίβανο στους 40°C και κοσκινίστηκαν σε κόσκινο διαμέτρου 2 mm και στη συνέχεια σε κόσκινο 100 μm. Έπειτα φυλάχθηκαν σε αεροστεγώς κλεισμένα πλαστικά σακουλάκια.

3.2.1 pH

Το pH είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες από τον οποίο εξαρτάται η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων. Για τον προσδιορισμό του pH των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη μέθοδος: Ζυγίστηκαν 8g εδάφους, από το κλάσμα των 2 mm, σε πλαστικά φιαλίδια προστέθηκαν 40 ml απιονισμένου νερού και τα δείγματα αναδεύτηκαν σε τράπεζα για 30 λεπτά. Έπειτα από 15 λεπτά ηρεμίας, μετρήθηκαν με χρήση πεχαμέτρου ηλεκτροδίου υάλου τύπου JENWAY 3040 Ion Analyser μετά από ανάμιξη με απιονισμένο νερό σε αναλογία w/v 1:2,5.

3.2.2 Οργανικός C

Για τον προσδιορισμό του οργανικού C των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Walkey – Black η οποία είναι ογκομετρική μέθοδος και βασίζεται στην οξείδωση των οργανικών ουσιών με διχρωμικό κάλιο και πυκνό θειικό οξύ (Walkley and Black, 1934). Η ποσότητα του

διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται προσδιορίζεται, με οπισθογκομέτρηση της περίσσειάς του με διάλυμα δισθενούς σιδήρου. Ως δείκτης για το τέλος της ογκομέτρησης χρησιμοποιείται η διφαινυλαμίνη, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η φερροΐνη. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατευθείαν, χωρίς προετοιμασία του εδάφους για της απομάκρυνση των ανόργανων ανθρακικών αλάτων. Παρεμπόδιση υπάρχει μόνο από μεγάλη ποσότητα χλωριούχων, τα οποία οξειδώνονται από το διχρωμικό κάλιο. Η αντίδραση οξείδωσης του $K_2Cr_2O_7$ σε όξινο περιβάλλον είναι:



Ο υπολογισμός του οργανικού άνθρακα γίνεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\text{ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ (\%)} = V \times [1 - (T/TS)] \times 0.003 \times N \times (100/W) = 3(1 - T/S)/W$$

$$\text{ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ (\%)} = \text{\%ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ (\%)} \times 1.72 / 0.58$$

όπου:

V : ο όγκος του $K_2Cr_2O_7$ που προστέθηκε

N : η κανονικότητα του $K_2Cr_2O_7$

T : ο όγκος του δισθενούς σιδήρου που καταναλώθηκε κατά την ογκομέτρηση του δείγματος

T_S : ο όγκος του δισθενούς σιδήρου που καταναλώθηκε κατά την ογκομέτρηση του τυφλού

W : το βάρος του ιζήματος σε kg

0.003 = 12/4000: το ισοδύναμο βάρος του άνθρακα σε meq

Αναλυτικότερα:

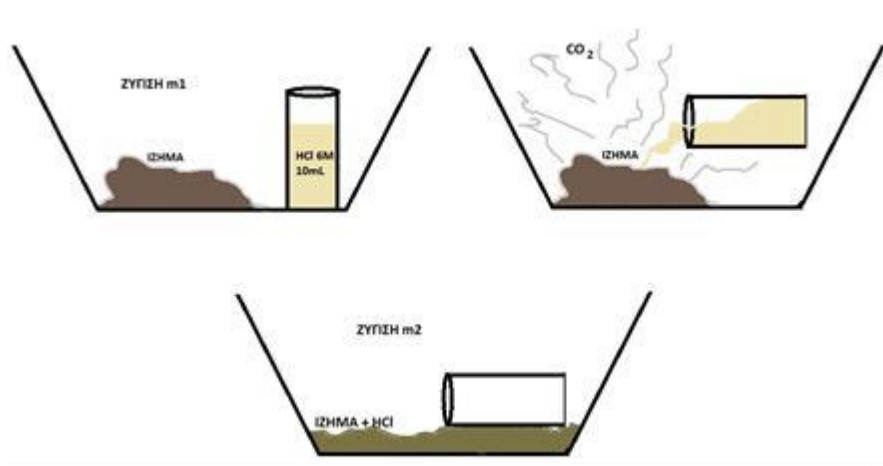
- Ζυγίστηκαν 0,3 g εδάφους από το κλάσμα των 100 μm
- Προστέθηκαν 10 ml $K_2Cr_2O_7$ με σιφώνιο και έγινε ανακίνηση για να επιτευχθεί πλήρης επαφή ιζήματος – αντιδραστηρίου.

- Προστέθηκαν 20 ml πυκνού H_2SO_4
- Οι φιάλες αφέθηκαν σε ηρεμία για 2 ώρες.
- Έπειτα προστέθηκαν 70 ml απιονισμένου νερού (mQ), 10 ml H_2PO_4 , μια σπατουλιά φθοριούχο νάτριο και 15 σταγόνες δείκτης φερροΐνης.
- Τέλος έγινε ογκομέτρηση με FeSO_4 .

3.2.3 CaCO_3

Ο προσδιορισμός του ανόργανου άνθρακα (Inorganic Carbon), δηλαδή της περιεκτικότητας ενός δείγματος σε ανθρακικά άλατα έγινε με τροποποίηση της μεθόδου των Loring και Rantala (1992). Βασίζεται στην διαλυτοποίηση των ανθρακικών και όξινων ανθρακικών αλάτων υπό την επίδραση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (6 M) και στον προσδιορισμό της απώλειας μάζας.

Αρχικά ζυγίστηκαν 0.9-1g κοσκινισμένου δείγματος από το κλάσμα των 100 μm και μεταφέρθηκαν σε ποτηράκια. Σε ξεχωριστό μικρότερο ποτηράκι προστέθηκαν 10 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (HCl 6M). Έπειτα ζυγίστηκαν και τα δυο ποτηράκια μαζί. Στη συνέχεια προστέθηκε το οξύ στο ίζημα και ανακινήθηκε για 1 λεπτό. Τέλος, ζυγίστηκε μετά την ανάδευση και υπολογίστηκε η διαφορά των δύο μαζών, η οποία δείχνει τη μάζα που έχει χαθεί λόγω της μετατροπής των ανθρακικών και των όξινων ανθρακικών αλάτων σε διοξείδιο του άνθρακα.



Εικόνα 3.7 – Σχηματική αναπαράσταση μέτρησης ανθρακικών σε εδαφικά δείγματα.

Τέλος το ανθρακικό ασβέστιο (%) υπολογίστηκε με τον παρακάτω τύπο:

$$\text{CaCO}_3(\%) = (m_1 - m_2) \times 100 / m_{\text{ιζήματος}}$$

3.2.4 Μαγνητική Επιδεκτικότητα

Το δείγμα εισήχθηκε σε περιοχή μαγνητικού πεδίου χαμηλής έντασης (<1mT) και καταγράφηκε η αλλαγή της συχνότητας του πεδίου. Η πληροφορία για τη συχνότητα επέστρεφε σαν παλμός ο οποίος μετατρέποταν σε τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας.

Αρχικά 2g ξηρού ιζήματος (μεγέθους <63μm) τυλίχτηκαν σε μεμβράνη κυτταρίνης και τοποθετήθηκαν σε πλαστικές κυλινδρικές κυψελίδες όγκου 10 cm³, με σκοπό την αποφυγή οποιαδήποτε κίνησης του ιζήματος. Το δείγμα εισήχθηκε στο μαγνητόμετρο σε χαμηλή συχνότητα στα 0,465 kHz και καταγράφηκε η μαγνητική επιδεκτικότητα χαμηλής συχνότητας (χlf-χ low frequency). Η διαδικασία επαναλήφθηκε σε συχνότητα πεδίου 4,65 kHz και προσδιορίστηκε η μαγνητική επιδεκτικότητα υψηλής συχνότητας (χhf – χ high frequency).

Οι μαγνητικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ήταν:

Η ειδική μαγνητική επιδεκτικότητα χlf που προκύπτει διαιρώντας την μαγνητική επιδεκτικότητα κ με τη πυκνότητα του υλικού (χlf=κ/ρ). Χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της συγκέντρωσης των μαγνητικών ορυκτών και συνήθως ταυτίζεται με την συγκέντρωση του μαγνητίτη. Οι μονάδες μέτρησης είναι m³kg⁻¹.

Η εξαρτώμενη από τη συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα χfd που προσδιορίζει την παρουσία κόκκων που βρίσκονται στα όρια των SD (single domain) – SP (super paramagnetics) μεγεθών, έως 0,03 μm και υπολογίζεται από τον τύπο: χfd%=(χlf-χhf/χlf)*100

3.2.5 Εκχυλίσσεις ενός σταδίου

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 4 εκχυλίσσεις στα δείγματα της κατηγορίας Rural (CH₃COOH, EDTA, HNO₃ και Aqua Regia) και 3 στα δείγματα της κατηγορίας Metalliferous (CH₃COOH, EDTA και HNO₃).

3.2.5.1 Εκχύλιση με CH_3COOH

Η έκπλυση αυτή γίνεται με σκοπό να υπολογιστεί η δυνητική κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Το CH_3COOH είναι ασθενές οξύ και διαλύει τις οργανικές ενώσεις και τα ανθρακικά άλατα (ανταλλάξιμο κλάσμα) (Houba et al., 1996).

Αρχικά ζυγίστηκε 1 g εδάφους από το κλάσμα των 100 μm , στη συνέχεια έγινε προσθήκη 40 ml CH_3COOH 0,43M. Έπειτα τα δείγματα κουνήθηκαν σε τάρακτρο για 16 ώρες και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκαν για 8 λεπτά στις 3500 rpm. Τέλος έγινε διήθηση των δειγμάτων.

3.2.5.2 Εκχύλιση με EDTA

Με την εκχύλιση αυτή προσδιορίζεται το δυνητικά φυτοδιαθέσιμο κλάσμα του εδάφους. Το EDTA ανήκει σε μία σειρά ενώσεων γνωστών ως πολυαμινοκαρβοξυλικά ιόντα και χαρακτηρίζεται από μεγάλη ικανότητα συμπλοκοποίησης με τα περισσότερα ιόντα μετάλλων (Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Cr, Pb, Ni) Το EDTA χρησιμοποιεί οργανικά υποστρώματα ικανά ώστε να σχηματίζει σταθερούς και ισχυρούς δεσμούς με τα μέταλλα, ως βάση για τη διαδικασία εκχύλισης. (Ure et al., 1993)

Αρχικά ζυγίστηκαν 3 g εδάφους από το κλάσμα των 100 μm , στη συνέχεια έγινε προσθήκη 30 ml EDTA 0,43M. Έπειτα τα δείγματα κουνήθηκαν σε τάρακτρο για 2 ώρες και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκαν για 8 λεπτά στις 3500 rpm. Τέλος έγινε διήθηση των δειγμάτων.

3.2.5.3 Εκχύλιση με HNO_3

Η έκπλυση με HNO_3 προσδιορίζει το χημικά ενεργό κλάσμα του εδάφους δηλαδή τη δυνητική βιοπροσβασιμότητα των βαρέων μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό. Το HNO_3 απελευθερώνει βαρέα μέταλλα τα οποία είναι προσροφημένα στην οργανική ύλη, τα ένυδρα οξείδια και τα ανθρακικά οξείδια.

Αρχικά ζυγίστηκε 1 g εδάφους από το κλάσμα των 100 μm , στη συνέχεια έγινε προσθήκη 40 ml HNO_3 0,05 M. Έπειτα τα δείγματα κουνήθηκαν σε τάρακτρο για 1 ώρα και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκαν για 8 λεπτά στις 3500 rpm. Τέλος έγινε διήθηση των δειγμάτων.

3.2.5.4 Εκχύλιση με Aqua regia

Το Aqua regia ή βασιλικό νερό είναι ένα μείγμα υδροχλωρικού οξέως 11,6 M και νιτρικού οξέως 15,7 M σε αναλογία 3:1. Με την εκχύλιση αυτή διαλύονται όλα τα κλάσματα του εδάφους εκτός από ορισμένα πυριτικά ορυκτά. Για το λόγο αυτό ονομάζεται και “pseudototal” στη διεθνή βιβλιογραφία δηλαδή ψευδολική.

Αρχικά ζυγίστηκε 1 g εδάφους από το κλάσμα των 100 μm , στη συνέχεια έγινε προσθήκη 15 ml aqua regia (HCl-HNO_3) 3:1 σε κάθε δείγμα σε φιάλες των 250 ml. Έπειτα οι φιάλες τοποθετήθηκαν στη συσκευή καύσης για 16 h. Τέλος έγινε διήθηση σε φιάλες των 25 ml και συμπλήρωση μέχρι τελικού όγκου με απεσταγμένο νερό και τέλος μετάγγιση σε πλαστικά φυαλίδια των 50 ml.

3.2.6 Μέτρηση συγκεντρώσεων μετάλλων με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης Φλόγας (FAAS)

Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων ενδιαφέροντος (Cu, Fe, Pb και Zn) προσδιορίστηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS) στο όργανο Varian SpectraAA-200 του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος του ΕΚΠΑ. Λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων κάποιων στοιχείων στα δείγματα που εκχυλίστηκαν, έγιναν αραιώσεις σε όσα δείγματα χρειάστηκε.

Το προς ανάλυση διάλυμα μετατρέπεται αρχικά σε αεροζόλ στο σύστημα εκνεφέλωσης έτσι ώστε να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια του δείγματος και να διευκολυνθεί η εξάτμιση. Στη συνέχεια οδηγείται στη φλόγα, όπου ατομοποιείται το μεγαλύτερο μέρος των μεταλλικών ιόντων. Τα συνηθέστερα καύσιμα αέρια της φλόγας είναι το μίγμα αέρα και ασετιλίνης ή οξειδίου του αζώτου και ασετιλίνης.

Η συνηθέστερη πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι μια λυχνία καθόδου (hollow cathode lamp) η οποία περιέχει έλασμα καθόδου του μετάλλου που αναλύεται και ευγενές αέριο (αργό ή νέον). Με την εφαρμογή υψηλής ηλεκτρικής τάσης η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος του αναλυόμενου μετάλλου, η οποία διέρχεται από τη φλόγα και διεγείρει τα άτομα του αντίστοιχου μεταλλικού στοιχείου. Η γραμμή του φάσματος απορρόφησης του προσδιοριζόμενου μετάλλου απομονώνεται στη συνέχεια στον μονοχρωμάτορα και η έντασή της μετράται στο σύστημα των φωτοπολλαπλασιαστών οι οποίοι μετατρέπουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε ηλεκτρικό σήμα. Τα σύγχρονα συστήματα AAS παρέχουν τη δυνατότητα απ' ευθείας καταγραφής των αναλυτικών αποτελεσμάτων σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, οπότε διευκολύνεται η μετέπειτα επεξεργασία τους. (Αργυράκη 2007)

3.3 Στατιστική επεξεργασία

Η στατιστική επεξεργασία έγινε με τη βοήθεια του Microsoft Excel 2010 και του Minitab 17. Προσδιορίστηκαν τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία: μέση τιμή, διάμεσος τιμή, τυπική απόκλιση και εύρος για κάθε ένα από τα στοιχεία που αναλύθηκαν καθώς επίσης και για τα αποτελέσματα των υπόλοιπων φυσικοχημικών αναλύσεων που έλαβαν χώρα (pH, TOC, CaCO₃ και μαγνητική επιδεκτικότητα).

Έπειτα ακολούθησε μια σειρά στατιστικών δοκιμών, όπως ο υπολογισμός του συντελεστή συσχέτισης και η παραγοντική ανάλυση παλινδρόμησης (regression analysis, correlation) και κατασκευάστηκαν δένδρογράμματα (Dendrograms) θηκογράμματα (Boxplots) και Διαγράμματα διασποράς (Scatterplots). Σκοπός των παραπάνω δοκιμών ήταν ο προσδιορισμός πιθανών συσχετίσεων μεταξύ των διαφορετικών στοιχείων ή γενικότερα των μετρούμενων παραμέτρων και η ερμηνεία του.

Ο συσχετισμός των παραμέτρων αυτών έγινε με βάση το συντελεστή συσχέτισης Pearson ο οποίος παίρνει τιμές από -1 (τέλεια αρνητική) έως 1 (τέλεια θετική συσχέτιση) με την τιμή 0 να αντιστοιχεί σε μηδενική συσχέτιση. Τιμές οι οποίες είναι μεγαλύτερες από 0,6 ή μικρότερες από -0,6 δηλώνουν ικανοποιητική στατιστική συσχέτιση.

Τέλος έγινε ανάλυση παλινδρόμησης κατά κατηγορίες με σκοπό την εξαγωγή μοντέλων τα οποία εμπεριέχουν και τις κατηγορίες των εδαφών (rural, metallifeous).

4. Αποτελέσματα και Συζήτηση

4.1 Ποιοτικός Έλεγχος χημικών αναλύσεων

Τα αποτελέσματα των γεωχημικών αναλύσεων παρουσιάζουν πάντοτε σφάλματα τα οποία οφείλονται στις διαδικασίες της δειγματοληψίας και των χημικών αναλύσεων που πραγματοποιούνται. Τα σφάλματα αυτά επηρεάζουν την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων και είναι πιθανόν να οδηγήσουν σε λανθασμένα συμπεράσματα. Ο όρος ποιοτικός έλεγχος αναφέρεται στην ποσοτικοποίηση των σφαλμάτων που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της μέτρησης και αποτελούν απαραίτητη διαδικασία που λαμβάνει χώρα πριν την ανάλυση των αποτελεσμάτων σε κάθε γεωχημική έρευνα. Ο ποιοτικός έλεγχος περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της αναλυτικής ακρίβειας, της επαναληψιμότητας και του ορίου ανίχνευσης των συγκεντρώσεων.

Η αναλυτική ακρίβεια γίνεται συνήθως με χρήση πιστοποιημένων δειγμάτων αναφοράς γνωστών συγκεντρώσεων (Certified Reference Materials - CRMs). Τα CRMs που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα BCR - 483, BCR – 484, για τα δείγματα που εκχυλίστηκαν με οξικό οξύ και EDTA και το NIST-2711a για τα δείγματα που εκχυλίστηκαν με Aqua Regia. Όπως φαίνεται στους παρακάτω πίνακες οι ανακτήσεις βρίσκονται κοντά στο 100 που είναι η βέλτιστη τιμή και η χαμηλότερη τιμή που εμφανίζεται είναι 74 (αρνητικό σφάλμα) ενώ η υψηλότερη 110 (θετικό σφάλμα). Επίσης παρατηρείται ότι οι ανακτήσεις του CRM NIST-2711a που χρησιμοποιήθηκε για τα δείγματα που εκχυλίστηκαν με Aqua Regia είναι χαμηλότερες σε σχέση με τις ανακτήσεις των υπόλοιπων CRMs.

Πίνακας 4.1 – Ανακτήσεις EDTA

EDTA Cu	Μάζα (g)	Cu EDTA (mg/L)	Df	Cu EDTA (mg/Kg)	Ανάκτηση
BCR 483	3,018	0,710	31	218,79	102
BCR 484	3,022	0,466	21	97,15	110

EDTA Pb	Μάζα (g)	Pb EDTA (mg/L)	Df	Pb EDTA (mg/Kg)	Ανάκτηση
BCR 483	3,018	0,474	40	188,5	82
BCR 484	3,022	0,339	14	47,1	98

EDTA Zn	Μάζα (g)	Zn EDTA (mg/L)	Df	Zn EDTA (mg/Kg)	Ανάκτηση
BCR 483	3,018	1,73	31	533,1	87
BCR 484	3,022	1,09	15	162,3	107

Πίνακας 4.2 – Ανακτήσεις HAc

HAc Cu	Μάζα (g)	Cu HAc (mg/L)	Df	Cu HAc (mg/Kg)	Ανάκτηση
BCR 483	1,0063	0,784	1	31,2	93
BCR 483'	1,0022	0,798	1	31,8	95
BCR 484	1,0047	0,635	1	25,3	75
BCR 484'	1,0046	0,651	1	25,9	76

HAc Pb	Μάζα (g)	Pb HAc (mg/L)	Df	Pb HAc (mg/Kg)	Ανάκτηση
BCR 483	1,0063	<LOD	1	18,2	100
BCR 483'	1,0022	<LOD	1	17,6	96
BCR 484	1,0047	<LOD	1	<LOD	-
BCR 484'	1,0046	<LOD	1	<LOD	-

HAc Zn	Μάζα (g)	Zn HAc (mg/L)	Df	Zn HAc (mg/Kg)	Ανάκτηση
BCR 483	1,0063	1,32	11	577,2	93
BCR 483'	1,0022	1,4	11	614,6	99
BCR 484	1,0047	0,91	4	144,9	75
BCR 484'	1,0046	0,96	4	152,9	79

Πίνακας 4.3 – Ανακτήσεις AR

Στοιχείο	Μάζα (g)	(mg/L)	Df	(mg/Kg)	Ανάκτηση
Cu	1,000	0,413	10	103,3	74
	1,000	1,012	5	126,5	90
Pb	1,000	1,167	40	1167,0	83
Zn	1,000	0,32	40	320,0	77
Fe	1,000	21,837	40	21837,0	77

Ο προσδιορισμός της επαναληψιμότητας γεωχημικών μεθόδων μέτρησης αποτελεί τον τρόπο ποσοτικοποίησης των τυχαίων σφαλμάτων της μέτρησης. Για το λόγο αυτό έγιναν διπλές μετρήσεις σε ποσοστό 10% των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συγκρίθηκαν μεταξύ τους με βάση τον δείκτη σχετικής ποσοστιαίας διαφοράς (relative percent difference) $rpd(\%) = \frac{\text{abs}(x_1 - x_2) * 100}{x_{\text{average}}}$.

Τα αποτελέσματα φαίνονται αναλυτικά στους παρακάτω πίνακες. Οι τιμές που είναι έντονα γραμμένες είναι οι τιμές της επαναληψιμότητας ενώ οι κανονικά γραμμένες τιμές αποτελούν τις μέσες τιμές από τα δείγματα των διπλών αναλύσεων. Τέλος με κόκκινο χρώμα εμφανίζονται οι τιμές επαναληψιμότητας που υπερβαίνουν το 25%.

Πίνακας 4.4 – Επαναληψιμότητα Cu

Total	HNO₃	EDTA	HAc
Cu	3,4	16,0	1,6
	5	1	3
	8,3	9,9	0,5
	9	1	1
	10,7	4,2	1,4
	6	2	2
	11,7	3,0	2,7
	2,2	0	2
	4,8	5,0	0,9
	6	6	-

Πίνακας 4.5 – Επαναληψιμότητα Fe

Total	HNO₃	EDTA	HAc
Fe	521,0	87,5	11,3
	12	0	14
	1020,5	417,5	8,6
	25	2	2
	2192,9	70,1	20,5
	14	5	14
	188,5	38,4	7,9
	8	0	5
	294,6	239,9	7,9
	2	2	15

Πίνακας 4.6 – Επαναληψιμότητα Pb

Total	HNO₃	EDTA	HAc
Pb	121,1	76,0	11,0
	6	15	2
	117,7	31,5	17,9
	7	5	1
	163,9	218,1	29,9
	3	3	6
	37,9	5,4	1,6
	2	1	0
	17,2	7,9	2,0
	1	1	-

Πίνακας 4.7 – Επαναληψιμότητα Zn

Total	HNO₃	EDTA	HAc
Zn	9,0	23,9	5,2
	14	5,2	0,3
	12,2	10,8	4,4
	11	5,0	19
	82,1	118,7	31,8
	8	9,3	9
	11,8	2,2	2,6
	37	0	15
	4,6	2,5	0,8
	2	0	0

Πίνακας 4.8 – Μέσες Τιμές επαναληψιμοτήτων των 4 στοιχείων που μετρήθηκαν και στις 4 εκχυλίσσεις.

Total	A.R	HNO ₃	EDTA	HAc
Cu	10,0	5,7	2,1	13,6
Fe	5	12	2	10
Pb	25	4	5	10
Zn	11,4	14,5	3,9	8,8

Όπως φαίνεται στους παραπάνω πίνακες η επαναληψιμότητα των μετρήσεων βρίσκεται γενικά σε αποδεκτά επίπεδα δηλαδή είναι γενικά μικρότερη από 15%. Αυτό σημαίνει ότι τα αποτελέσματα δεν επηρεάζονται σημαντικά από σφάλματα. Οι περιπτώσεις όπου η επαναληψιμότητα είναι πολύ φτωχή στην έκπλυση με HNO₃ είναι ο Zn με τιμή 37%. Στην έκπλυση με Aqua Regia ο Pb παρουσιάζει φτωχή επαναληψιμότητα με τιμή 25%. Τέλος στην έκπλυση με EDTA οι τιμές επαναληψιμότητας είναι μικρότερες από 15%.

Το όριο ανιχνευσιμότητας των συγκεντρώσεων υπολογίστηκε με βάση την ανάλυση τυφλών διαλυμάτων σε κάθε μία από τις αναλυτικές σειρές. Τα αποτελέσματα για κάθε στοιχείο και κάθε έκπλυση παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.9 – Όρια Ανιχνευσιμότητας.

Στοιχείο	HAc (mg/kg)	EDTA (mg/kg)	HNO₃ (mg/kg)	AR (mg/kg)
Cu	2,40	0,60	2,40	1.50
Pb	6,00	1,50	6,00	3.75
Zn	2,40	0,60	2,40	1.50
Fe	4,80	1,20	4,80	3.00

4.2 Αποτελέσματα φυσικοχημικών ιδιοτήτων

Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών αναλύσεων στις δύο κατηγορίες εδαφών.

4.2.1 Αγροτικά εδάφη

Πίνακας 4.10 – Φυσικοχημικές ιδιότητες στα δείγματα της κατηγορίας Rural.

Δείγμα	pH	χ ($\text{m}^3 \cdot 10^{-6}/\text{kg}$)	Carbonates (%)	TOC (%)
R1	8,12	3,19	14,53	0,43
R2	7,63	2,37	2,28	2,22
R3	8,76	1,14	13,16	0,48
R4	8,73	0,71	7,18	0,84
R5	8,19	1,09	21,86	0,63
R6	6,99	0,64	0,75	3,30
R7	7,21	0,69	0,65	2,55
R8	8,15	0,81	2,37	1,18
R9	8,23	1,01	2,73	4,92
R10	7,76	0,85	1,29	3,29
R11	7,98	1,07	6,14	3,14
R12	7,67	4,43	1,28	2,92
R13	8,11	0,51	8,03	4,77
R14	7,91	1,52	1,64	1,96
R15	8,02	1,51	1,65	3,44
R16	5,66	0,34	0,72	0,93
R17	8,12	0,53	2,44	0,89
R18	7,44	0,72	1,20	1,94
R19	6,91	0,18	2,45	3,29
R20	5,93	1,09	1,82	3,47
R21	7,71	0,61	4,09	3,08
R22	7,37	0,28	1,86	4,39
R23	7,51	1,49	2,57	2,35
R24	7,56	0,77	3,24	2,87
R25	7,30	1,20	3,22	4,03
Μέση Τιμή	7,64	1,15	4,37	2,53
Διάμεσος	7,71	0,85	2,44	2,87
Τυπική Απόκλιση	0,73	0,95	5,13	1,35
Εύρος	3,1	4,25	21,21	4,49

Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.10 και με βάσει τους πίνακες A1 και A2 του παραρτήματος τα δείγματα έχοντας διάμεσο τιμή pH 7,71 χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς αλκαλικά ενώ ο οργανικός άνθρακας που παρουσιάζει διάμεσο τιμή 2,87% χαρακτηρίζεται ως υψηλός. Τέλος τα ανθρακικά ιόντα με διάμεσο τιμή 2,44% είναι πτωχά σύμφωνα με τον πίνακα A3.

Στον πίνακα 4.11 με βάσει τους πίνακες A1 και A2 του παραρτήματος τα δείγματα έχοντας διάμεσο τιμή pH 6,30 χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς όξινα και μετρίως χαμηλά σε οργανικό άνθρακα με διάμεσο τιμή 0,8%. Τέλος τα ανθρακικά ιόντα με διάμεσο τιμή 2,02% είναι πτωχά σύμφωνα με τον πίνακα A3.

4.2.2 Μεταλλοφόρα εδάφη

Πίνακας 4.11 – Φυσικοχημικές ιδιότητες στα δείγματα της κατηγορίας Metalliferous.

Δείγμα	pH	χ ($\text{m}^3 \cdot 10^{-6} / \text{kg}$)	Carbonates (%)	TOC (%)
M1	6,37	0,39	2,03	0,86
M2	7,18	0,81	1,87	0,27
M3	6,26	0,52	2,17	0,52
M4	6,61	0,36	2,36	1,02
M5	5,74	1,81	2,03	1,06
M6	6,38	1,16	1,92	0,67
M7	6,61	2,60	2,30	0,82
M8	3,89	1,39	2,26	3,23
M9	6,95	0,54	1,98	0,52
M10	4,85	2,63	1,70	0,82
M11	5,48	0,72	1,93	0,87
M12	5,12	0,73	2,01	1,71
M13	6,39	1,65	1,93	0,71
M14	6,94	0,17	1,82	2,83
M15	7,5	1,34	2,98	0,66
M16	6,69	0,21	2,28	0,47
M17	6,53	0,82	1,74	0,72
M18	6,95	0,76	2,02	0,27
M19	5,53	0,96	2,86	0,62
M20	5,84	0,53	2,51	1,95
M21	5,57	0,28	2,46	0,77
M22	6,01	0,26	1,60	0,22
M23	6,12	0,90	1,98	0,52
M24	5,93	0,32	2,28	0,47
M25	5,72	0,28	2,02	2,14
M26	6,33	0,66	2,21	4,12
M27	5,29	12,49	1,79	4,30
M28	5,98	0,43	1,80	0,86
M29	6,38	1,64	2,06	1,15
M30	7,19	0,74	2,57	0,52
Μέση Τιμή	6,14	1,27	2,12	1,19
Διάμεσος	6,30	0,73	2,02	0,80
Τυπική Απόκλιση	0,77	2,22	0,33	1,09
Εύρος	3,61	12,32	1,38	4,07

4.3 Αποτελέσματα Εκχυλίσεων

4.3.1 Αγροτικά εδάφη

Πίνακας 4.12 – Αποτελέσματα εκχυλίσεων των στοιχείων Cu και Pb στα δείγματα της κατηγορίας Rural.

Δείγμα	CuHAc (mg/kg)	CuEDTA (mg/kg)	CuHNO ₃ (mg/kg)	CuAR (mg/kg)	PbHAc (mg/kg)	PbEDTA (mg/kg)	PbHNO ₃ (mg/kg)	PbAR (mg/kg)
R1	2,7	3,0	7,2	21,5	1,6	5,4	13,1	38,2
R2	0,6	10,1	11,8	41,4	1,6	21,3	37,9	107,9
R3	2,8	7,1	12,6	24,6	1,6	8,1	22,6	27,7
R4	1,1	5,2	7,2	14,5	1,6	9,6	22,4	26,4
R5	3,1	2,7	7,8	20,5	1,6	3,5	7,7	17,2
R6	0,2	7,8	8,2	47,1	1,6	14,7	20,4	40,8
R7	1,0	16,9	18,0	115,5	1,6	20,2	18,8	51,8
R8	0,6	4,0	5,4	20,6	1,6	5,0	7,2	16,3
R9	0,3	3,9	4,6	14,2	1,8	18,8	32,6	45,7
R10	0,5	5,4	7,8	66,2	1,9	8,9	12,5	21,9
R11	0,4	4,0	5,3	27,8	1,6	6,1	17,7	25,3
R12	0,0	7,9	8,3	29,7	1,6	29,7	25,9	79,3
R13	0,9	2,4	4,2	30,4	2,0	2,8	9,7	21,3
R14	0,3	2,8	3,4	20,1	0,0	9,3	17,1	25,2
R15	0,3	4,6	4,8	27,6	0,7	7,8	17,2	34,4
R16	0,2	2,1	4,5	28,8	2,6	1,6	1,8	10,5
R17	2,9	19,7	30,3	88,8	1,8	3,2	2,1	14,8
R18	1,0	20,8	23,5	75,7	1,8	4,3	2,0	17,8
R19	0,7	10,0	14,2	46,2	1,8	4,5	4,4	16,2
R20	1,0	18,4	28,7	119,2	1,8	3,2	7,5	29,5
R21	0,3	3,9	5,1	21,2	1,8	8,7	16,0	26,2

R22	0,2	4,4	4,7	17,8	1,8	26,7	28,0	37,6
R23	0,3	5,7	6,4	31,5	1,8	13,3	22,0	35,7
R24	0,0	5,0	5,5	18,5	1,8	7,9	12,5	19,5
R25	0,1	3,7	4,8	10,2	1,8	10,9	14,7	21,4
Μέση Τιμή	0,9	7,3	9,8	39,2	1,6	10,2	15,8	32,3
Διάμεσος	0,5	5,0	7,2	27,8	1,8	8,1	16,0	26,2
Τυπική Απόκλιση	0,96	5,66	7,59	30,50	0,46	7,66	9,50	21,50
Εύρος	3,1	18,8	26,8	109,0	2,6	28,1	36,0	97,4

Πίνακας 4.13 – Αποτελέσματα εκχυλίσεων των στοιχείων Zn και Fe στα δείγματα της κατηγορίας Rural.

Δείγμα	ZnHAc (mg/kg)	ZnEDTA (mg/kg)	ZnHNO ₃ (mg/kg)	ZnAR (mg/kg)	FeHAc (mg/kg)	FeEDTA (mg/kg)	FeHNO ₃ (mg/kg)	FeAR (%)
R1	2,6	2,2	7,2	53,3	7,9	38,4	226,9	2,2
R2	2,8	4,6	11,8	122,5	1,1	113,4	181,2	2,9
R3	13,6	9,9	27,9	245,0	37,5	37,4	187,7	2,2
R4	5,6	3,8	11,7	39,8	8,9	94,8	246,2	1,9
R5	2,8	3,2	12,8	49,7	6,6	23,1	367,3	1,9
R6	4,0	5,3	11,1	315,0	11,9	421,4	474,2	4,0
R7	4,0	4,6	7,4	71,3	3,5	174,4	142,5	5,0
R8	1,2	1,9	3,2	50,8	8,7	400,3	226,8	3,0
R9	1,6	3,5	8,3	52,5	44,5	1101,3	1636,2	3,1
R10	1,6	1,6	5,2	70,5	8,1	1161,0	834,5	5,4
R11	1,6	1,8	5,8	63,8	6,4	109,4	186,0	3,9
R12	8,8	11,0	19,2	195,0	3,8	344,2	232,9	4,2
R13	0,8	0,7	2,5	44,0	7,9	64,8	129,9	2,6
R14	1,6	1,2	3,3	58,8	4,9	326,2	302,3	3,3
R15	2,0	1,9	4,6	74,3	3,7	212,8	294,6	4,3
R16	0,8	0,5	3,3	95,0	8,7	109,1	763,6	3,2
R17	2,8	2,7	10,4	160,0	7,5	112,5	911,8	4,1
R18	4,4	5,4	11,5	207,9	3,9	272,0	433,7	3,4
R19	8,4	12,4	23,1	87,5	6,7	558,1	1018,1	2,8
R20	8,4	11,7	16,5	111,3	4,8	255,9	693,3	2,8
R21	5,2	5,9	17,1	87,5	14,4	798,7	463,3	2,4
R22	3,6	6,1	9,0	92,5	15,5	3922,1	426,7	2,3
R23	9,6	8,9	17,1	117,5	22,0	727,8	603,9	3,2
R24	2,4	2,5	7,2	43,8	7,3	239,9	335,8	1,8

R25	4,4	6,5	11,0	65,0	13,1	580,6	472,2	2,2
Μέση Τιμή	4,2	4,8	10,7	103,0	10,8	488,0	471,7	3,1
Διάμεσος	2,8	3,8	10,4	74,3	7,9	255,9	367,3	3,0
Τυπική Απόκλιση	3,25	3,52	6,50	70,28	10,19	782,84	349,06	1,0
Εύρος	12,8	11,9	25,4	275,3	43,4	3899,1	1506,3	3,6

Σύμφωνα με τους πίνακες 5.12 και 5.13 και με βάση τα Ολλανδικά όρια (Πίνακας 4.16), όλες οι μέσες συγκεντρώσεις των εδαφικών δειγμάτων της κατηγορίας Rural σε κάθε έκπλυση βρίσκονται κάτω από τα όρια επιτρεπτής συγκέντρωσης. Με κόκκινο φαίνονται οι τιμές των δειγμάτων που ξεπερνούν τις τιμές στόχους, οι οποίες εμφανίζονται κυρίως στο ψευδολικό κλάσμα του Cu (εκχύλιση με aqua regia) και στο ψευδολικό κλάσμα του Zn.

4.3.2 Μεταλλοφόρα εδάφη

Πίνακας 4.14 – Αποτελέσματα εκχυλίσεων των στοιχείων Cu και Pb στα δείγματα της κατηγορίας Metalliferous.

Δείγμα	CuHAc (mg/kg)	CuEDTA (mg/kg)	CuHNO ₃ (mg/kg)	CuAR (mg/kg)	PbHAc (mg/kg)	PbEDTA (mg/kg)	PbHNO ₃ (mg/kg)	PbAR (mg/kg)
M1	2,8	6,1	12,1	67	8,4	51,0	81,7	157
M2	3,4	1,9	7,6	46	45,0	100,8	156,3	348
M3	1,9	2,5	10,7	62	9,7	32,7	64,8	118
M4	1,6	3,5	7,3	76	11,0	67,5	101,3	167
M5	0,5	1,2	3,4	41	17,9	74,1	121,1	225
M6	1,4	2,1	5,3	47	11,2	55,4	81,0	139
M7	12,8	16,0	30,1	132	15,0	76,0	119,5	246
M8	10,2	18,2	33,8	144	1,4	4,1	9,4	102
M9	3,9	5,5	10,0	53	127,6	335,1	461,4	692
M10	5,3	7,3	13,9	97	4,3	11,1	20,4	59
M11	2,5	3,9	8,3	74	38,0	69,8	117,7	216
M12	3,7	7,0	12,1	59	30,6	108,6	177,6	293
M13	1,3	3,0	5,5	53	11,0	57,3	78,4	141
M14	1,1	9,9	12,0	62	1,1	31,5	40,3	116
M15	16,4	11,5	25,4	83	2,7	12,5	21,6	60
M16	1,9	2,2	6,5	61	0,6	4,0	13,2	30
M17	3,0	6,2	13,6	83	15,9	84,3	118,5	245
M18	3,3	3,3	6,2	44	38,5	7,9	107,6	274

M19	1,2	1,7	5,6	51	2,4	10,8	78,6	67
M20	1,5	5,6	8,2	51	29,9	147,5	227,2	459
M21	3,0	5,2	10,5	91	65,9	208,6	267,7	439
M22	2,6	4,2	7,8	60	82,0	225,3	280,5	379
M23	3,4	5,5	10,7	45	21,5	88,9	163,9	268
M24	3,0	4,2	7,3	55	70,0	218,1	263,3	420
M25	1,2	3,5	5,3	40	33,8	165,0	281,4	525
M26	1,2	10,1	11,9	49	69,8	818,4	766,8	1128
M27	7,8	8,7	15,9	128	1,7	3,5	63,0	36
M28	2,1	4,7	11,6	79	0,4	11,9	23,3	80
M29	0,8	4,1	5,3	45	6,5	63,4	80,2	198
M30	5,2	6,7	11,8	54	106,5	643,8	567,2	1157
Μέση Τιμή	3,7	5,8	11,2	67,7	29,3	126,3	165,2	292,8
Διάμεσος	2,7	4,9	10,3	59,5	15,4	68,6	112,6	220,5
Τυπική Απόκλιση	3,7	4,0	7,1	27,3	33,4	184,0	172,2	280,2
Εύρος	15,9	17,0	30,4	104,0	127,2	814,9	757,4	1127,0

Πίνακας 4.15 – Αποτελέσματα εκχυλίσεων των στοιχείων Zn και Fe στα δείγματα της κατηγορίας Metalliferous.

Δείγμα	ZnHAc (mg/kg)	ZnEDTA (mg/kg)	ZnHNO ₃ (mg/kg)	ZnAR (mg/kg)	FeHAc (mg/kg)	FeEDTA (mg/kg)	FeHNO ₃ (mg/kg)	FeAR (%)
M1	10,4	6,6	27,5	154	12,8	100,4	1422,4	4,2
M2	61,1	20,5	106,1	298	135,5	50,0	1581,3	3,0
M3	11,6	6,7	34,1	137	16,8	61,7	3317,3	3,6
M4	5,2	3,2	12,1	135	11,3	122,8	1018,4	4,1
M5	4,4	2,2	9,1	157	8,6	88,5	521,0	4,3
M6	9,2	5,5	17,5	118	22,3	116,0	956,5	3,6
M7	39,2	23,9	78,8	307	26,0	87,6	1531,3	3,7
M8	3,6	2,3	6,7	59	173,8	956,3	406,4	8,9
M9	76,3	62,9	160,7	561	35,2	112,7	1921,1	3,6
M10	3,2	1,5	6,1	60	29,0	73,0	538,5	4,2
M11	5,2	2,7	12,2	188	27,3	205,5	1020,5	3,2
M12	7,6	5,2	14,2	160	37,2	105,1	1266,5	3,2
M13	4,0	2,9	8,9	82	19,4	415,7	966,7	2,8
M14	9,6	10,8	20,6	147	10,3	417,5	1580,1	4,4
M15	3,2	2,2	4,8	57	19,9	62,1	417,4	3,6
M16	2,4	1,3	6,9	72	16,3	45,2	1431,7	3,6
M17	33,7	31,8	67,3	305	17,0	126,1	2466,5	4,8
M18	55,6	25,7	57,2	244	53,1	72,9	1376,8	2,9
M19	2,8	1,8	36,0	92	14,5	64,8	1236,7	3,9

M20	31,8	35,9	52,7	461	20,5	238,3	867,8	3,8
M21	3,2	1,7	9,4	127	16,2	104,0	1382,0	4,2
M22	34,7	20,3	53,4	294	12,4	59,9	1046,0	4,4
M23	42,3	38,1	82,1	249	12,8	147,4	2192,9	3,0
M24	141,5	118,7	182,0	1064	7,1	70,1	1004,2	3,9
M25	7,6	5,9	14,6	120	37,8	164,2	1330,5	3,5
M26	57,0	69,0	96,2	481	15,5	6588,3	1019,2	3,6
M27	4,0	2,7	19,4	56	18,2	91,4	1142,2	4,0
M28	4,4	3,4	15,2	109	15,9	127,5	1550,8	4,2
M29	4,4	3,4	10,1	124	4,8	115,1	351,6	3,9
M30	125,7	86,1	187,3	655	7,1	149,4	1628,5	3
Μέση Τιμή	26,8	20,2	47,0	235,8	28,5	371,3	1283,1	3,9
Διάμεσος	8,4	5,7	20,0	150,5	16,9	108,9	1251,6	3,7
Τυπική Απόκλιση	36,0	28,9	52,7	220,5	36,2	1187,3	630,6	1,1
Εύρος	139,1	117,4	182,4	1008,0	169,0	6543,1	2965,7	6,1

Στα metalliferous οι μέσες συγκεντρώσεις βρίσκονται πάνω από τις τιμές στόχους της Ολλανδίας στο ψευδολικό κλάσμα του χαλκού (εκχύλιση με HNO_3), στο χημικά ενεργό κλάσμα και στο ψευδολικό κλάσμα του Pb και στο ψευδολικό κλάσμα του Zn. Αρκετές υψηλές τιμές παρατηρούνται και στο δυνητικά φυτοδιαθέσιμο κλάσμα του Pb (εκχύλιση με EDTA). Τέλος με έντονο κόκκινο αναγράφονται οι τιμές οι οποίες ξεπερνούν κατά πολύ τα Ολλανδικά όρια.

Πίνακας 4.16 – Διεθνή όρια ρύπανσης σε µg/g.

Στοιχείο	Μ. Βρετανία (DOE-ICRCL) ⁽²⁾			Ολλανδία ⁽³⁾		Γαλλία ⁽⁴⁾		Καναδάς ⁽⁵⁾		ΗΠΑ ⁽⁶⁾
	Κατώφλιο ορίου επιτρεπτής συγκέντρωσης	Μέγιστο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης								
			Για βοσκότοπους	Για καλλιέργεια φυτών	Τιμή στόχος	Όριο ανάγκης παρέμβασης	Μέτρια αποκατάσταση	Επείγουσα αποκατάσταση	Κατοικίες αναψυχής	Βιομηχανική χρήση
Pb	300	1000	-	85	530	500	1000	500	1000	400
Zn	1000	3000	1000	140	720	1500	3000	500	1500	-
Cu	250	500	250	36	190	500	1000	100	500	600
Cd	3	30	50	0.8	12	10	20	5	20	39
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	5000	10000	-	-	-
As	50	500	1000	29	55	100	200	30	50	20

(1) Department of the Environment, Interdepartmental Committee on the Redevelopment of Contaminated Land (ICRCL), Consultation Paper, DOE, 2 Marsham Street, London SW1 3EB. Alloway, 1995

(2) ICRCL, 1990

(3) Circular on target values and intervention values for soil remediation, 2000, (VROM)

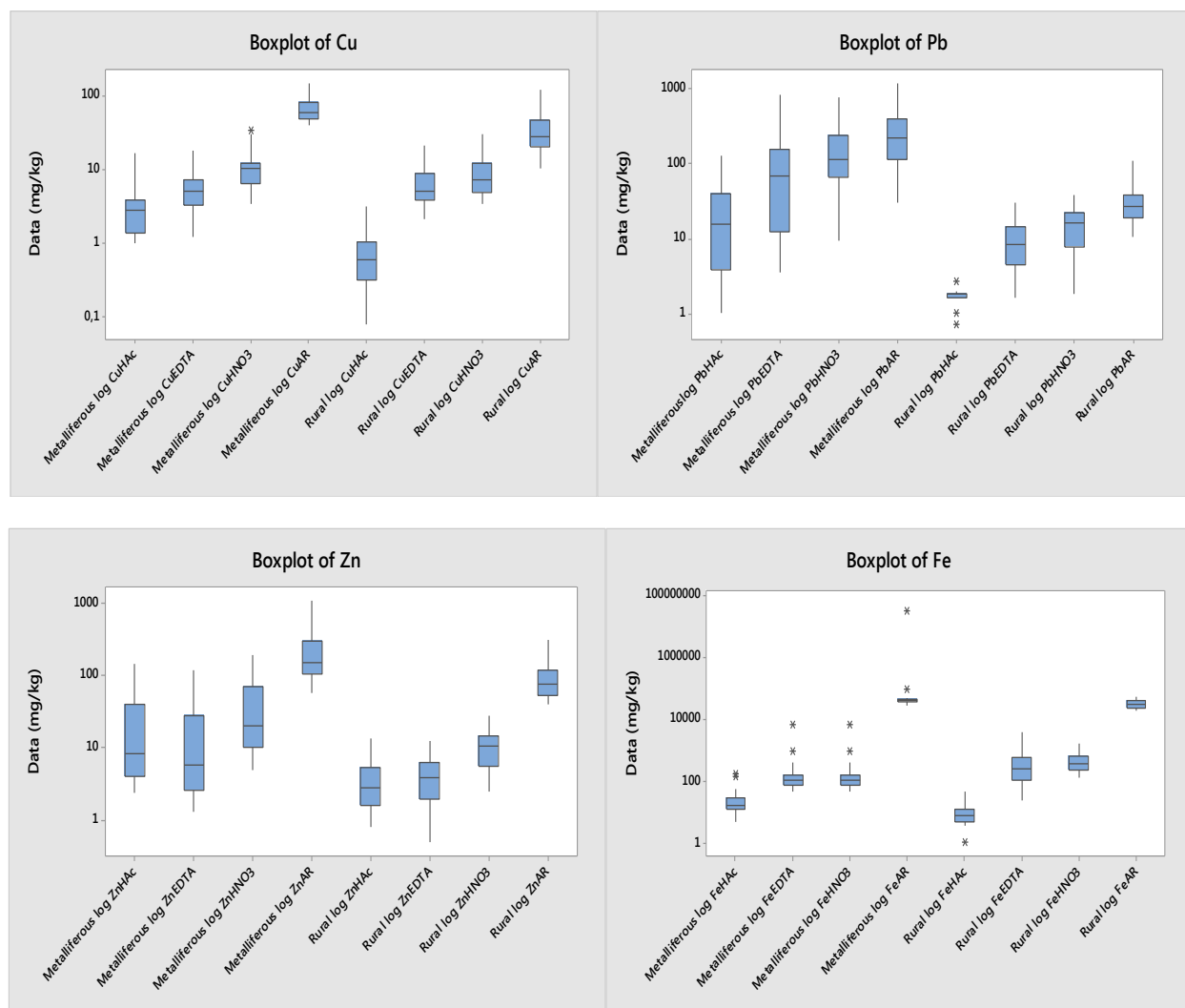
(4) National Classification system for Contaminated Sites, 1992, CCME. Report EPC-CS39E

(5) Cleanup criteria for contaminated soil and underground, 1995,ASTM, Data series:DS64

(6) Soil Cleanup criteria, 1999. New Jersey Department of Environment Protection

(7) Μέση τιμή εδαφών από την ευρύτερη περιοχή

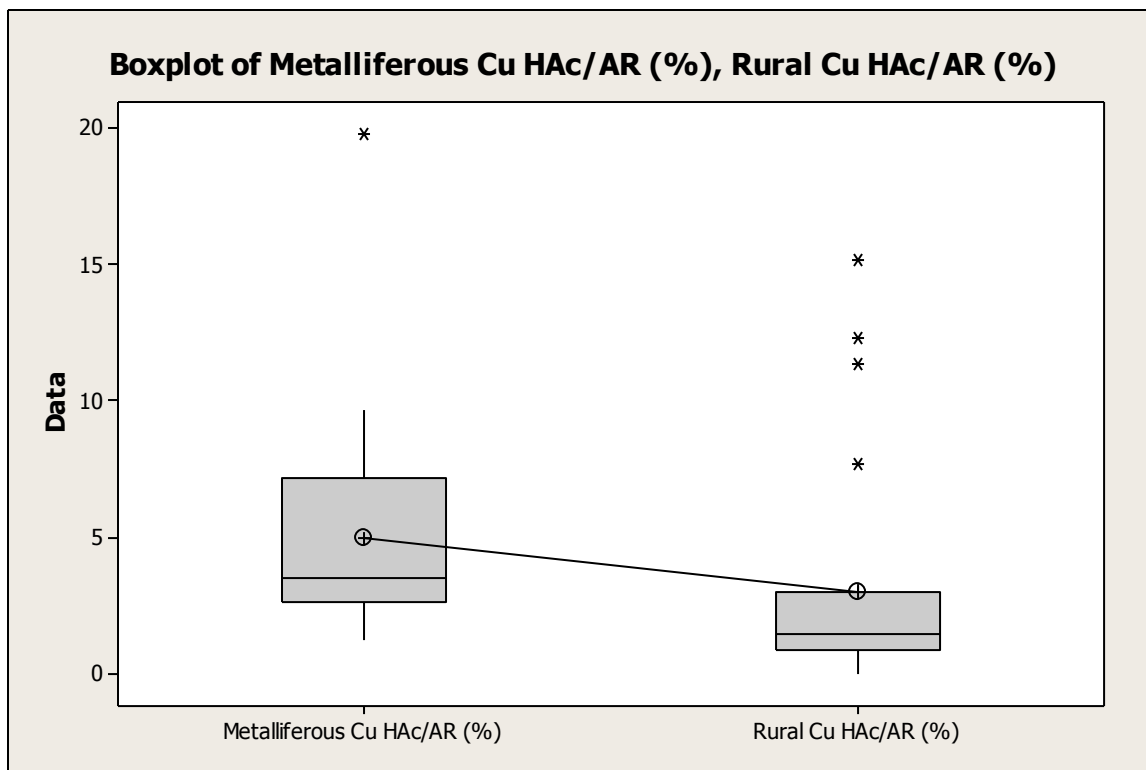
(8) Μέση τιμή εδαφών παγκοσμίως κατά Levinson, 1980.



Σχήμα 4.1 – Θηκογράμματα Συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων ανά έκπλυση και ανά κατηγορία εδάφους.

Όπως φαίνεται στα παραπάνω θηκογράμματα οι μέσες συγκεντρώσεις και των τεσσάρων στοιχείων που αναλύθηκαν είναι υψηλότερες στα μεταλλοφόρα εδάφη από τις αντίστοιχες των αγροτικών εδαφών.

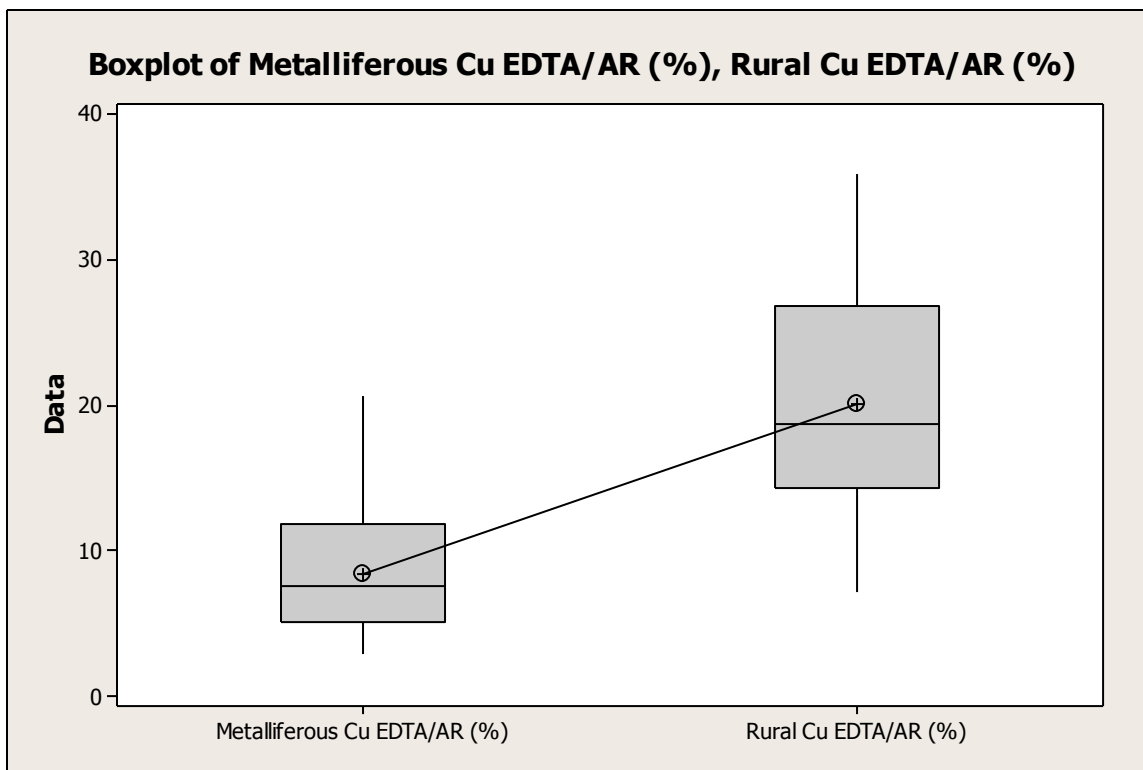
Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές στα παραπάνω θηκογράμματα έχουν λογαριθμιστεί για να είναι πιο εμφανές το εύρος των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων στα εδάφη.



Σχήμα 4.2 – Ανάλυση διασποράς Cu HAc/AR (%).

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	1	55.6	55.6	3.71	0.059
Error	53	793.4	15.0		
Total	54	848.9			

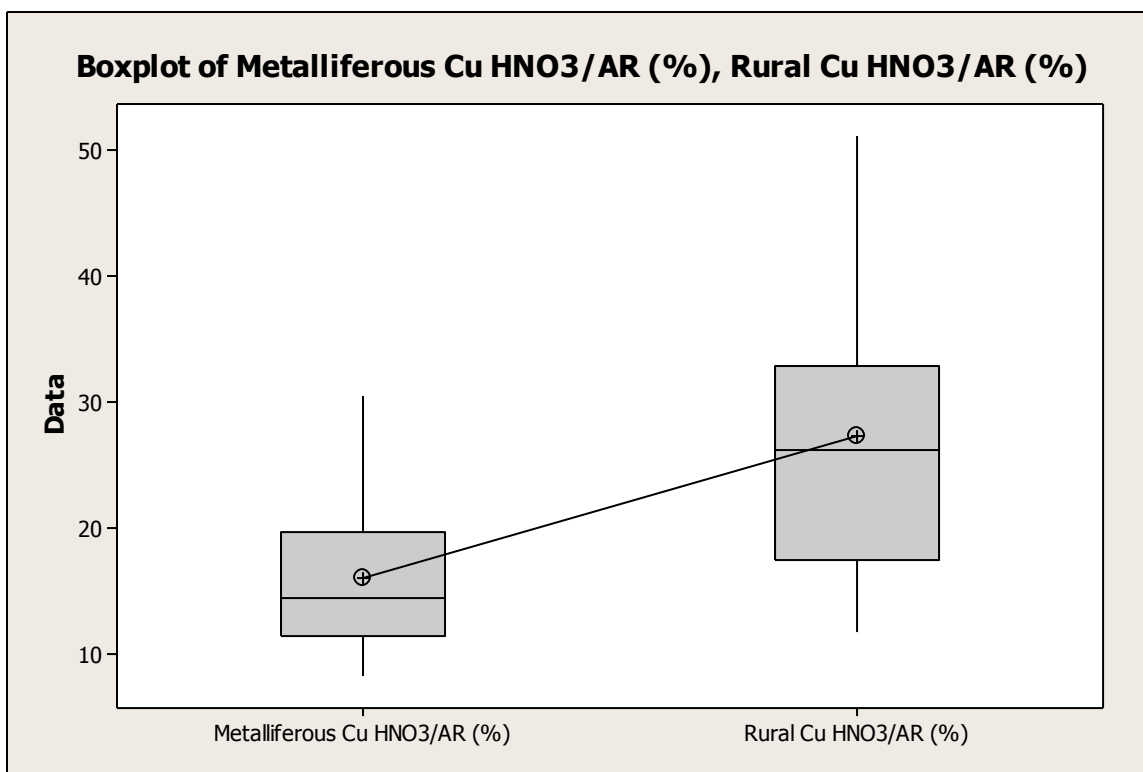
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μεγαλύτερη από 0,05, δεν υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στην εκχυλισιμότητα του **χαλκού** που βρίσκεται στο **ανταλλάξιμο** κλάσμα.



Σχήμα 4.3 – Ανάλυση διασποράς Cu EDTA/AR (%).

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	1	1818.9	1818.9	47.96	0.000
Error	53	2010.1	37.9		
Total	54	3828.9			

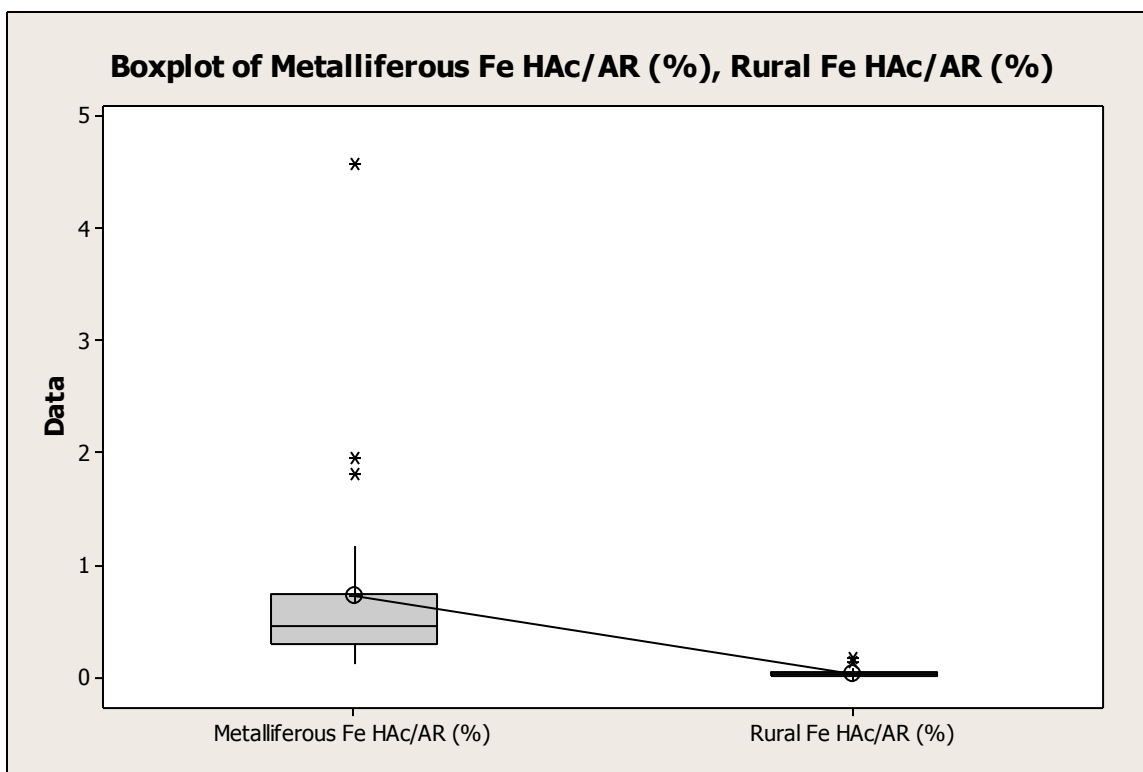
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μηδενική, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στην εκχυλισσιμότητα του **χαλκού** που βρίσκεται στο **δυναμικά φυτοδιαθέσιμο** κλάσμα και συγκεκριμένα **αύξηση** στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.



Σχήμα 4.4– Ανάλυση διασποράς Cu HNO₃/AR (%).

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	1	1736.0	1736.0	24.87	0.000
Error	53	3699.5	69.8		
Total	54	5435.5			

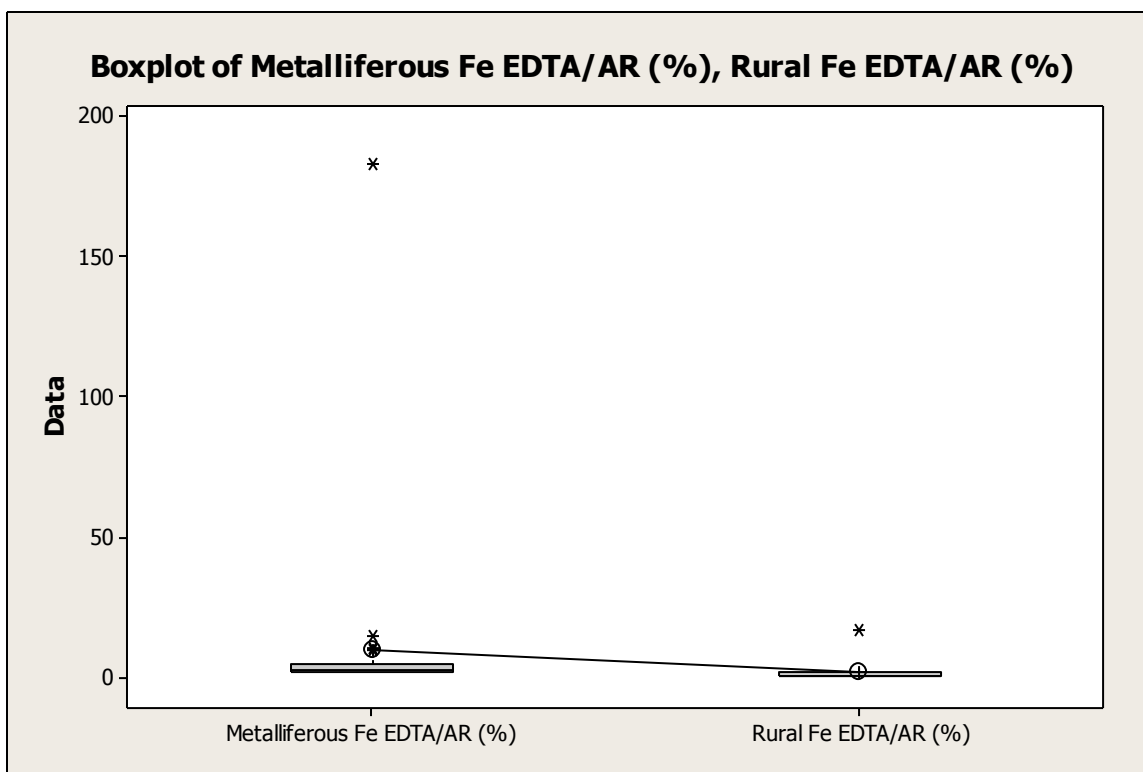
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μηδενική, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στην εκχυλισιμότητα του **χαλκού** που βρίσκεται στο **χημικά ενεργό** κλάσμα και συγκεκριμένα **αύξηση** στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.



Σχήμα 4.5 – Ανάλυση διασποράς Fe HAc/AR (%).

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	1	6.443	6.443	16.29	0.000
Error	53	20.956	0.395		
Total	54	27.399			

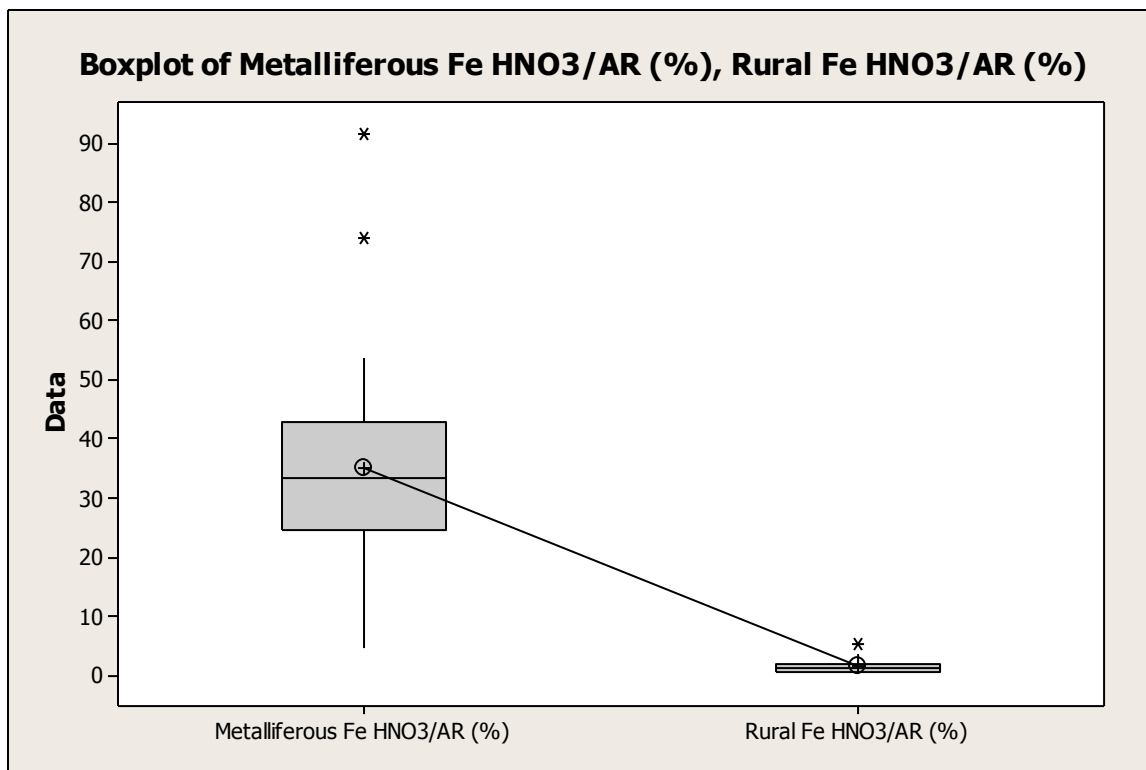
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μηδενική, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στην εκχυλισσιμότητα του **σιδήρου** που βρίσκεται στο **ανταλλάξιμο** κλάσμα και συγκεκριμένα **μείωση** στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.



Σχήμα 4.6 – Ανάλυση διασποράς Fe EDTA/AR (%).

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	1	883	883	1.48	0.229
Error	53	31583	596		
Total	54	32466			

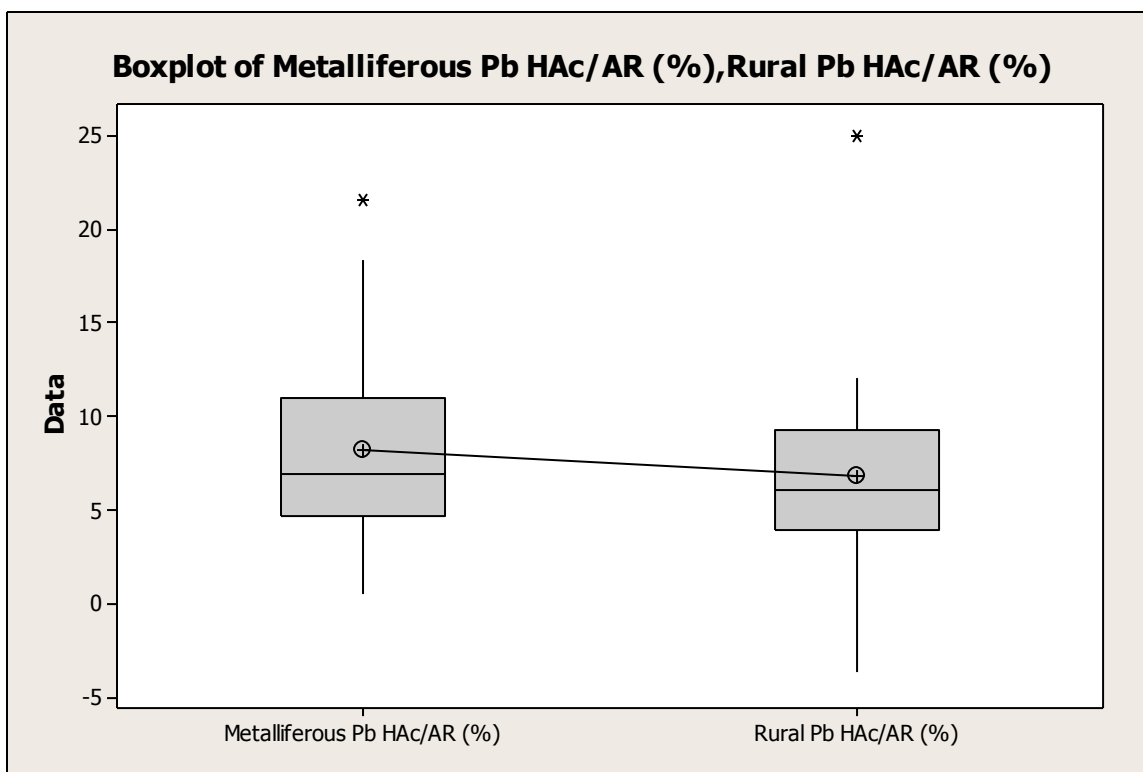
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μεγαλύτερη από 0,05, δεν υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στην εκχυλισσιμότητα του **σιδήρου** που βρίσκεται στο **δυνητικά φυτοδιαθέσιμο** κλάσμα.



Σχήμα 4.7 – Ανάλυση διασποράς Fe HNO₃/AR (%).

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	1	15258	15258	80.62	0.000
Error	53	10031	189		
Total	54	25288			

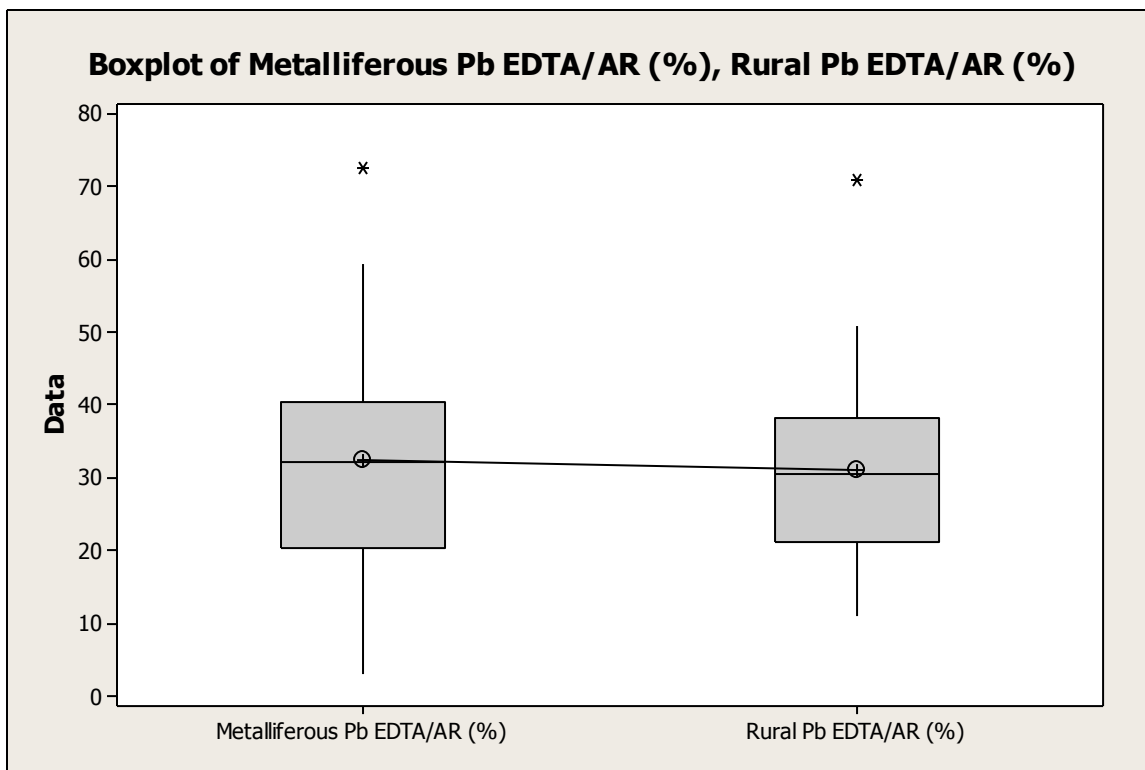
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μηδενική, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στην εκχυλισσιμότητα του **σιδήρου** που βρίσκεται στο **χημικά ενεργό** κλάσμα και συγκεκριμένα **μείωση** στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.



Σχήμα 4.8 – Ανάλυση διασποράς Pb HAc/AR (%).

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	1	27.2	27.2	0.96	0.332
Error	53	1503.6	28.4		
Total	54	1530.8			

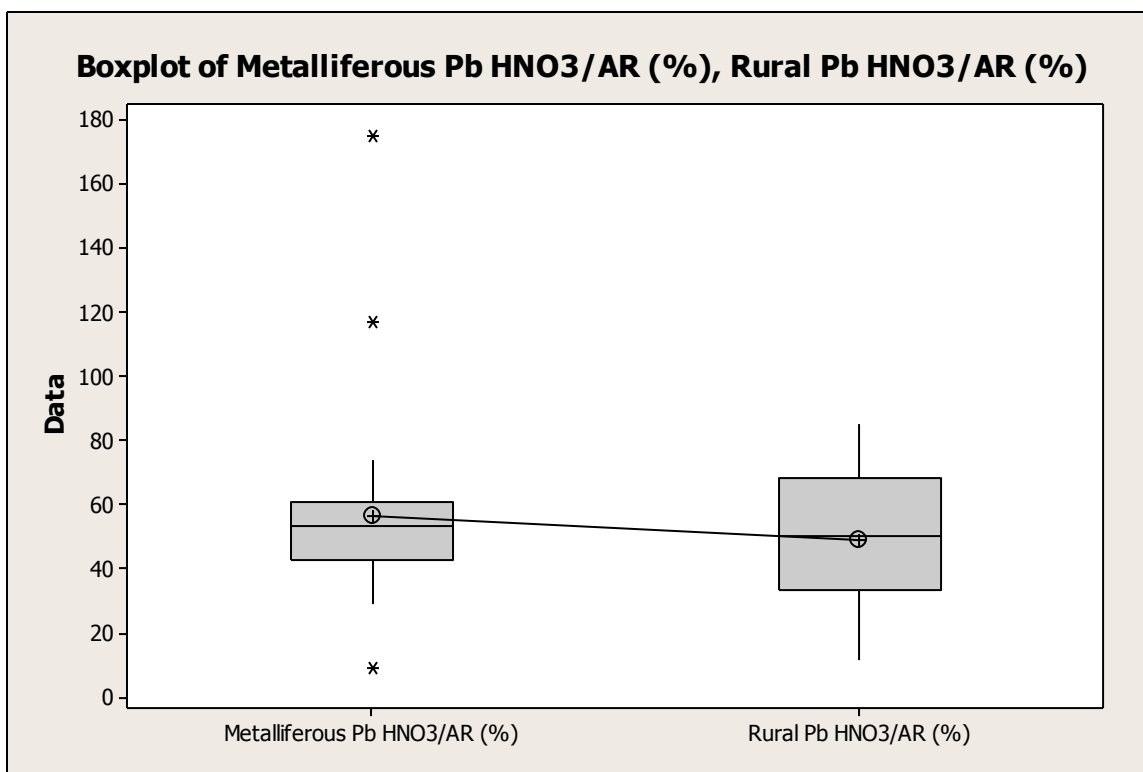
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μεγαλύτερη από 0,05, δεν υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στην εκχυλισσιμότητα του **μολύβδου** που βρίσκεται στο **ανταλλάξιμο** κλάσμα.



Σχήμα 4.9 – Ανάλυση διασποράς Pb EDTA/AR (%).

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	1	25	25	0.11	0.736
Error	53	11770	222		
Total	54	11795			

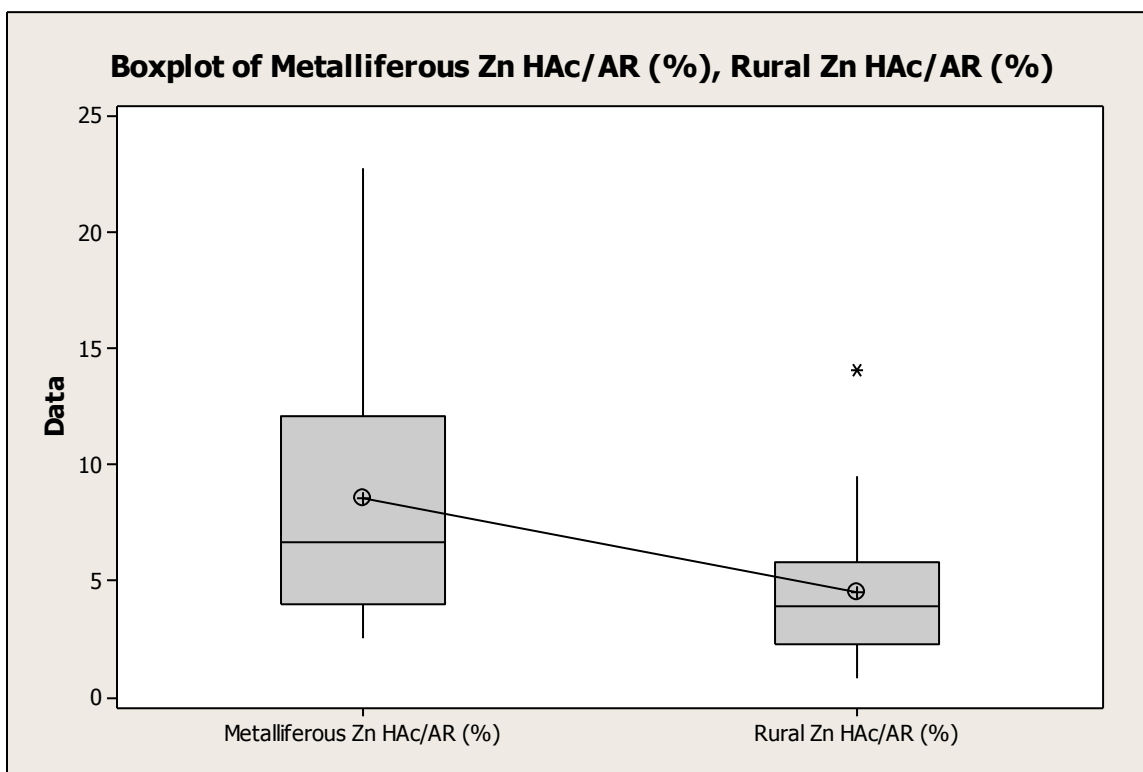
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μεγαλύτερη από 0,05, δεν υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στην εκχυλισσιμότητα του **μολύβδου** που βρίσκεται στο **δυναμικά φυτοδιαθέσιμο** κλάσμα.



Σχήμα 4.10 – Ανάλυση διασποράς Pb HNO₃/AR (%).

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	1	729	729	1.11	0.296
Error	53	34694	655		
Total	54	35423			

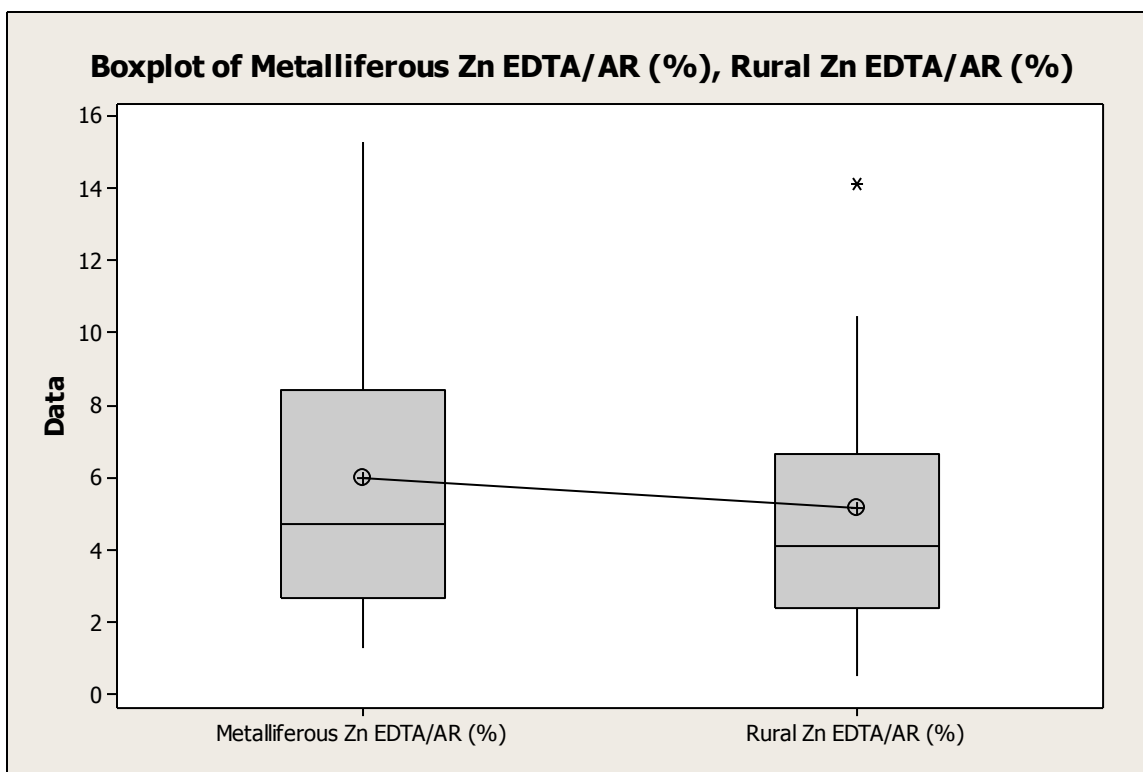
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μεγαλύτερη από 0,05, δεν υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στην εκχυλισσιμότητα του **μολύβδου** που βρίσκεται στο **χημικά ενεργό** κλάσμα.



Σχήμα 4.11 – Ανάλυση διασποράς Zn HAc/AR (%).

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	1	219.8	219.8	10.16	0.002
Error	53	1146.7	21.6		
Total	54	1366.5			

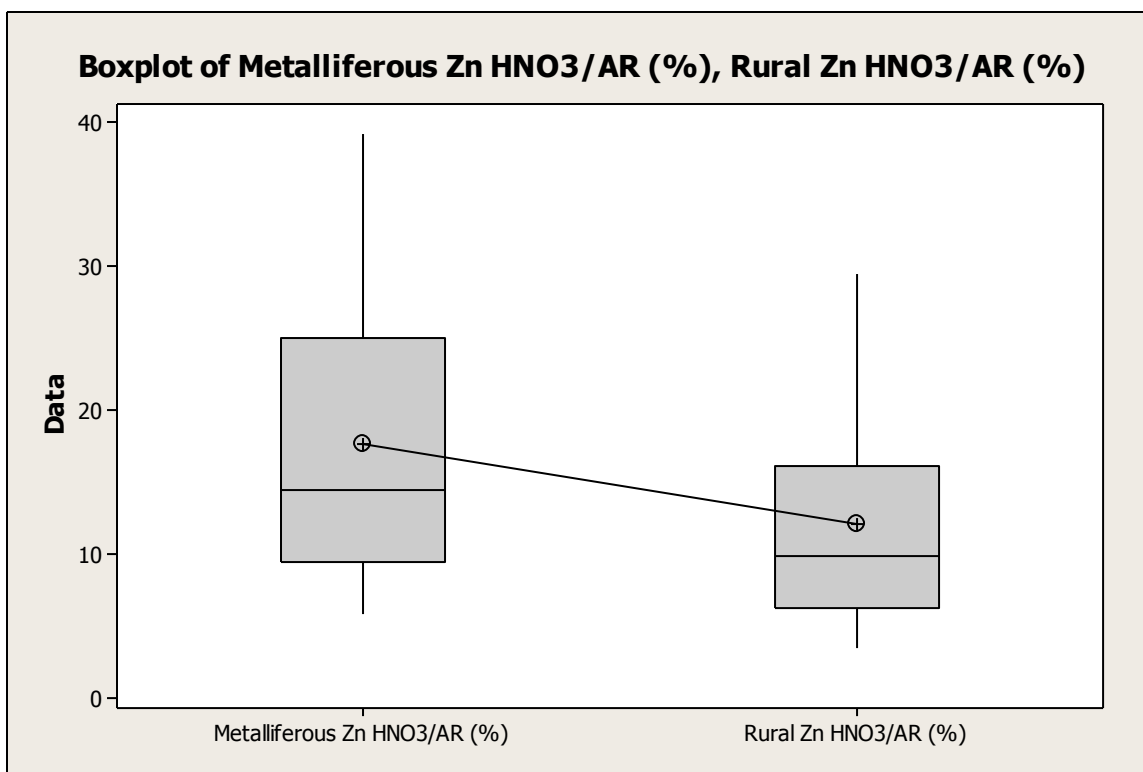
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μικρότερη από 0,05, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στην εκχυλισιμότητα του **ψευδαργύρου** που βρίσκεται στο **ανταλλάξιμο** κλάσμα και συγκεκριμένα **μείωση** στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.



Σχήμα 4.12 – Ανάλυση διασποράς Zn EDTA/AR (%).

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	1	9.0	9.0	0.63	0.431
Error	53	753.8	14.2		
Total	54	762.7			

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μεγαλύτερη από 0,05, δεν υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στην εκχυλισιμότητα του **ψευδαργύρου** που βρίσκεται στο **δυσμετάλλιο φυτοδιαθέσιμο** κλάσμα.



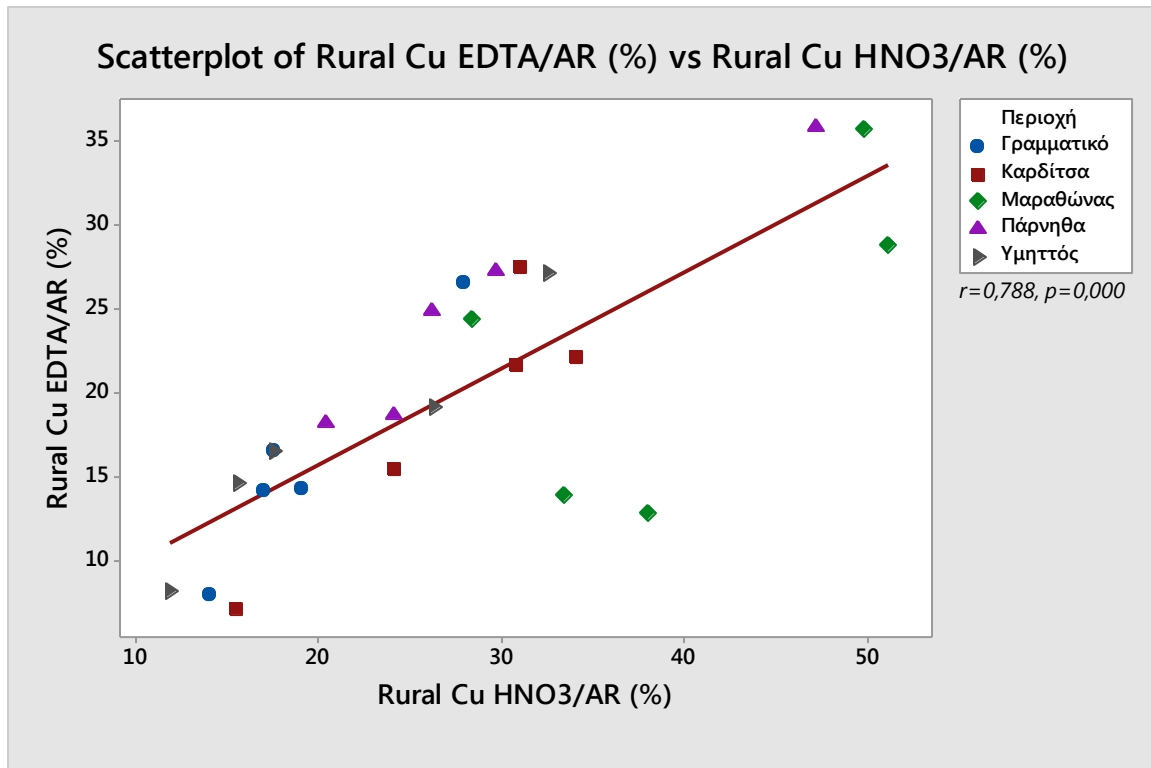
Σχήμα 4.13 – Ανάλυση διασποράς Zn HNO₃/AR (%).

Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	1	422.9	422.9	5.63	0.021
Error	53	3981.7	75.1		
Total	54	4404.6			

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μικρότερη από 0,05, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στην εκχυλισσιμότητα του **ψευδαργύρου** που βρίσκεται στο **χημικά ενεργό** κλάσμα και συγκεκριμένα **μείωση** στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.

4.4 Ανάλυση Παλινδρόμησης

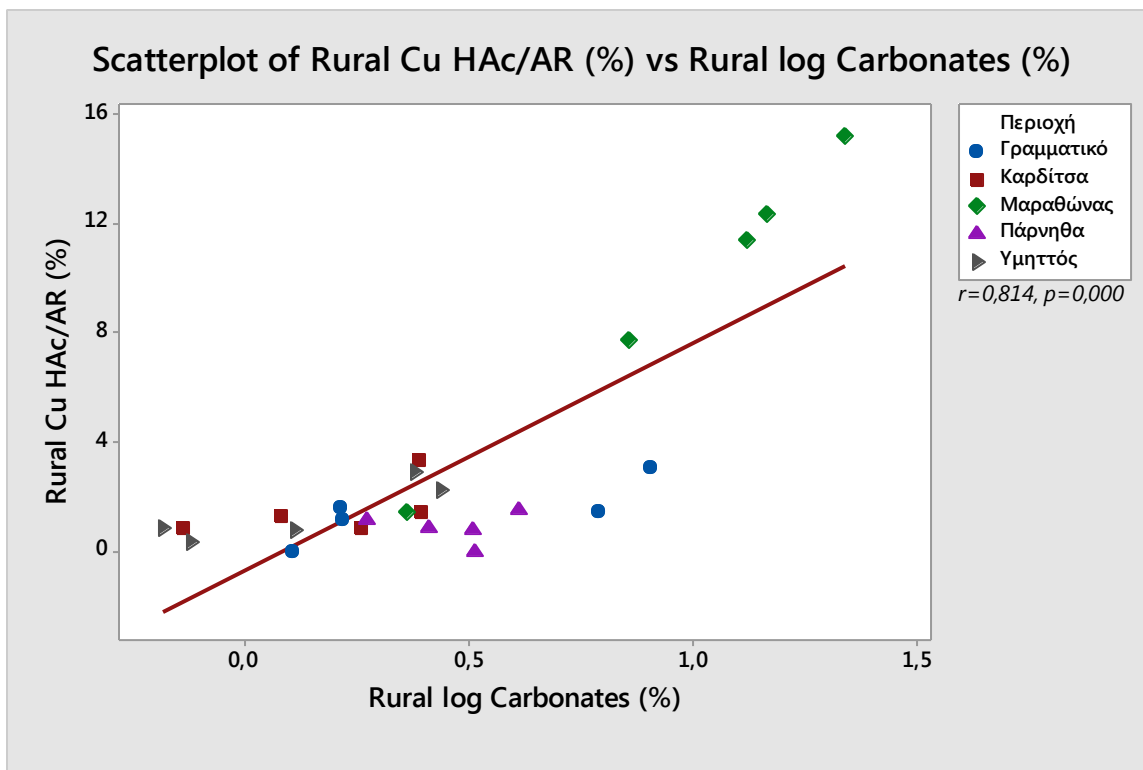
4.4.1 Αγροτικά Εδάφη



Σχήμα 4.14 – Διάγραμμα Διασποράς Rural Cu EDTA/AR – Rural Cu HNO₃/AR.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $Rural\ Cu\ EDTA/AR\ (\%) = 4,40 + 0,5713\ Rural\ Cu\ HNO_3/AR\ (\%)$

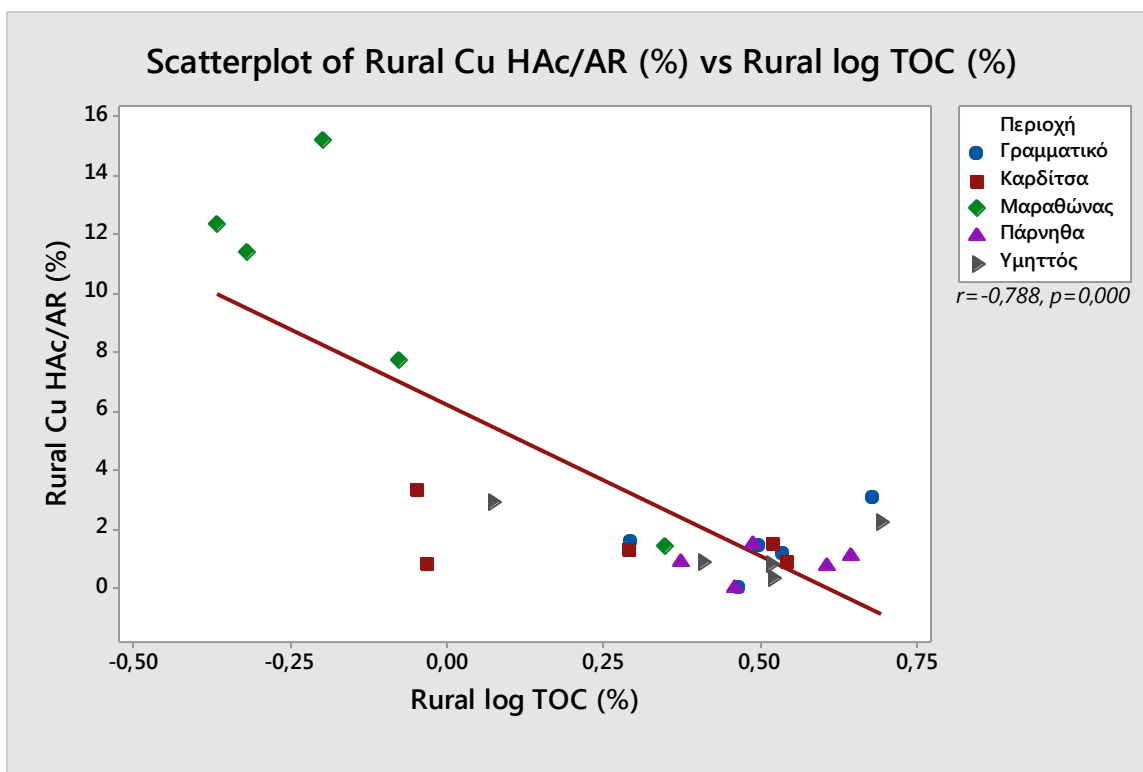
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει σημαντική συσχέτιση ($r > 0,7$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του δυνητικά φυτοδιαθέσιμου κλάσματος και της εκχυλισιμότητας του χημικά ενεργού κλάσματος του Cu στα αγροτικά εδάφη.



Σχήμα 4.15 – Διάγραμμα Διασποράς Rural Cu HAc/AR – Rural Carbonates.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $Rural\ Cu\ HAc/AR\ (\%) = -0,640 + 8,25\ Rural\ log\ Carbonates\ (\%)$

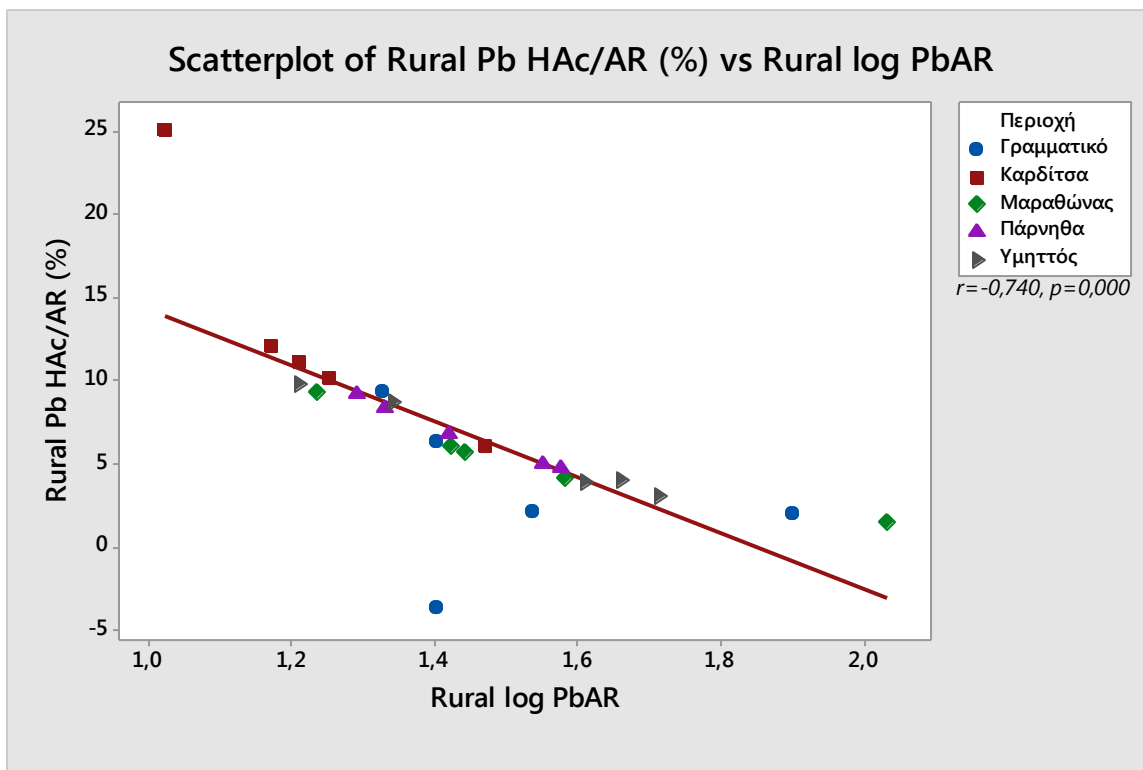
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση ($r>0,8$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του ανταλλάξιμου κλάσματος του Cu και των ανθρακικών ιόντων στα αγροτικά εδάφη.



Σχήμα 4.16 – Διάγραμμα Διασποράς *Rural Cu HAc/AR* – *Rural TOC*.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $Rural\ Cu\ HAc/AR\ (\%) = 6,194 - 10,19\ Rural\ log\ TOC\ (\%)$

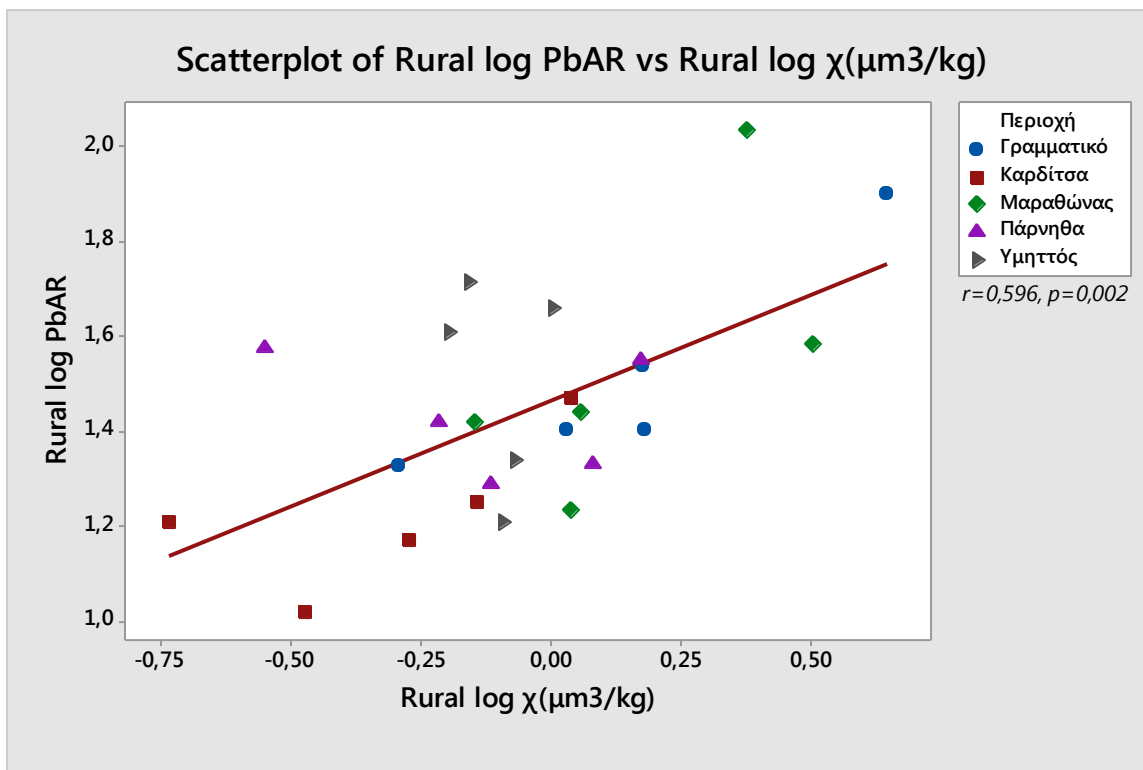
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει σημαντικά αρνητική συσχέτιση ($r < -0,7$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του ανταλλάξιμου κλάσματος του Cu και του οργανικού άνθρακα στα αγροτικά εδάφη.



Σχήμα 4.17 – Διάγραμμα Διασποράς Rural Pb HAc/AR – Rural Pb AR.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $Rural Pb HAc/AR (\%) = 31,07 - 16,77 Rural log PbAR$

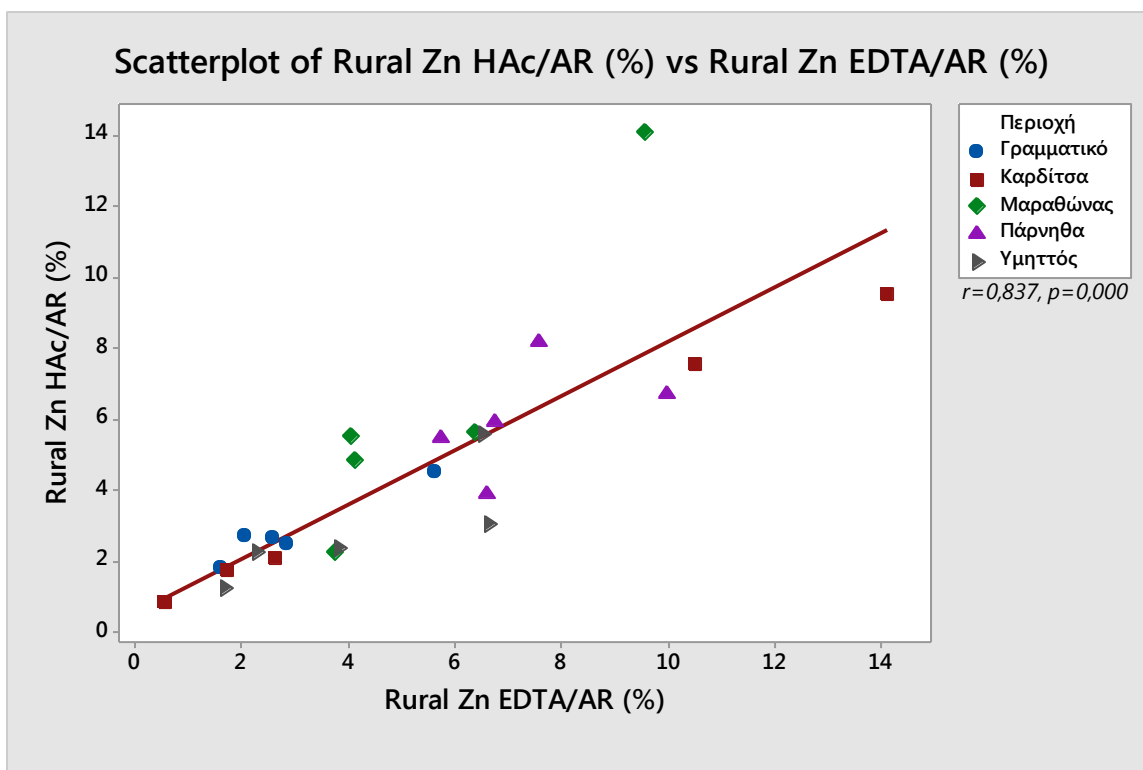
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει σημαντικά αρνητική συσχέτιση ($r < -0,7$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του ανταλλάξιμου κλάσματος του Pb και του ψευδολικού κλάσματος του Pb στα αγροτικά εδάφη.



Σχήμα 4.18 – Διάγραμμα Διασποράς Rural Pb AR – Rural χ .

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $\text{Rural log PbAR} = 1,4645 + 0,447 \text{ Rural log } \chi(\mu\text{m}^3/\text{kg})$

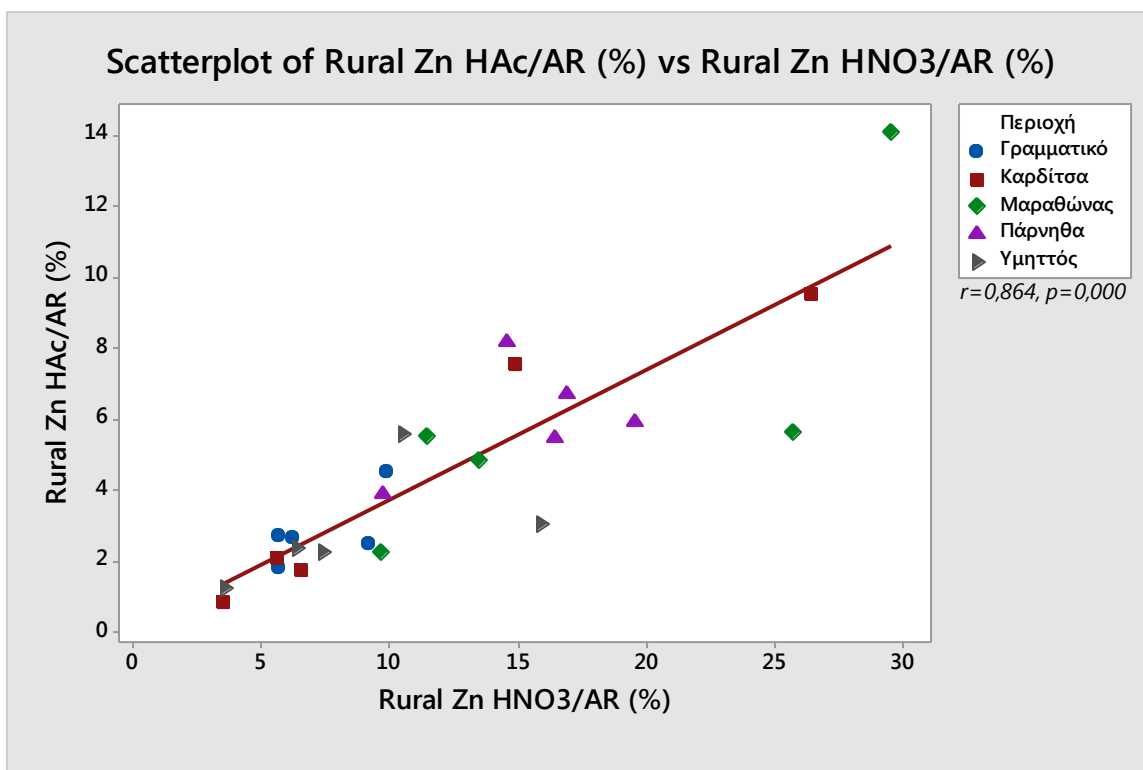
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει συσχέτιση ($r \approx 0,6$) μεταξύ του ψευδολικού κλάσματος του Pb και της μαγνητικής επιδεκτικότητας στα αγροτικά εδάφη.



Σχήμα 4.19 – Διάγραμμα Διασποράς Rural Zn HAc/AR – Zn EDTA/AR.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $Rural\ Zn\ HAc/AR\ (\%) = 0,577 + 0,763\ Rural\ Zn\ EDTA/AR\ (\%)$

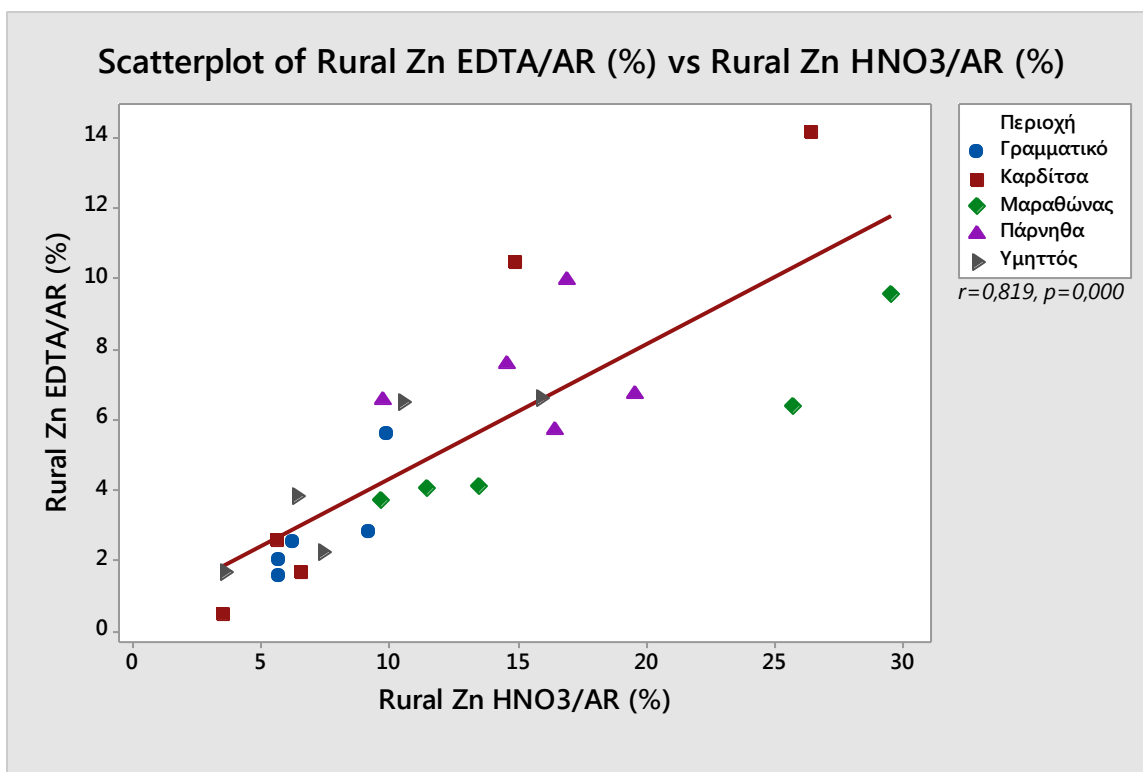
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση ($r>0,8$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του ανταλλάξιμου κλάσματος του Zn και της εκχυλισιμότητας του δυνητικά φυτοδιαθέσιμου Zn στα αγροτικά εδάφη.



Σχήμα 4.20 – Διάγραμμα Διασποράς Zn HAc/AR Zn - HNO₃/AR.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $Rural\ Zn\ HAc/AR\ (\%) = 0,080 + 0,3662\ Rural\ Zn\ HNO_3/AR\ (\%)$

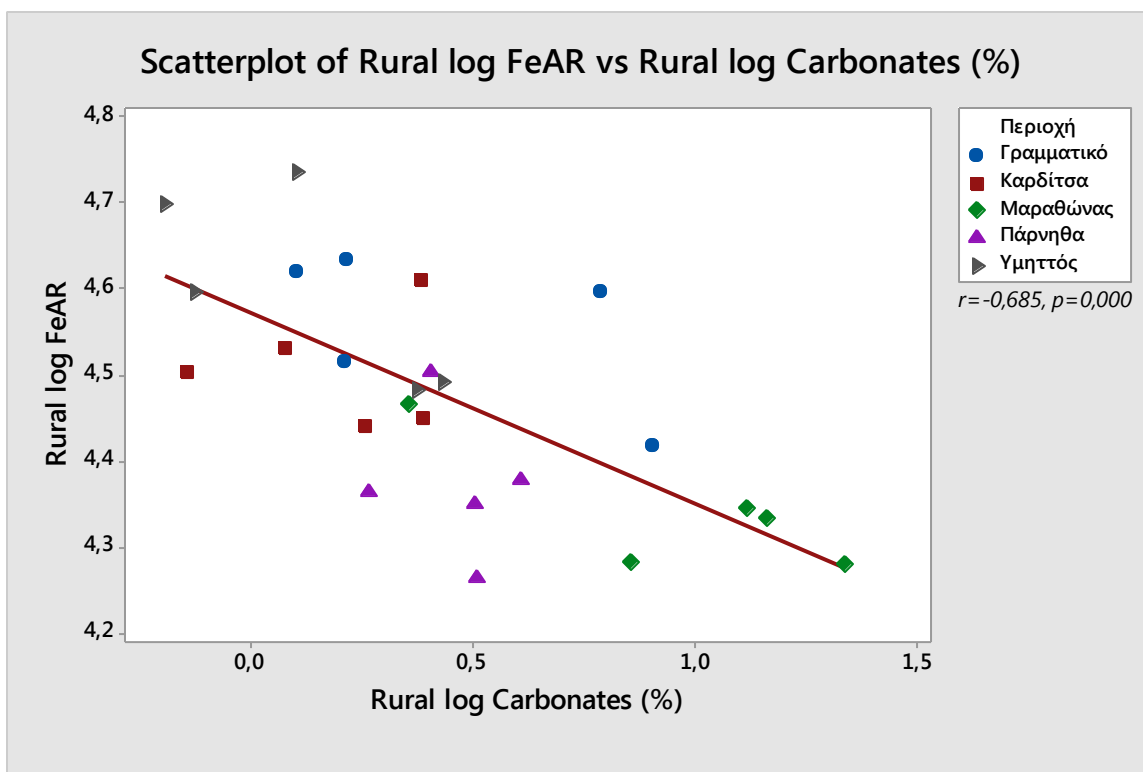
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση ($r>0,8$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του ανταλλάξιμου κλάσματος του Zn και της εκχυλισιμότητας του χημικά ενεργού κλάσματος Zn στα αγροτικά εδάφη.



Σχήμα 4.21 – Διάγραμμα Διασποράς Rural Zn EDTA/AR – Rural Zn HNO₃/AR.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $Rural\ Zn\ EDTA/AR\ (\%) = 0,554 + 0,3803\ Rural\ Zn\ HNO_3/AR\ (\%)$

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση ($r>0,8$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του δυνητικά φυτοδιαθέσιμου κλάσματος του Zn και της εκχυλισιμότητας του χημικά ενεργού κλάσματος Zn στα αγροτικά εδάφη.

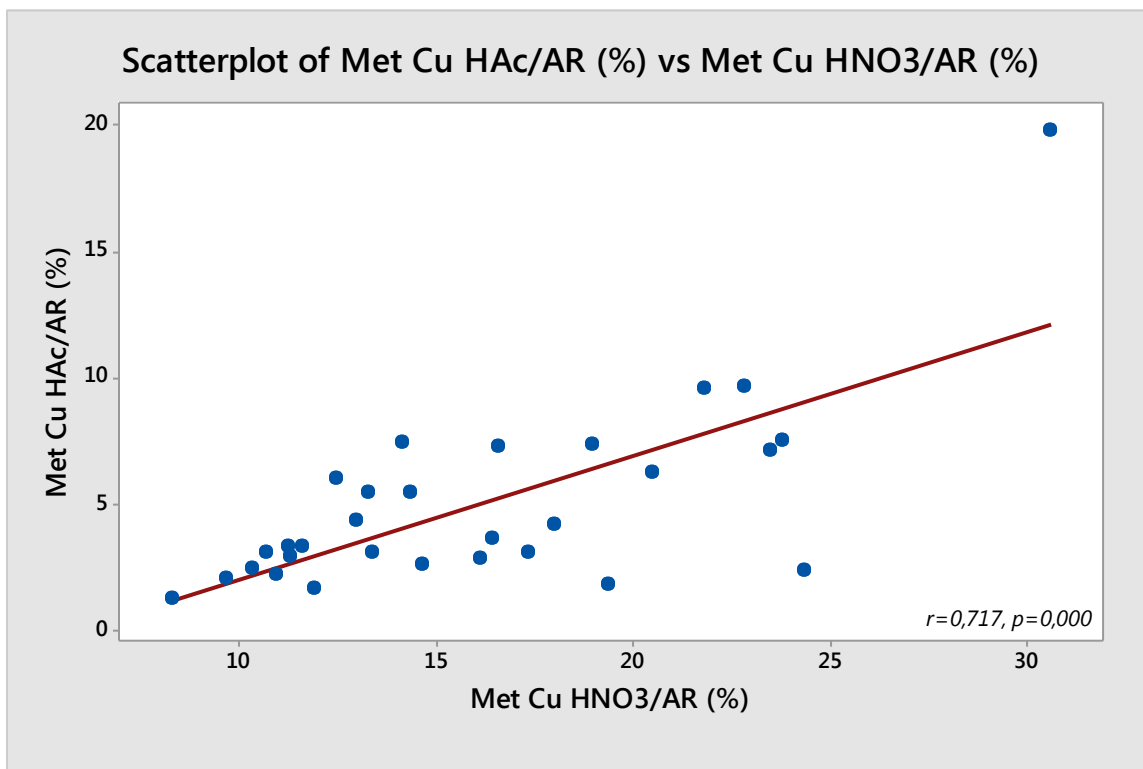


Σχήμα 4.22 – Διάγραμμα Διασποράς Rural Fe AR – Rural Carbonates.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $Rural\ log\ FeAR = 4,5732 - 0,2223\ Rural\ log\ Carbonates\ (\%)$

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει αρνητική συσχέτιση ($r < -0,6$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του ψευδολικού κλάσματος του Fe και των ανθρακικών ιόντων στα αγροτικά εδάφη.

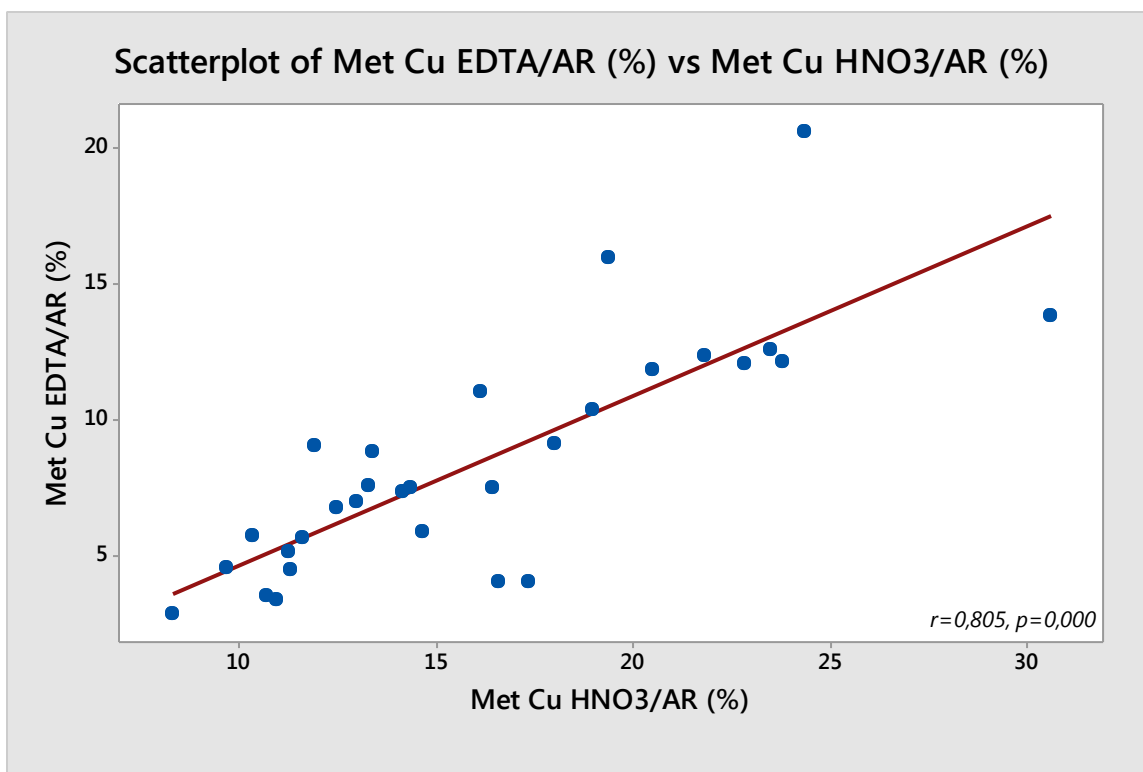
4.4.2 Μεταλλοφόρα Εδάφη



Σχήμα 4.23 – Διάγραμμα Διασποράς Metalliferous Cu HAc/AR – Metalliferous Cu HNO₃/AR.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $\text{Met Cu HAc/AR (\%)} = -2,84 + 0,4892 \text{ Met Cu HNO}_3/\text{AR (\%)}$

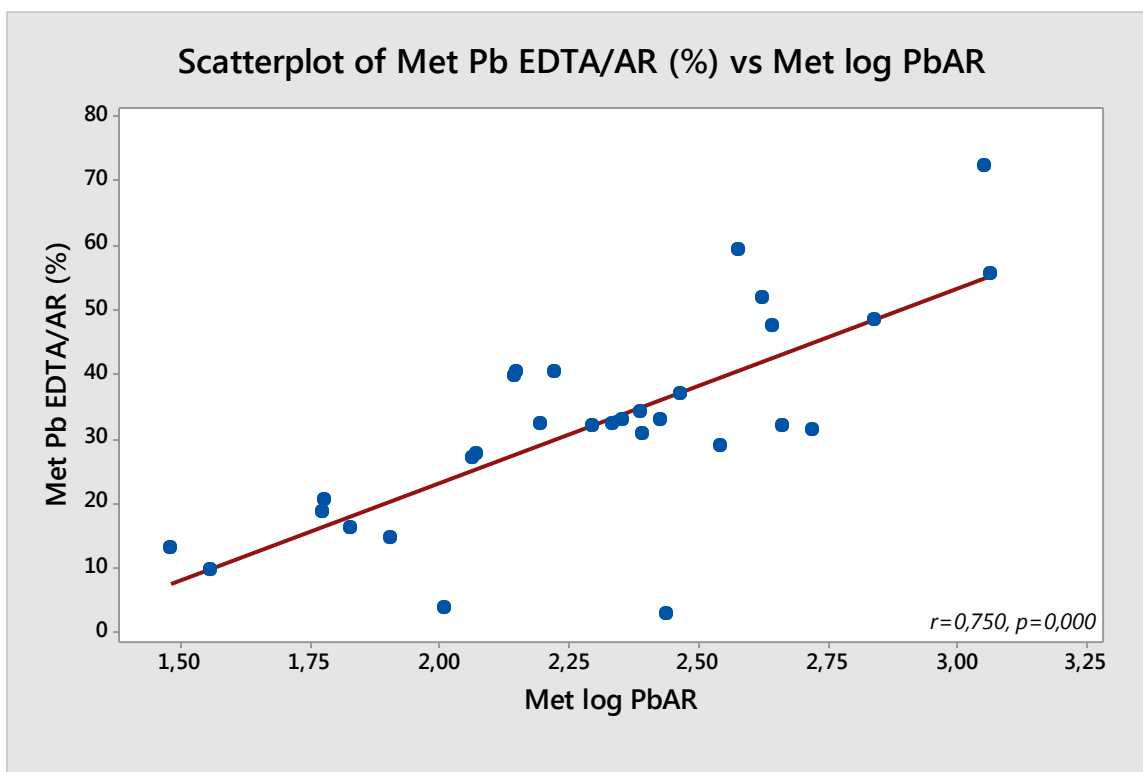
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει σημαντική συσχέτιση ($r>0,7$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του ανταλλάξιμου κλάσματος και της εκχυλισιμότητας του χημικά ενεργού κλάσματος του Cu στα μεταλλοφόρα εδάφη.



Σχήμα 4.24 – Διάγραμμα Διασποράς *Metalliferous Cu EDTA/AR* – *Metalliferous Cu HNO₃/AR*.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $\text{Met Cu EDTA/AR (\%)} = -1,55 + 0,6241 \text{ Met Cu HNO}_3/\text{AR (\%)}$

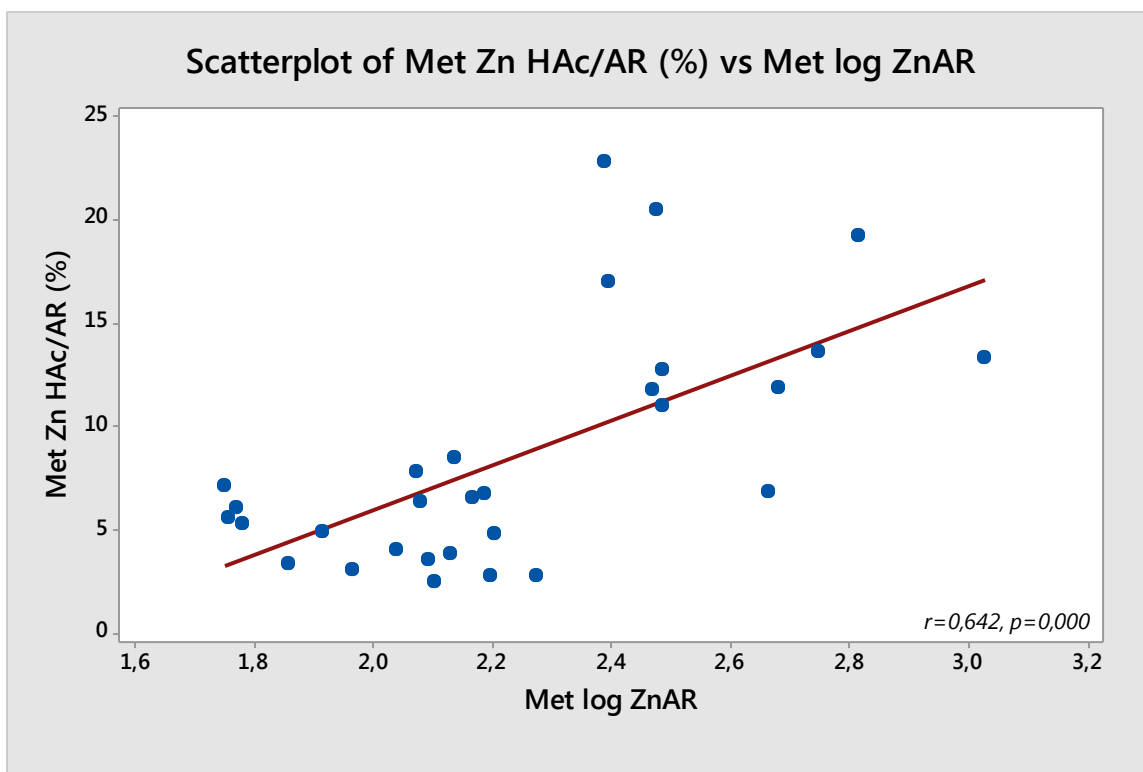
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση ($r > 0,8$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του δυνητικά φυτοδιαθέσιμου κλάσματος και της εκχυλισιμότητας του χημικά ενεργού κλάσματος του Cu στα μεταλλοφόρα εδάφη.



Σχήμα 4.25 – Διάγραμμα Διασποράς Metalliferous Pb EDTA/AR – Metalliferous Pb AR.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $\text{Met Pb EDTA/AR (\%)} = -37,2 + 30,22 \text{ Met log PbAR}$

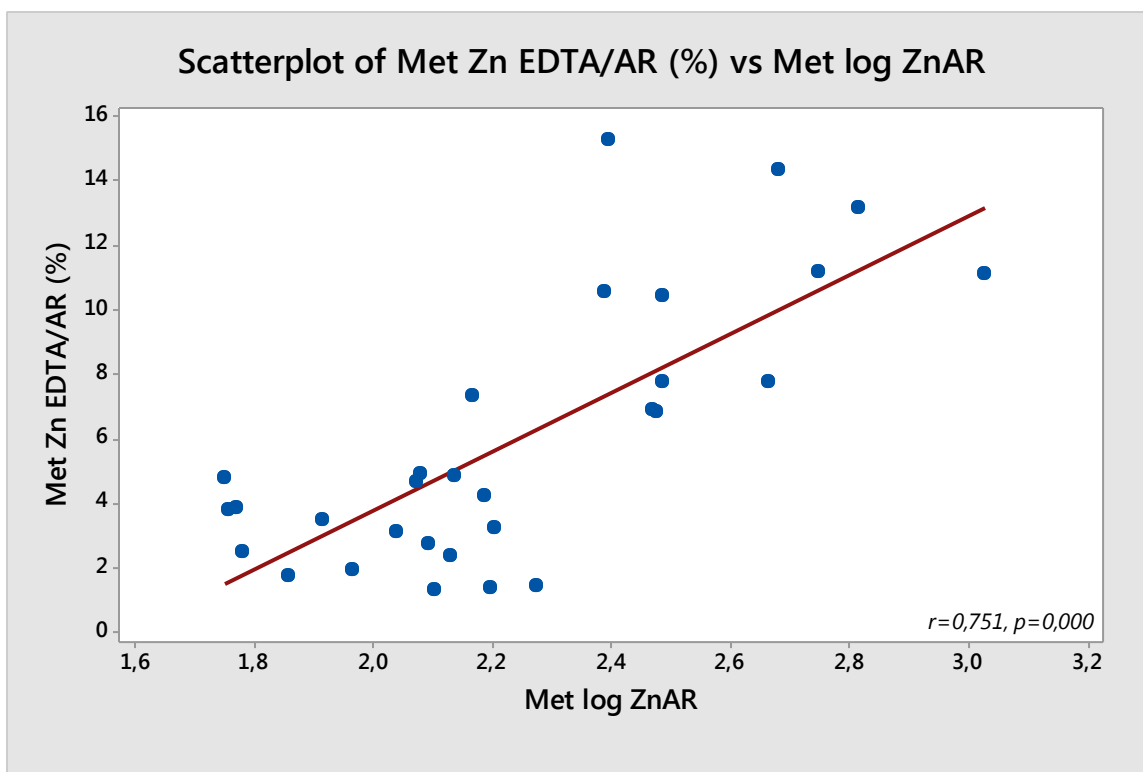
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει σημαντική συσχέτιση ($r>0,7$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του δυνητικά φυτοδιαθέσιμου κλάσματος και του ψευδολικού κλάσματος του Pb στα μεταλλοφόρα εδάφη.



Σχήμα 4.26 – Διάγραμμα Διασποράς *Metalliferous Zn HAc/AR* – *Metalliferous Zn AR*.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $Met\ Zn\ HAc/AR\ (\%) = -15,59 + 10,78\ Met\ log\ ZnAR$

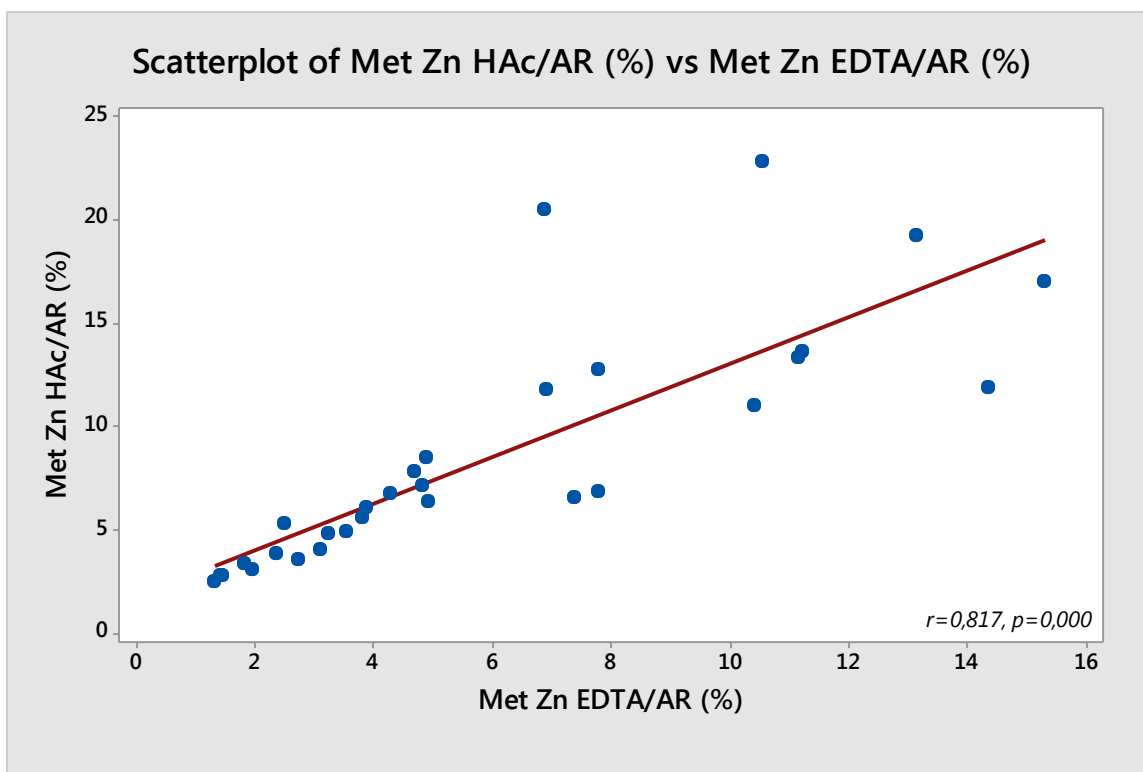
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει συσχέτιση ($r>0,6$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του ανταλλάξιμου κλάσματος και του ψευδολικού κλάσματος του Zn στα μεταλλοφόρα εδάφη.



Σχήμα 4.27 – Διάγραμμα Διασποράς *Metalliferous Zn EDTA* – *Metalliferous Zn AR*.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $\text{Met Zn EDTA/AR (\%)} = -14,48 + 9,15 \text{ Met log ZnAR}$

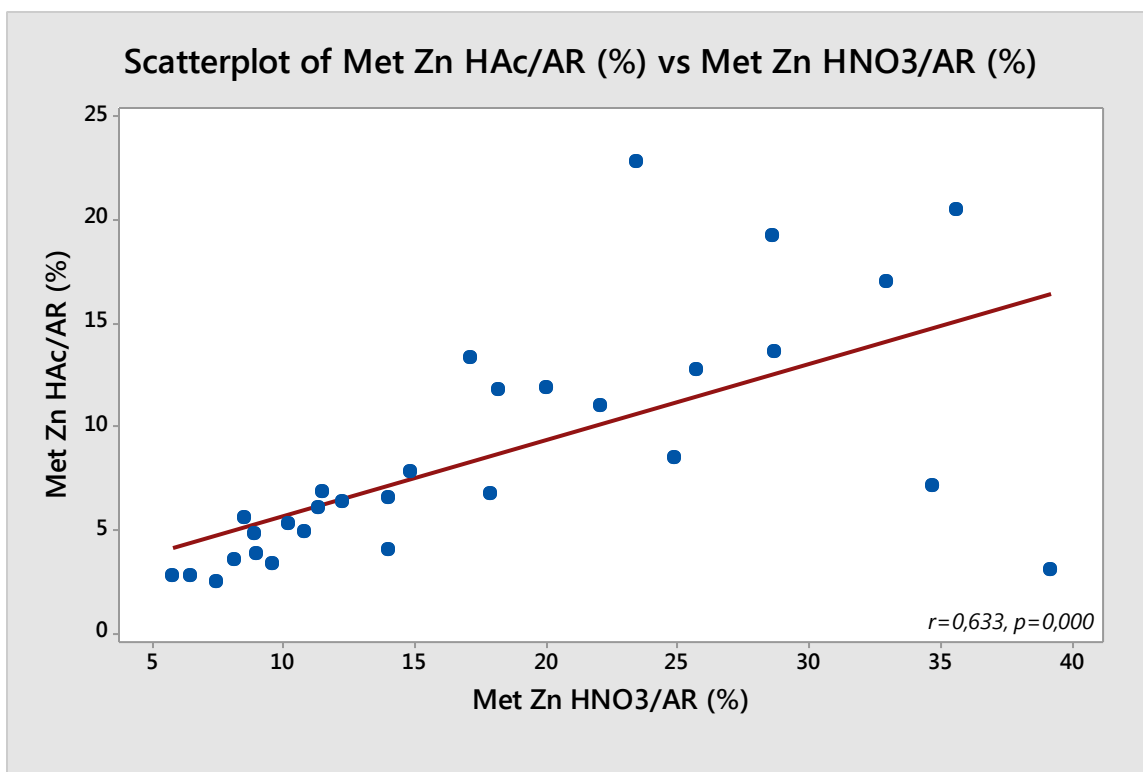
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει σημαντική συσχέτιση ($r > 0,7$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του δυνητικά φυτοδιαθέσιμου κλάσματος και του ψευδολικού κλάσματος του Zn στα μεταλλοφόρα εδάφη.



Σχήμα 4.28 – Διάγραμμα Διασποράς *Metalliferous Zn HAc/AR* – *Metalliferous Zn EDTA/AR*.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $\text{Met Zn HAc/AR (\%)} = 1,80 + 1,127 \text{ Met Zn EDTA/AR (\%)}$

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση ($r > 0,8$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του ανταλλάξιμου κλάσματος και της εκχυλισιμότητας του δυνητικά φυτοδιαθέσιμου κλάσματος του Zn στα μεταλλοφόρα εδάφη.

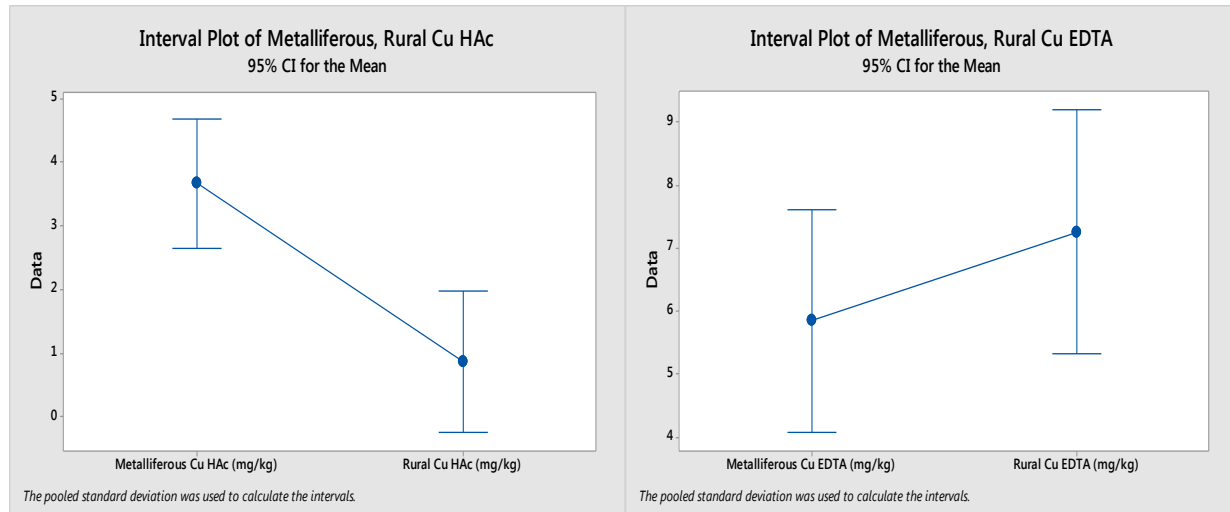


Σχήμα 4.29 – Διάγραμμα Διασποράς Metalliferous Zn HAc/AR – Metalliferous Zn HNO₃/AR.

Εξίσωση Παλινδρόμησης: $\text{Met Zn HAc/AR (\%)} = 2,03 + 0,3674 \text{ Met Zn HNO}_3/\text{AR (\%)}$

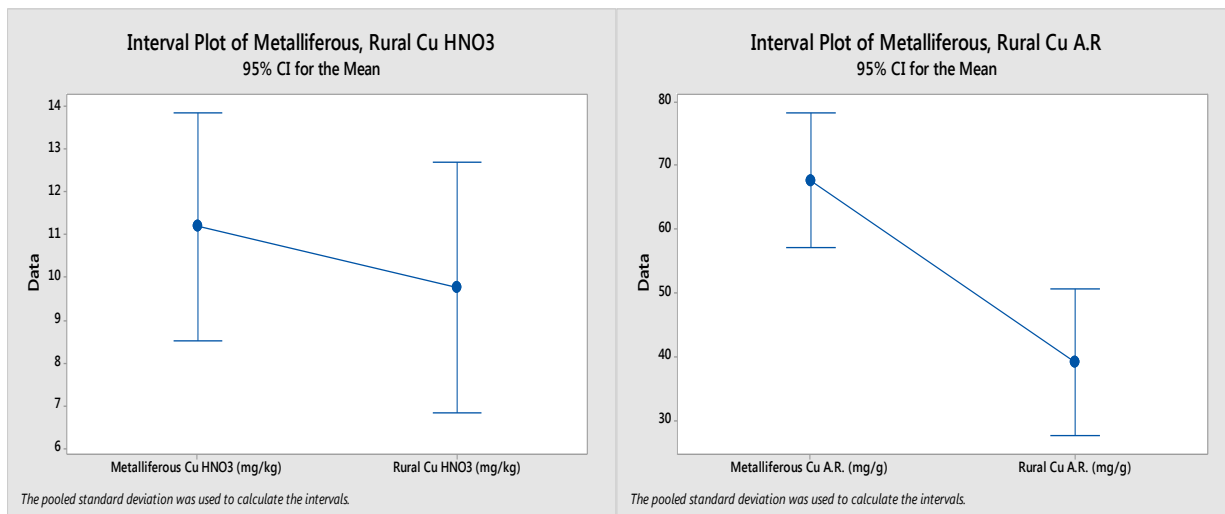
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα υπάρχει συσχέτιση ($r>0,6$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του ανταλλάξιμου κλάσματος και της εκχυλισιμότητας του χημικά ενεργού κλάσματος του Zn στα μεταλλοφόρα εδάφη.

4.5 Ανάλυση Διασποράς



Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	1	107,2	107,232	13,87	0,000
Error	53	409,7	7,729		
Total	54	516,9			

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	1	27,22	27,22	1,17	0,285
Error	53	1234,47	23,29		
Total	54	1261,69			



Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	1	27,52	27,52	0,51	0,477
Error	53	2840,10	53,59		
Total	54	2867,62			

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	1	10460	10460,1	17,09	0,000
Error	53	32439	612,0		
Total	54	42899			

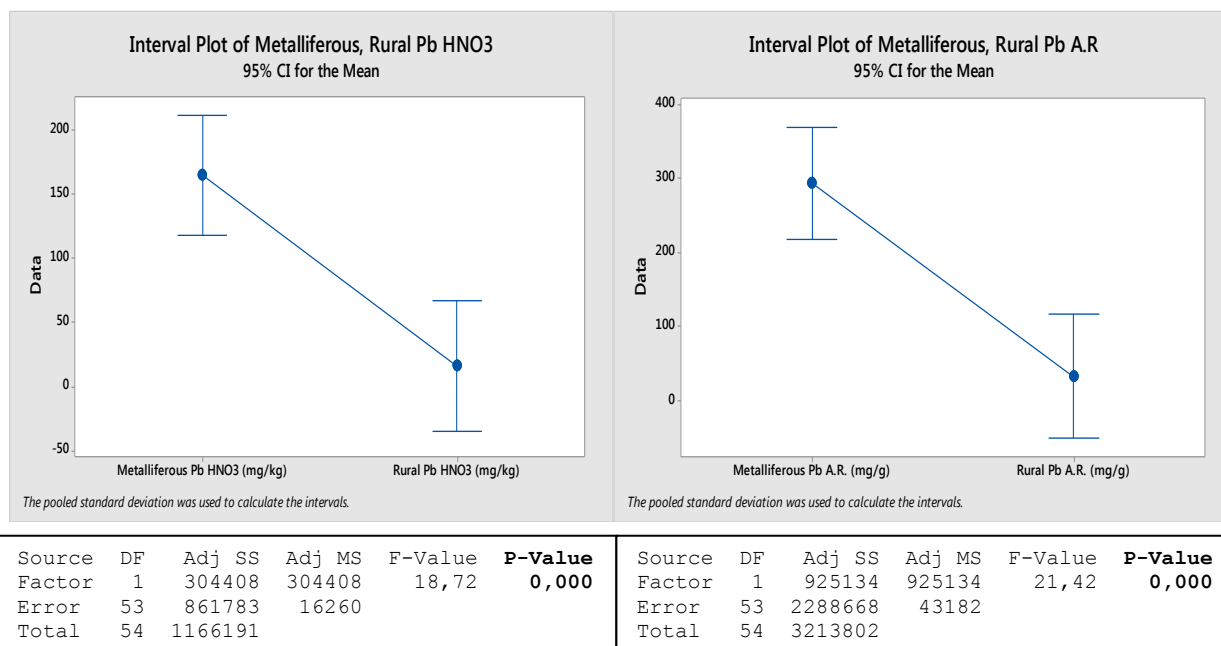
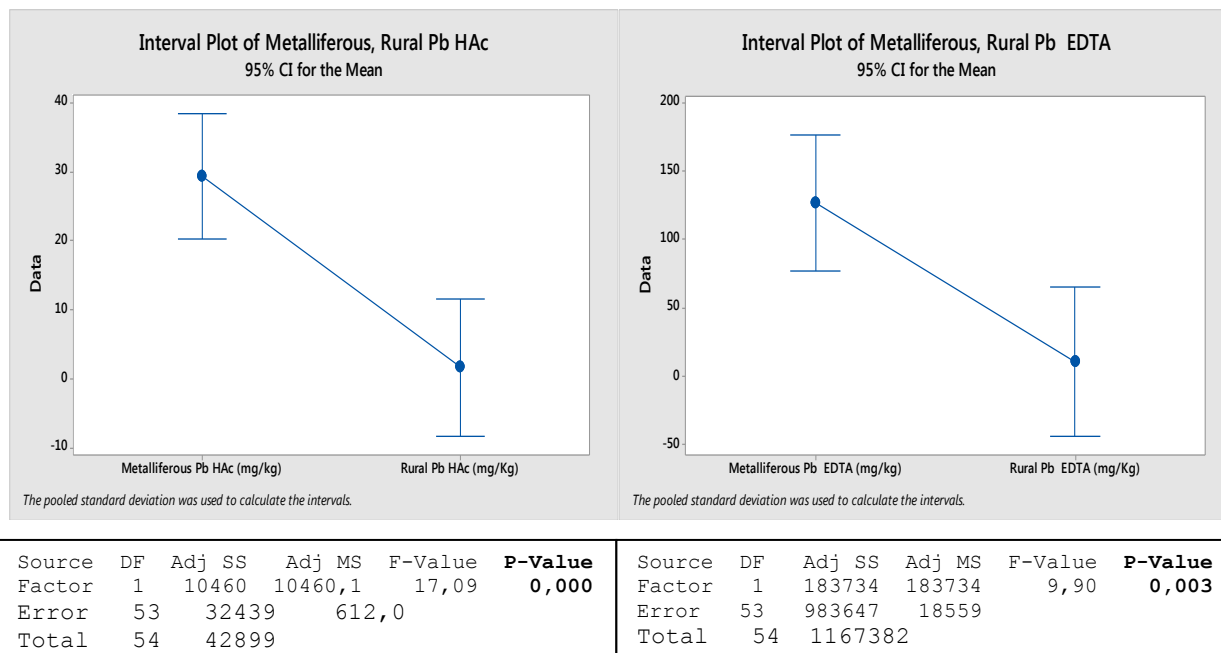
Σχήμα 4.30 – Ανάλυση διασποράς Cu.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μηδενική, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **χαλκού** που βρίσκεται στο **ανταλλάξιμο** κλάσμα και συγκεκριμένα μείωση στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.

Στο **δυνητικά φυτοδιαθέσιμο** κλάσμα σύμφωνα με την τιμή p που είναι μεγαλύτερη από 0,05, δεν υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **χαλκού**.

Στο **χημικά ενεργό** κλάσμα σύμφωνα με την τιμή p που είναι μεγαλύτερη από 0,05, δεν υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **χαλκού**.

Τέλος στο **ψευδολικό** κλάσμα σύμφωνα με την τιμή p που είναι μηδενική, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **χαλκού** και συγκεκριμένα μείωση στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.



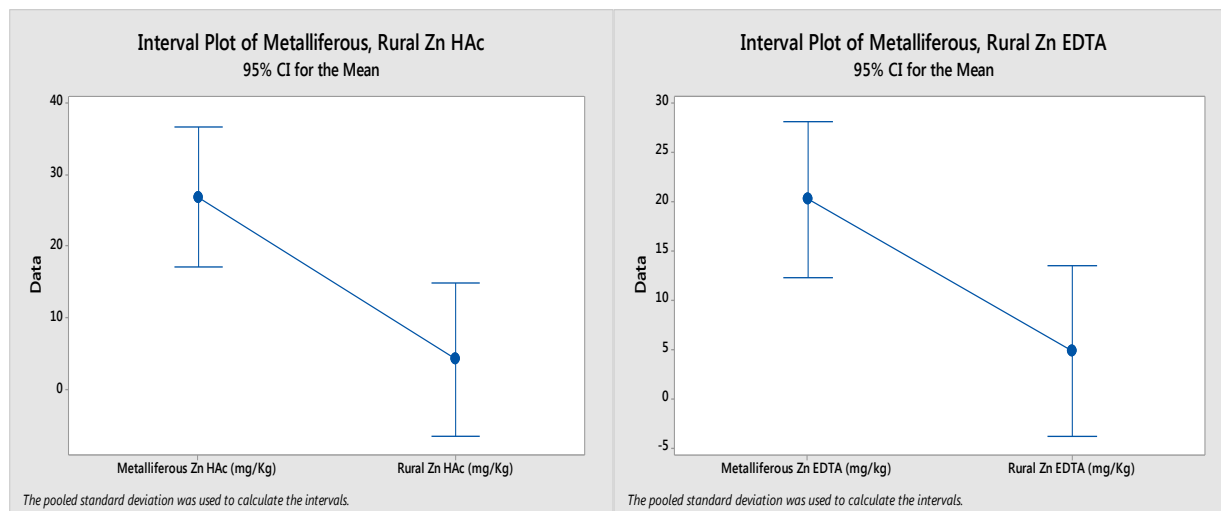
Σχήμα 4.31 – Ανάλυση διασποράς Pb.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μηδενική, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **μολύβδου** που βρίσκεται στο **ανταλλάξιμο** κλάσμα και συγκεκριμένα μείωση στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.

Στο **δυσμετάλλωτο φυτοδιαθέσιμο** κλάσμα σύμφωνα με την τιμή p που είναι μικρότερη από 0,05, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **μολύβδου** και συγκεκριμένα μείωση στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.

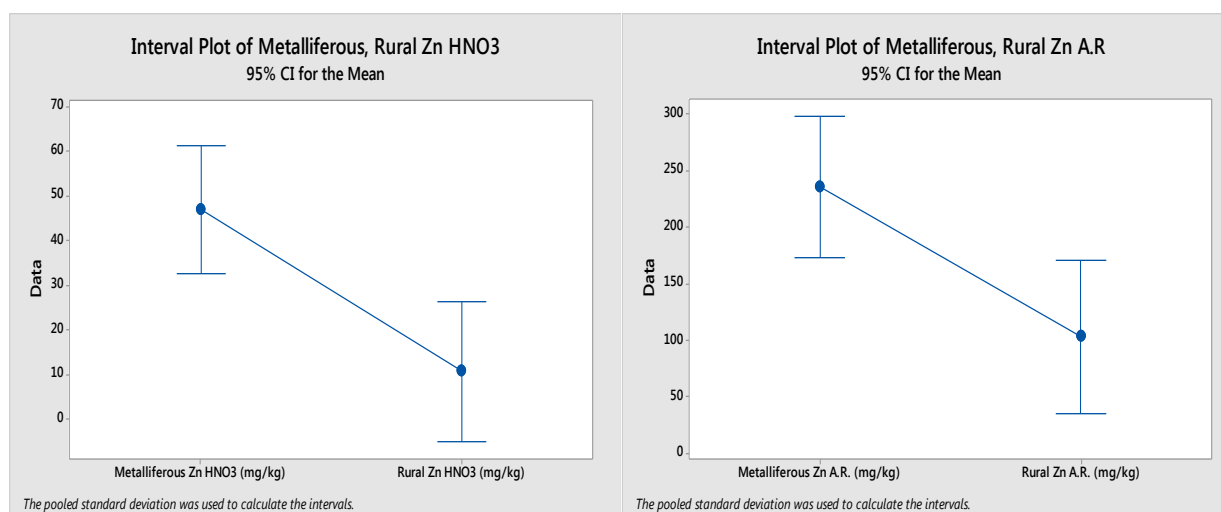
Στο **χημικά ενεργό** κλάσμα σύμφωνα με την τιμή p που είναι μηδενική, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **μολύβδου** και συγκεκριμένα μείωση στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.

Τέλος στο **ψευδολικό** κλάσμα σύμφωνα με την τιμή p που είναι μηδενική, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **μολύβδου** και συγκεκριμένα μείωση στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.



Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	1	6995	6995,5	9,81	0,003
Error	53	37806	713,3		
Total	54	44801			

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	1	3224	3224,0	6,97	0,011
Error	53	24527	462,8		
Total	54	27751			



Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	1	17909	17909	11,65	0,001
Error	53	81500	1538		
Total	54	99409			

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	1	240518	240518	8,34	0,006
Error	53	1528214	28834		
Total	54	1768733			

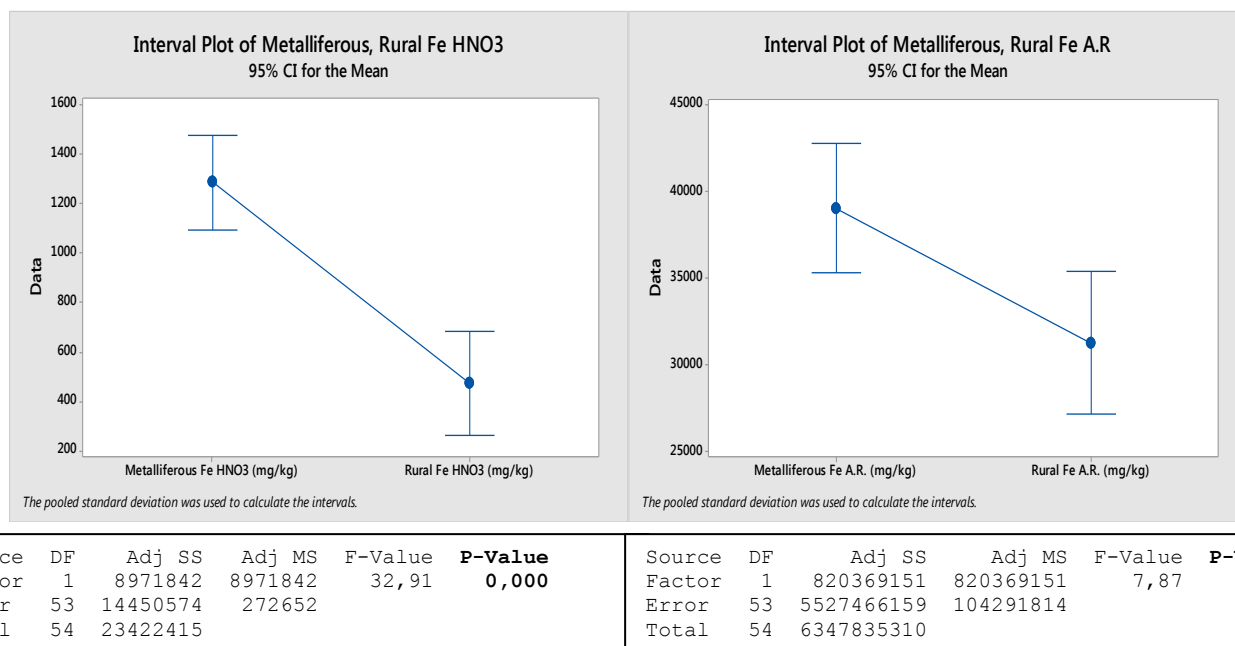
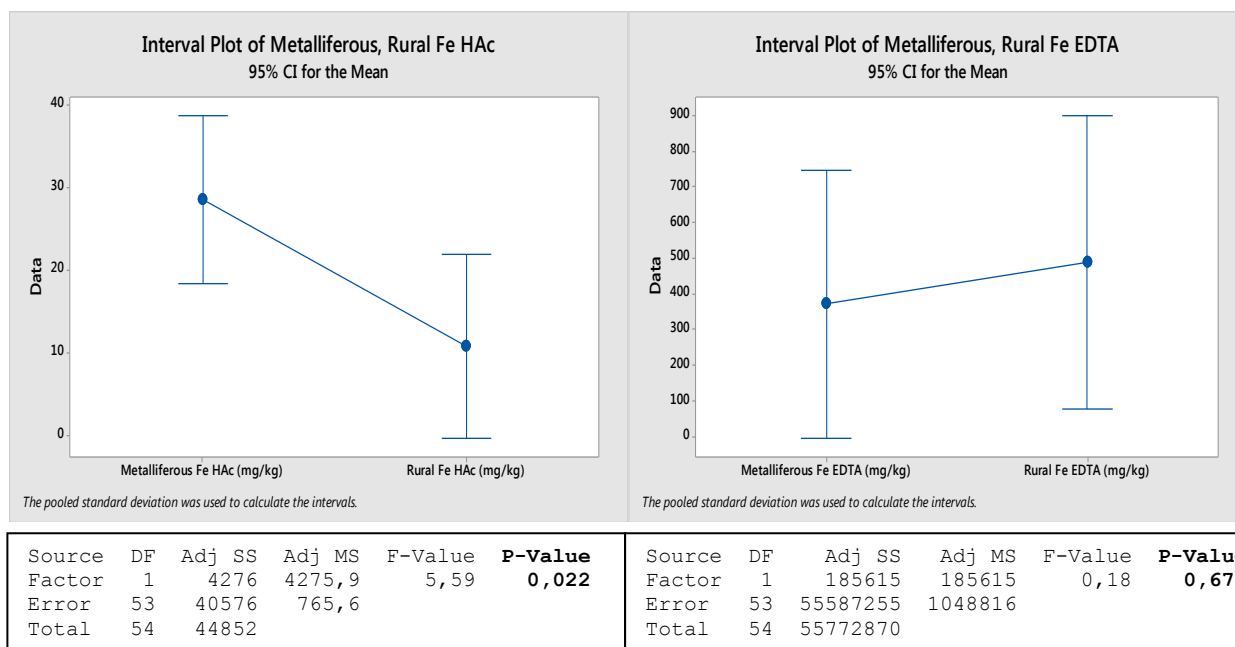
Σχήμα 4.32 – Ανάλυση διασποράς Zn.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μικρότερη από 0,05, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **ψευδαργύρου** που βρίσκεται στο **ανταλλάξιμο** κλάσμα και συγκεκριμένα μείωση στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.

Στο **δυσμετάξιμο φυτοδιαθέσιμο** κλάσμα σύμφωνα με την τιμή p που είναι μικρότερη από 0,05, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **ψευδαργύρου** και συγκεκριμένα μείωση στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.

Στο **χημικά ενεργό** κλάσμα σύμφωνα με την τιμή p που είναι μικρότερη από 0,05, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **ψευδαργύρου** και συγκεκριμένα μείωση στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.

Τέλος στο **ψευδολικό** κλάσμα σύμφωνα με την τιμή p που είναι μικρότερη από 0,05, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **ψευδαργύρου** και συγκεκριμένα μείωση στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.



Σχήμα 4.33 – Ανάλυση διασποράς Fe.

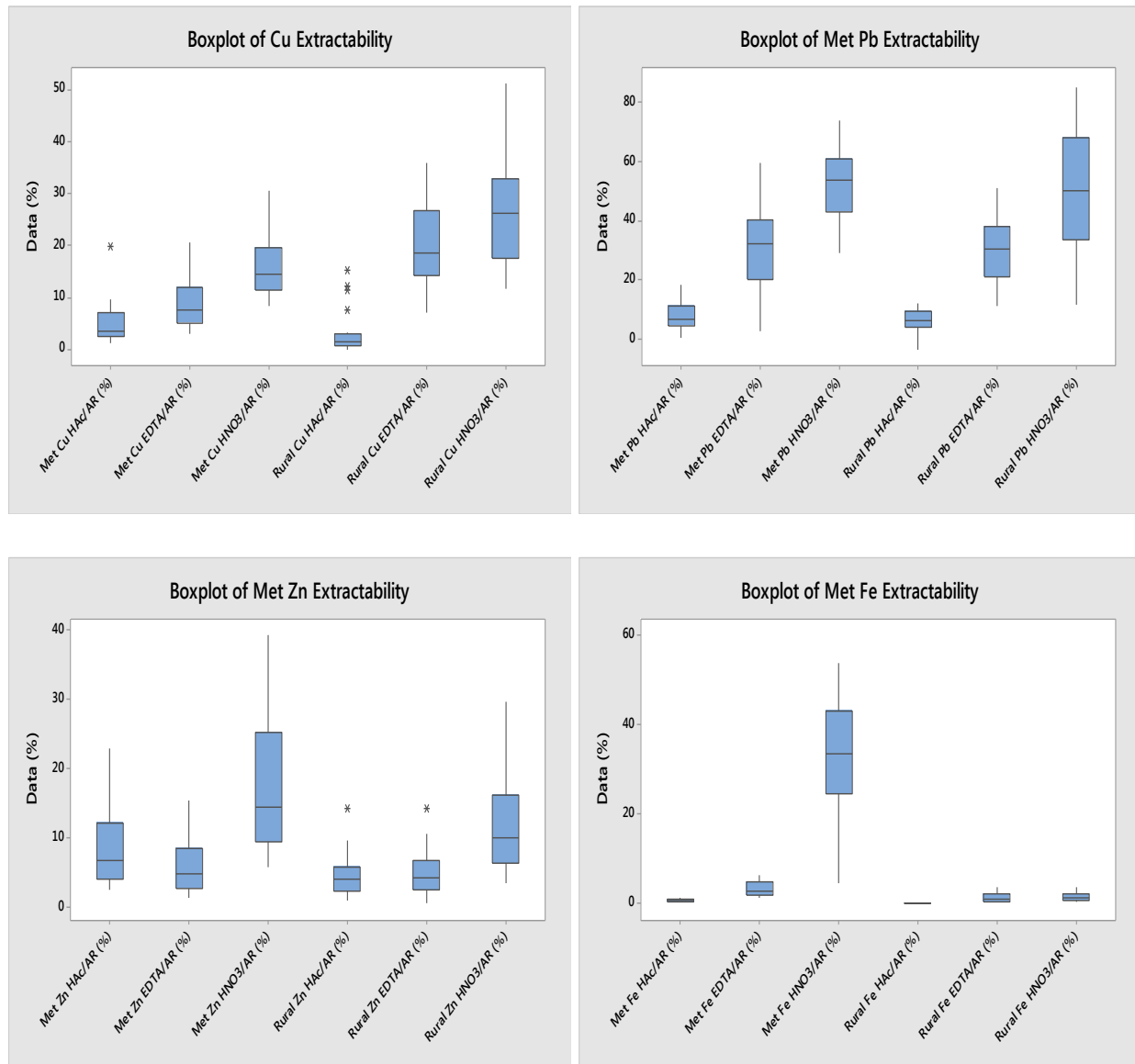
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα και από την τιμή p που είναι μικρότερη από 0,05, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **σιδήρου** που βρίσκεται στο **ανταλλάξιμο** κλάσμα και συγκεκριμένα μείωση στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.

Στο **δυνητικά φυτοδιαθέσιμο** κλάσμα σύμφωνα με την τιμή p που είναι μεγαλύτερη από 0,05, δεν υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **σιδήρου**.

Στο **χημικά ενεργό** κλάσμα σύμφωνα με την τιμή p που είναι μηδενική, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **σιδήρου** και συγκεκριμένα μείωση στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.

Τέλος στο **ψευδολικό** κλάσμα σύμφωνα με την τιμή p που είναι μικρότερη από 0,05, υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στη συγκέντρωση του **σιδήρου** και συγκεκριμένα μείωση στα αγροτικά εδάφη σε σχέση με τα μεταλλοφόρα.

4.6 Εκχυλισιμότητα



Σχήμα 4.34 – Εκχυλισιμότητες των 4 στοιχείων στις 2 κατηγορίες εδαφών.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα σε όλα τα στοιχεία υπάρχει αύξηση των συγκεντρώσεων όμοια με την αύξηση της ισχύος του εκχυλιστικού μέσου. Εξαιρεση αποτελεί ο Zn στον οποίο παρατηρείται αύξηση στο ανταλλάξιμο κλάσμα σε σχέση με το δυνητικά φυτοδιαθέσιμο στα μεταλλοφόρα εδάφη. Τέλος ο Fe εμφανίζεται σε σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο χημικά ενεργό κλάσμα στα μεταλλοφόρα εδάφη.

4.7 Συζήτηση των αποτελεσμάτων

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή η παρούσα εργασία είχε 3 στόχους:

- Τον προσδιορισμό των εκχυλίσμων συγκεντρώσεων των στοιχείων Cu, Pb, Fe και Zn στις 2 κατηγορίες εδαφών που επιτεύχθηκε με τη σύγκριση των διάμεσων τιμών και των μέσων τιμών των αποτελεσμάτων και εν συνεχεία των θηκογραμμάτων.
- Τον έλεγχο επίδρασης των φυσικοχημικών παραμέτρων στην κινητικότητα των βαρέων μετάλλων που έγινε με τη αποτίμηση των διαγραμμάτων διασποράς που δημιουργήθηκαν με τη χρήση των λογαριθμισμένων συγκεντρώσεων των αποτελεσμάτων.
- Τον προσδιορισμό της μορφής εμφάνισης των στοιχείων Cu, Pb, Fe και Zn που έγινε με ανάλυση διασποράς μεταξύ των 4 κλασμάτων εκχύλισης στις 2 κατηγορίες εδαφών.

Ο προσδιορισμός των εκχυλίσμων συγκεντρώσεων των στοιχείων στις 2 κατηγορίες εδαφών έδειξε ότι οι μέσες συγκεντρώσεις των στοιχείων Cu, Pb, Zn και Fe ήταν υψηλότερες στα μεταλλοφόρα εδάφη απ' ότι στα αγροτικά. Εξαίρεση αποτέλεσαν το δυνητικά φυτοδιαθέσιμο και το χημικά ενεργό κλάσμα του Cu (Σχ. 4.3, 4.4).

Συγκεκριμένα τα επίπεδα των συγκεντρώσεων σε σχέση με τα Ολλανδικά όρια στα αγροτικά εδάφη ήταν χαμηλότερα με εξαίρεση το ψευδο-ολικό κλάσμα του Cu. Στα μεταλλοφόρα εδάφη τα επίπεδα των συγκεντρώσεων ήταν χαμηλότερα από τα Ολλανδικά όρια με εξαίρεση το ψευδοολικό κλάσμα του Cu, το ανταλλάξιμο, το δυνητικά φυτοδιαθέσιμο και το ψευδοολικό κλάσμα του Pb και μερικώς σε δείγματα από το ψευδοολικό κλάσμα του Zn.

Το αποτέλεσμα αυτό φανερώνει ότι στις περιοχές εμφάνισης θειούχου μεταλλεύματος οι διεργασίες της χημικής αποσάθρωσης έχουν επιδράσει στο έδαφος σε τέτοιο βαθμό ώστε τα μέταλλα να έχουν ανακατανεμηθεί σε ευκόλως εκχυλιζόμενες φάσεις από τις οποίες παραλαμβάνονται με χρήση των συγκεκριμένων χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία. Σε αντίθεση, τα εδάφη της Αττικής και της Καρδίτσας, όπου απουσιάζει η πρωτογενής πηγή του μεταλλοφόρου υποβάθρου, οι αντίστοιχες εκχυλίσσιμες συγκεντρώσεις είναι χαμηλές για τα περισσότερα στοιχεία που

εξετάστηκαν. Παρατηρήθηκε ωστόσο στην περίπτωση του Cu αρκετά υψηλή εκχυλισιμότητα για δύο από τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν υποδεικνύοντας την παρουσία χημικών ενώσεων ικανών να αποδίδουν με σχετική ευκολία το στοιχείο αυτό στο περιβάλλον. Περαιτέρω έρευνα με χρήση προηγμένων τεχνικών προσδιορισμού ορυκτολογικών φάσεων του εδάφους είναι απαραίτητη για τον εντοπισμό των φάσεων αυτών και τη διάκριση της φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσής τους.

Όσον αφορά την επίδραση των φυσικοχημικών παραμέτρων στην κινητικότητα των χημικών στοιχείων που αναλύθηκαν δεν υπήρξε συσχέτιση παρά μόνο στις περιπτώσεις των ανθρακικών ιόντων και του ολικού οργανικού άνθρακα με την εκχυλισιμότητα του ανταλλάξιμου κλάσματος του Cu, της μαγνητικής επιδεκτικότητας με το ψευδο-ολικό κλάσμα του Pb και των ανθρακικών ιόντων με το ψευδο-ολικό κλάσμα του Fe στα αγροτικά εδάφη.

Πιο συγκεκριμένα όπως φαίνεται στο σχήμα 4.15 υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση ($r > 0,8$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του ανταλλάξιμου κλάσματος του Cu και των ανθρακικών ιόντων στα αγροτικά εδάφη. Στο σχήμα 4.18 φαίνεται ότι υπάρχει συσχέτιση ($r \approx 0,6$) μεταξύ του ψευδο-ολικού κλάσματος του Pb και της μαγνητικής επιδεκτικότητας στα αγροτικά εδάφη. Τέλος στο σχήμα 4.22 φαίνεται ότι υπάρχει αρνητική συσχέτιση ($r < -0,6$) μεταξύ της εκχυλισιμότητας του ψευδο-ολικού κλάσματος του Fe και των ανθρακικών ιόντων στα αγροτικά εδάφη.

Ο ρόλος του pH του εδαφικού διαλύματος στη ρύθμιση της κινητικότητας των χημικών στοιχείων είναι σημαντικός. Γενικά συνθήκες όξινου pH ευνοούν τη διατήρηση των ιόντων σε διάλυση ενώ τιμές ουδέτερου και αλκαλικού pH ευνοούν την καθίζηση αυτών σε στερεές φάσεις. Σε περιοχές εξόρυξης θειούχων μεταλλευμάτων, η οξείδωση θειούχων ορυκτών και κυρίως του σιδηροπυρίτη οδηγεί συχνά στην εμφάνιση όξινης απορροής με επακόλουθη ελάττωση του pH οπότε και δημιουργία ευνοϊκών συνθηκών για την απελευθέρωση μεταλλικών στοιχείων στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Ωστόσο στην παρούσα εργασία δεν φάνηκε να υπάρχει σημαντική επιρροή αυτού του παράγοντα στην κινητικότητα των χημικών στοιχείων που αναλύθηκαν, πιθανά λόγω της δράσης φυσικών εξουδετερωτικών διεργασιών στο έδαφος μέσω της ασύμπτωτης υδρόλυσης των ορυκτών της κύριας μάζας του

εδάφους. Σημειώνεται ότι η ορυκτολογική μελέτη των συγκεκριμένων εδαφικών δειγμάτων σε προηγούμενη έρευνα (Κελεπερτζής, 2013) είχε εντοπίσει την άφθονη παρουσία δευτερογενών αργιλοπυριτικών ορυκτών ο σχηματισμός των οποίων υποδεικνύει την συμβολή της αποσάθρωσης των πρωτογενών πυριτικών ορυκτών στην εξουδετέρωση της οξύτητας του εδαφικού διαλύματος. Τα ανθρακικά ιόντα παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στην κινητικότητα των χημικών στοιχείων στο έδαφος καθώς αυξάνουν το εδαφικό pH. Στην παρούσα εργασία υπήρξε μια μικρή επίδραση στο ανταλλάξιμο κλάσμα του Cu και στο ψευδολικό κλάσμα του Fe στα αγροτικά εδάφη. **Αξίζει να σημειωθεί ότι ο λόγος που το pH ήταν μικρότερο από 7 στα μεταλλοφόρα εδάφη παρουσία ανθρακικών ιόντων δηλώνει πιθανότατα την ύπαρξη ανθρακικού μαγνησίου.**

Ως προς τον έλεγχο της κινητικότητας των χημικών στοιχείων από το περιεχόμενο της οργανικής ύλης στο έδαφος, η γενική παρατήρηση από τη μελέτη βιβλιογραφικών δεδομένων είναι ότι ο ρόλος της ποικίλει οδηγώντας είτε σε αυξημένη κινητικότητα μέσω παγίδευσης των στοιχείων σε οργανικά κολλοειδή σωματίδια που κυκλοφορούν στο εδαφικό διάλυμα, είτε σε ελάττωση της κινητικότητας των στοιχείων μέσω διεργασιών προσρόφησης και σχηματισμού σταθερών οργανομεταλλικών ενώσεων. Η οργανική ύλη μπορεί επίσης να δράσει ως αναγωγικός παράγοντας με αποτέλεσμα τη μεταβολή του σθένους των στοιχείων και τελικά την αλλαγή των χημικών τους ιδιοτήτων (Rose et al., 1979). Στην εργασία αυτή υπήρξε μία επίδραση του ολικού οργανικού άνθρακα στη συγκέντρωση του ανταλλάξιμου κλάσματος του Cu στα αγροτικά εδάφη.

Τέλος ως προς τον προσδιορισμό της μορφής εμφάνισης των στοιχείων Cu, Pb, Fe και Zn σε όλα τα στοιχεία παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης ανάλογη με την ισχύ του εκχυλιστικού μέσου με εξαίρεση τον Zn στα μεταλλοφόρα εδάφη ο οποίος εμφανίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο ανταλλάξιμο κλάσμα σε σχέση με το δυνητικά φυτοδιαθέσιμο.

5. Συμπεράσματα – Προτάσεις

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας εξαγονται τα εξής συμπεράσματα:

- Οι μέσες ψευδο-ολικές συγκεντρώσεις των στοιχείων Cu, Pb, Zn και Fe είναι υψηλότερες στα μεταλλοφόρα εδάφη απ' ότι στα αγροτικά, επιβεβαιώνοντας την αρχική υπόθεση της κυρίαρχης επίδρασης του γεωλογικού υποβάθρου στη διαμόρφωση της γεωχημείας του εδάφους.
- Δεν υπάρχει σημαντική επίδραση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων στην εκχυλισιμότητα των χημικών στοιχείων που αναλύθηκαν παρά μόνο στις περιπτώσεις των ανθρακικών ιόντων και του ολικού οργανικού άνθρακα με την εκχυλισιμότητα του ανταλλάξιμου κλάσματος του Cu, της μαγνητικής επιδεκτικότητας με το ψευδολικό κλάσμα του Pb και των ανθρακικών ιόντων με το ψευδολικό κλάσμα του Fe στα αγροτικά εδάφη.
- Υπάρχει σαφής επίδραση της κατηγορίας εδάφους στις συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που αναλύθηκαν, εκτός από το δυνητικά φυτοδιαθέσιμο και το χημικά ενεργό κλάσμα του Cu και το δυνητικά φυτοδιαθέσιμο κλάσμα του Fe. Άρα κατά κανόνα η εκχυλισιμότητα των υπό μελέτη βαρέων μετάλλων στο έδαφος εξαρτάται από το ψευδο-ολικό τους περιεχόμενο.
- Υπάρχει αύξηση της συγκέντρωσης των στοιχείων ανάλογη με την ισχύ του εκχυλιστικού μέσου με εξαίρεση τον Zn στα μεταλλοφόρα εδάφη, ο οποίος εμφανίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο ανταλλάξιμο κλάσμα σε σχέση με το δυνητικά φυτοδιαθέσιμο, γεγονός το οποίο δηλώνει αυξημένη περιβαλλοντική επικινδυνότητα.
- Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτή την εργασία, στη βάση της χρήσης κοινών πρωτοκόλλων δειγματοληψίας και χημικής ανάλυσης, επιτρέπουν τη σύγκριση με τα αποτελέσματα αντίστοιχης έρευνας που αφορά αστικά εδάφη της Αθήνας (Kelepertzis and Argyraki, 2015) καθώς επίσης και με τα αποτελέσματα αντίστοιχης έρευνας εδαφών που προέρχονται από τις μεταλλευτικές περιοχές του Λαυρίου και του Στρατωνίου, καθώς και καλλιεργημένων εκτάσεων του Άργους (Τριγώνη, 2017). Έτσι θα υπάρξει μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων σε

εδάφη της χώρας μας τα οποία διαφοροποιούνται ως προς το βαθμό της ανθρωπογενούς επιβάρυνσής τους στα υπό μελέτη χημικά στοιχεία. Μελλοντικά θα μπορούσαν επίσης να γίνουν αναλύσεις και άλλων δυνητικά τοξικών στοιχείων όπως As, Co, Cr, Ni, Sb και με περισσότερες εκχυλίσσεις (BET, ολική διαλυτοποίηση κλπ) αλλά και ορυκτολογικές αναλύσεις (XRD, SEM). Τέλος θα μπορούσε να γίνει διερεύνηση άλλων φυσικοχημικών παραγόντων όπως I.A.K, κοκκομετρική ανάλυση.

Βιβλιογραφία

Adriano D.C. (2001) Trace elements in terrestrial environments – Biochemistry, Bioavailability and risks of metal. Springer – Verlag, New York, pp 867

Alloway B. Heavy metals in soils (2012) Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (third edition) p11, 367,395,465

Ander, E.L. et al. (2013) Methodology for the determination of normal background concentrations of contaminants in English soil. Science of the Total Environment, 454-455, 604-618.

Argyaki A., Kelepertzis E. (2014) Urban soil geochemistry in Athens, Greece: The importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements p. 369

Aspandiar M.F., RA Eggleton R.A. (2002) Weathering of chlorite: Reactions and products in microsystems controlled by the primary mineral, Clays and Clay Minerals.

Cairney T. (1995). The Re-use of Contaminated Land, a Handbook of Risk Assessment. West Essex, U.K.

Cohen D.R., Kelley D.L., Anand R. & Coker W.B. D.R. (2010) Geochemistry: Exploration, Environment Analysis, Vol. 10, pp. 3–16

De Vivo B., Belkin H.E., Lima A. (2008) Environmental Geochemistry Site Characterization, Data Analysis and Case Histories

Environmental Technology (1998). Σημειώσεις παραδόσεων: Waste Management and Contaminated Land Module. U.M.I.S.T., Manchester, U.K.

Gupta S.K., Vollmer M.K., Krebs R. (1996) The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. Sci Total Environ 178:11–20

Himmerkus F., Zachariadis P., Reischmann T., and Kostopoulos D. (2005) The mafic complexes of the Athos- Volvi- Zone – a suture zone between the Serbo- Macedonian Massif and the Rhodope Massif, *Geophysical Research Abstracts*, v.7, p. 10240.

Houba V. J .G., Lexmond T.M., van der Novozamsky I., Lee J.J., (1996) State of the art and future developments in soil analysis for the bioavailability assessment, *Sci Total Environment* 178, 21-28

Jarva, J. et al. (2010) TAPIR- Finnish national geochemical baseline database. *Science of the Total Environment*, 408(20), 4385-4395.

Jenny H. (1941) *Factors of soil formation: A system of quantitative pedology*, McGraw-Hill, New York 281 pp

Jenny H. (1958) Role of the plant factor in the pedogenic functions, *Ecology*, Wiley Online Library

Kabata Pendias A., *Trace elements in soils and plants* (fourth edition) (2011) p.

Kelepertzis E. (2014) Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. *Geoderma* 221–222:82–90

Kelepertzis E., Argyraki A. (2015) Geochemical associations for evaluating the availability of potentially harmful elements in urban soils: lessons learnt from Athens, Greece. *Appl Geochem* 59:63–73

Loring D., Rantala R. (1992) *Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter*, Elsevier

Papanikolaou D., Bassi E.K., Kranis H., Danamos G. (2004a) Paleogeographic evolution of the Athens Basin from Upper Miocene to present. *Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004, vol. XXXVI. Bulletin of the Geological Society of Greece*, p. 816–25.

Peijnenburg W.J.G.M., Zablotskaja M., Vijver M.G. (2007) Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. *Ecotoxicol Environ Saf* 67:163–179

Reimann, C., Filzmoser, P. and Garrett, R.G. (2005) Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment*, 346, 1-16.

Rodrigues, S.M., Henriques, B., Ferreira da Silva, E., Pereira, M.E., Duarte, A.C., Römkens, P.F.A.M., (2010). Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: part I - the role of key soil properties in the variation of contaminants reactivity. *Chemosphere* 81, 1549e1559.

Rodríguez Martín J.A., De Arana E., Ramos-Miras J.J., Gil C, Boluda R. (2015) Impact of 70 years urban growth associated with heavy metal pollution. *Environ Pollut* 196:156–163

Römkens P., Guo H.Y., Chu C.L., Liu T.S., Chiang C.F., Koopmans G. (2009) Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: chemical extraction and solid-solution partitioning. *J Soils Sediments* 9:216–228

Rose A.W., Hawkes H.E., Webb J.S. (1979) *Geochemistry in mineral exploration*, Academy Press, London

Sungur A., Soylak M., Yilmaz E., Yilmaz S., Ozcan H (2015) Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedures: the relationship between soil properties and heavy metal fractions. *Soil Sediment Contam* 24:1–15

Ure A.M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B., (1993) Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, *Int J, Environ. Anal. Chem.* 51. 135-151

Yassoglou N., Kosmas C., Asimakopoulos J., Kallianou C., (1987) Heavy Metal Contamination of Roadside Soils in the Greater Athens Area. *Environmental Pollution* 47, 293 - 304

Αργυράκη Α. (2007) Σημειώσεις του Μαθήματος Αναλυτική Γεωχημεία, Αθήνα 54-55

Γασπαράτος Δ., Καβασίλης Στ, Γιαννακοπούλου Φ. (2011) Ασκήσεις Γενικής Εδαφολογίας, Αθήνα

Μεγαδούκα Δ., (2012) Μεταπτυχιακή Διατριβή, Προσδιορισμός και στατιστική επεξεργασία βιοδιαθέσιμων βαρέων μετάλλων σε επιβαρυμένα εδάφη της περιοχής Βάρης - Κορωπίου. Σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχα άλλης περιοχής της Αττικής, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Μουστάκας Ν. (2009) Γένεση - Ταξινόμηση Εδαφών Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Αθήνα 1-4

Μουστάκας Ν. (2009) Γενική Εδαφολογία Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Αθήνα

Παπακωνσταντίνου Α., Βεράνης, Ν., και Πολυζώνης, Ε. (1996) Υδροχημική- Υδρογεωλογική Μελέτη Ολυμπιάδας- Στρατωνίου Ν. Χαλκιδικής, *Αδημοσίευτη Έκθεση* ΙΓΜΕ, Θεσσαλονίκη.

Πλακάκη Α. (2006) – Κινητικότητα Στοιχείων στο Έδαφος - Διπλωματική Εργασία ΠΜΣ – ΕΚΠΑ, Αθήνα

Τριγώνη Μ. (2017) – Επίπεδα και Κινητικότητα Μετάλλων σε Μεταλλευτικά και Αγροτικά Εδάφη της Ελλάδας, Διπλωματική Εργασία ΠΜΣ – ΕΚΠΑ, Αθήνα

Πίνακας Α1 – Ταξινόμηση εδαφών με βάση το pH που έχουν.

pH	Χαρακτηρισμός
< 4,5	Υπερβολικά όξινο
4,6-5,0	Πολύ ισχυρά όξινο
5,1-5,5	Ισχυρά όξινο
5,6-6,0	Μέτρια όξινο
6,1-6,5	Ελαφρά όξινο
6,6-7,3	Ουδέτερο
7,3-7,8	Ελαφρά αλκαλικό
7,9-8,4	Μέτρια αλκαλικό
8,5-9,0	Ισχυρά αλκαλικό
> 9,0	Πολύ ισχυρά αλκαλικό

Πίνακας Α2 – Ταξινόμηση εδαφών με βάση το ποσοστό οργανικού άνθρακα που περιέχουν (Diedrich Schroeder, 1984)

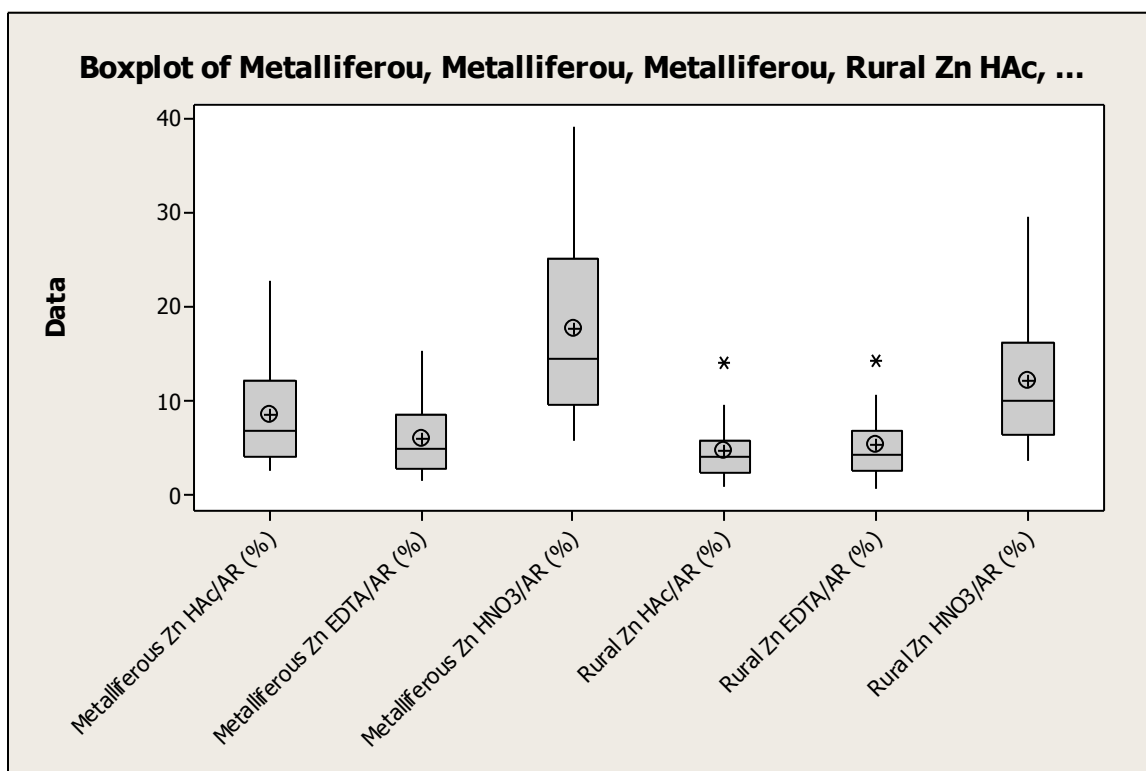
0,5 %	Low
0,5 – 1%	Medium Low
1 – 2 %	Medium
2 – 4 %	High
4 – 8 %	Rich
8 – 15 %	Muck
>15 %	Peat

Πίνακας Α3 – Ταξινόμηση εδαφών με βάση το ποσοστό CaCO_3 που περιέχουν. (Αγροτικό Ινστιτούτο Καλαμάτας)

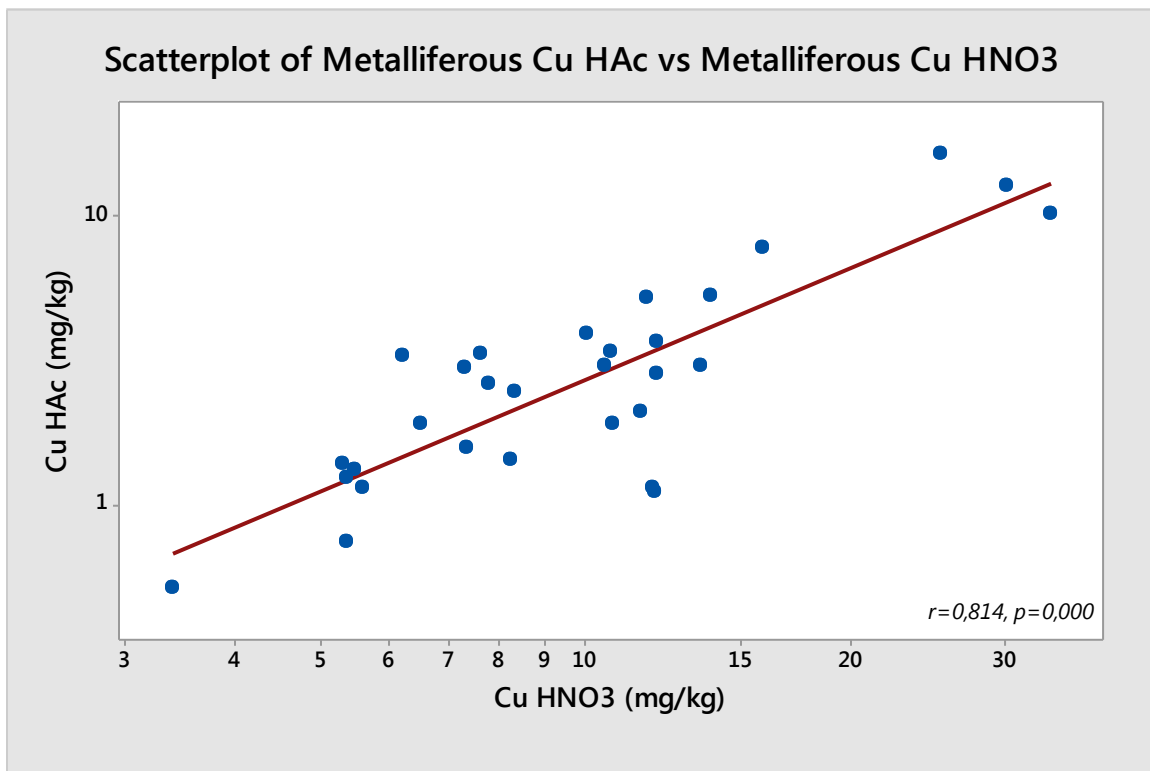
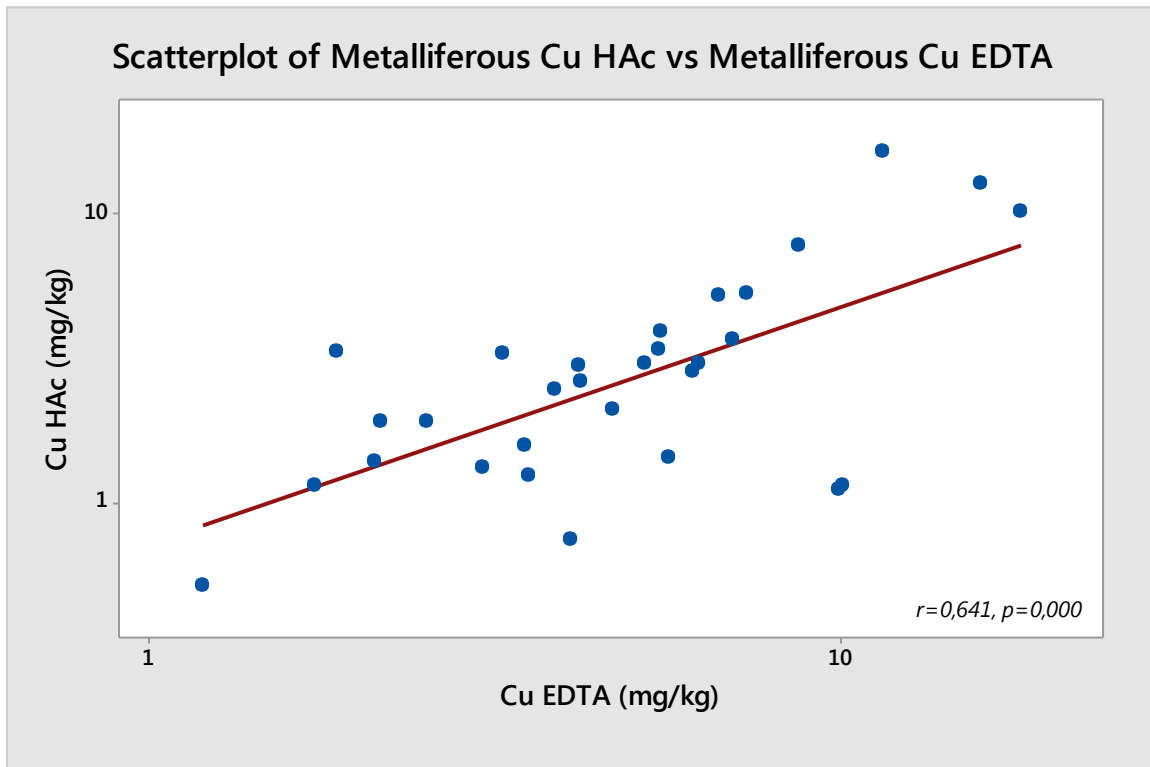
Περιεκτικότητα σε CaCO_3 (%)	Χαρακτηρισμός
<2,5	Πτωχό επίπεδο
2,5-9	Ικανοποιητικό
9,1-18	Μέσο
18,1-25	Υψηλό

Παράρτημα

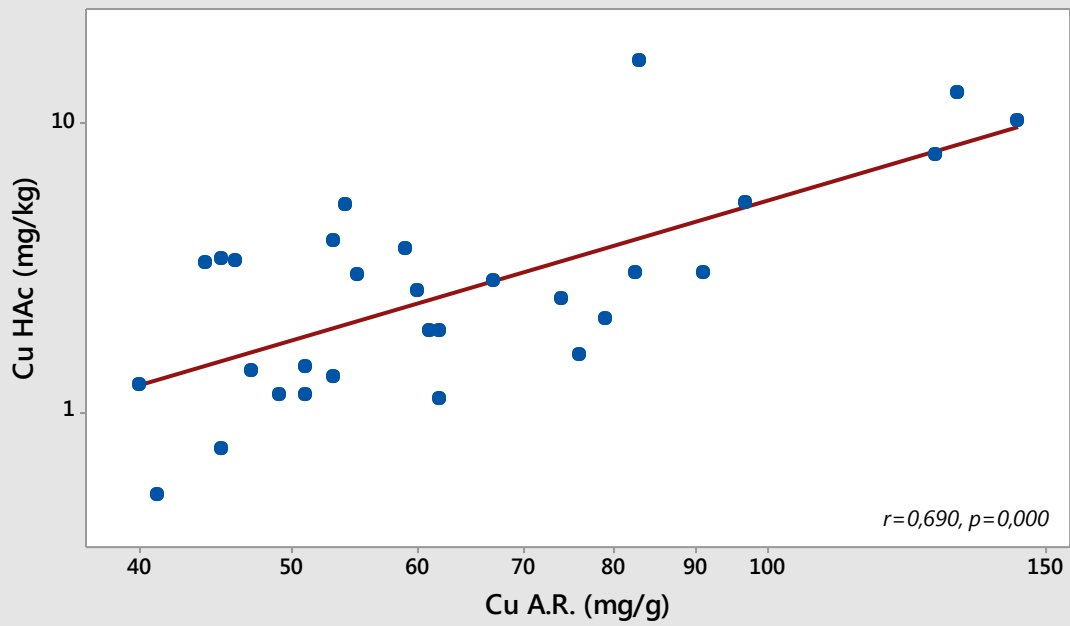
BOXPLOTS



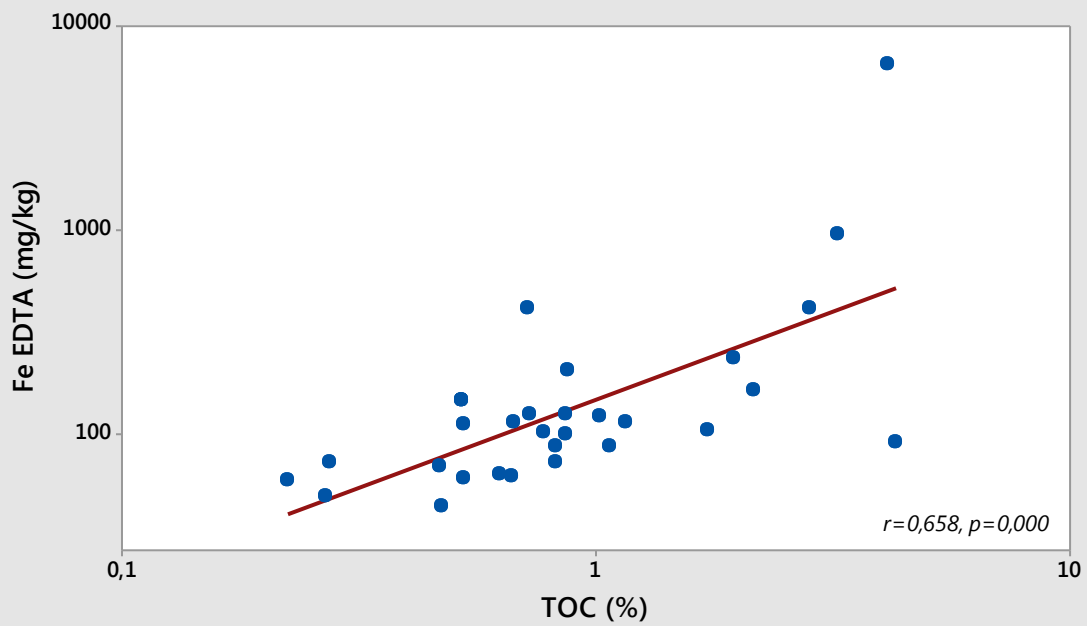
Διαγράμματα Διασποράς



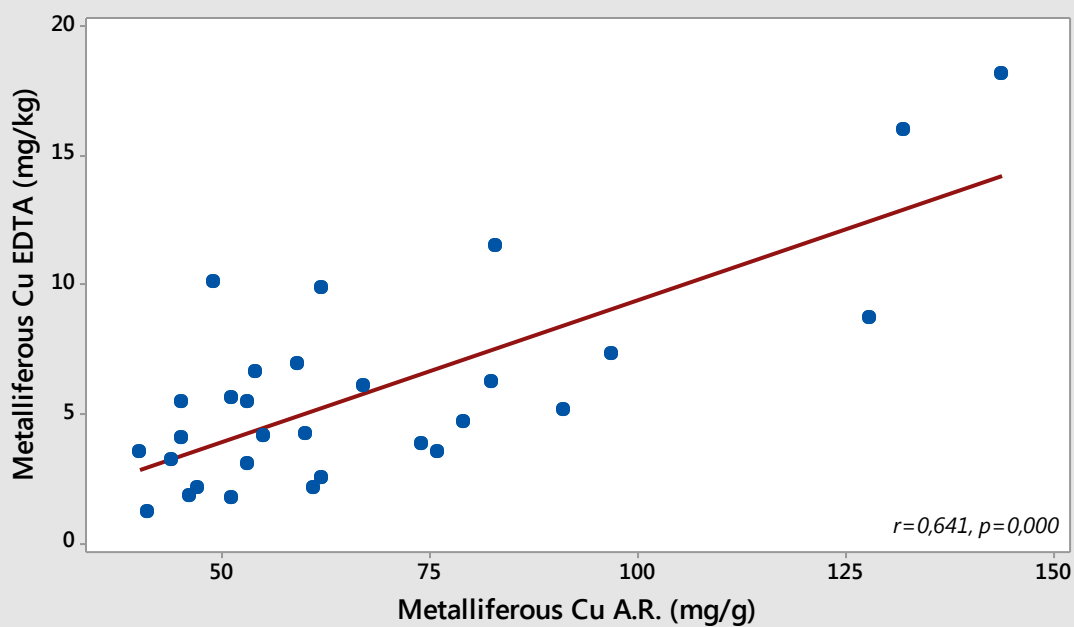
Scatterplot of Metalliferous Cu HAc vs Metalliferous Cu A.R.



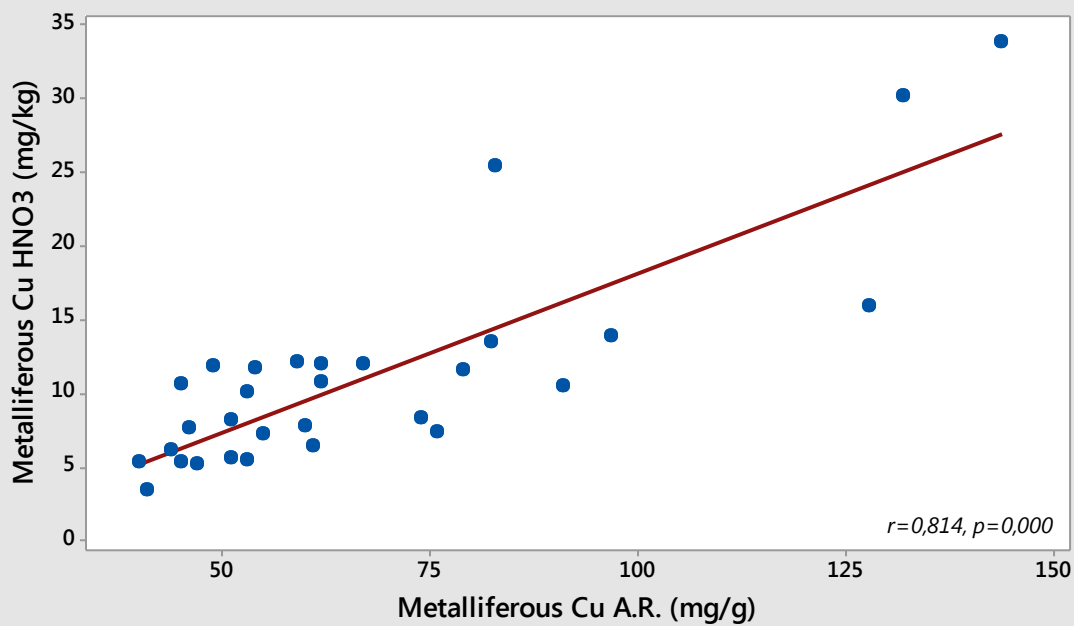
Scatterplot of Metalliferous Fe EDTA vs Metalliferous TOC



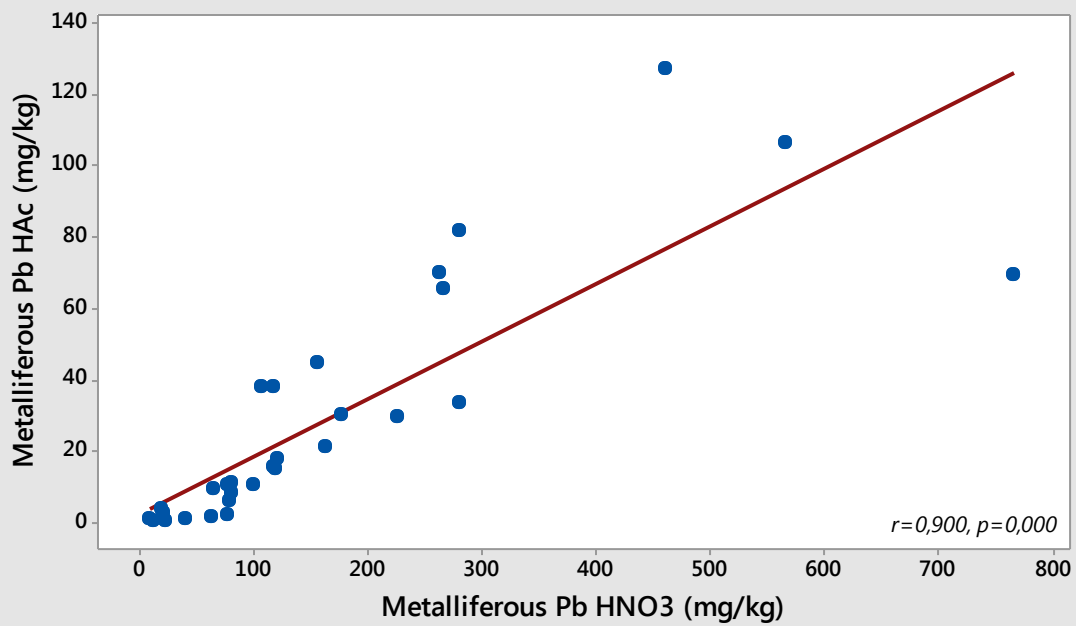
Scatterplot of Metalliferous Cu EDTA (m vs Metalliferous Cu A.R. (m



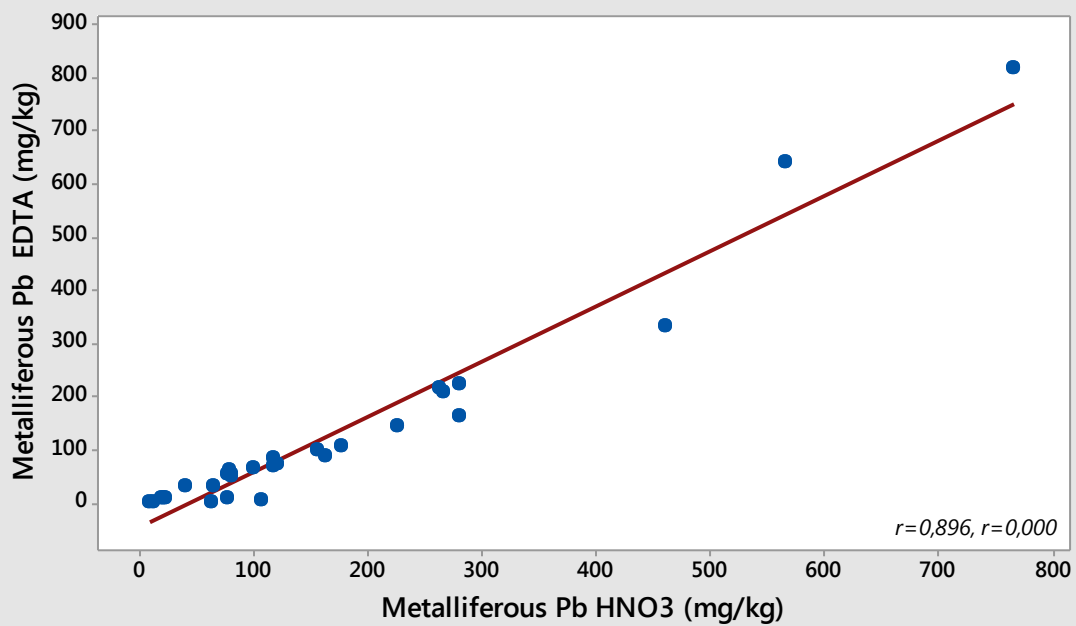
Scatterplot of Metalliferous Cu HNO3 (m vs Metalliferous Cu A.R. (m

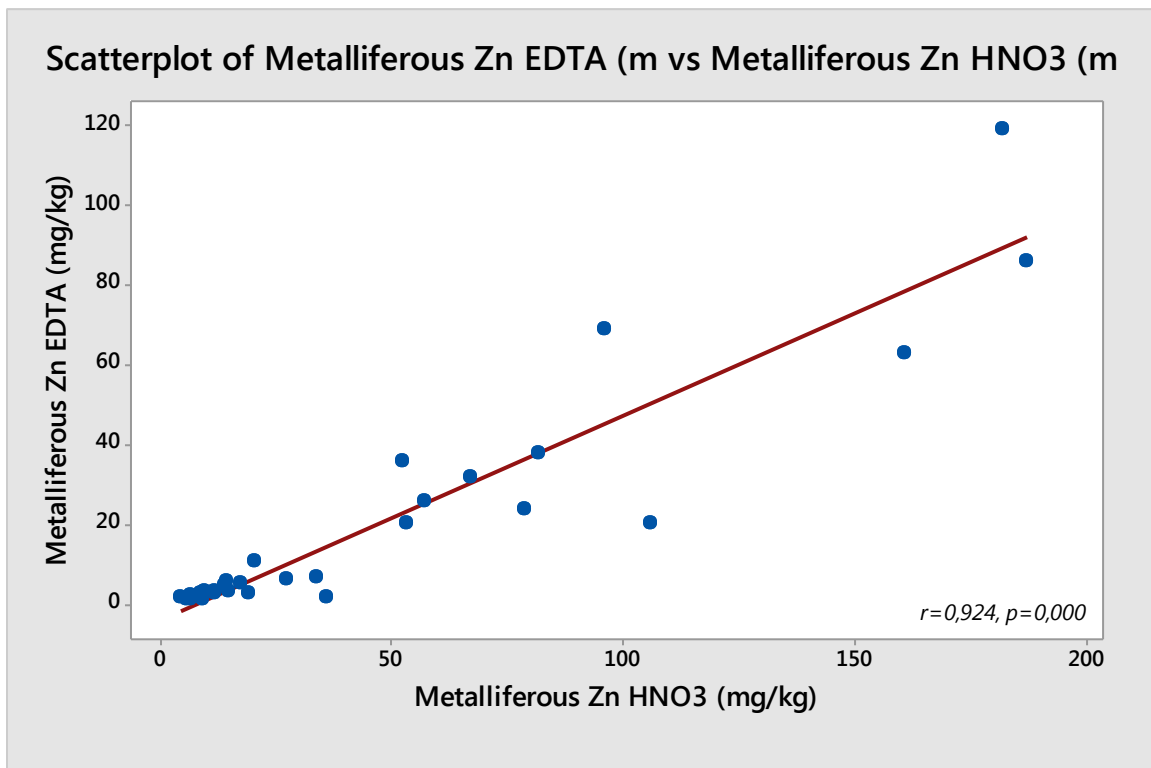
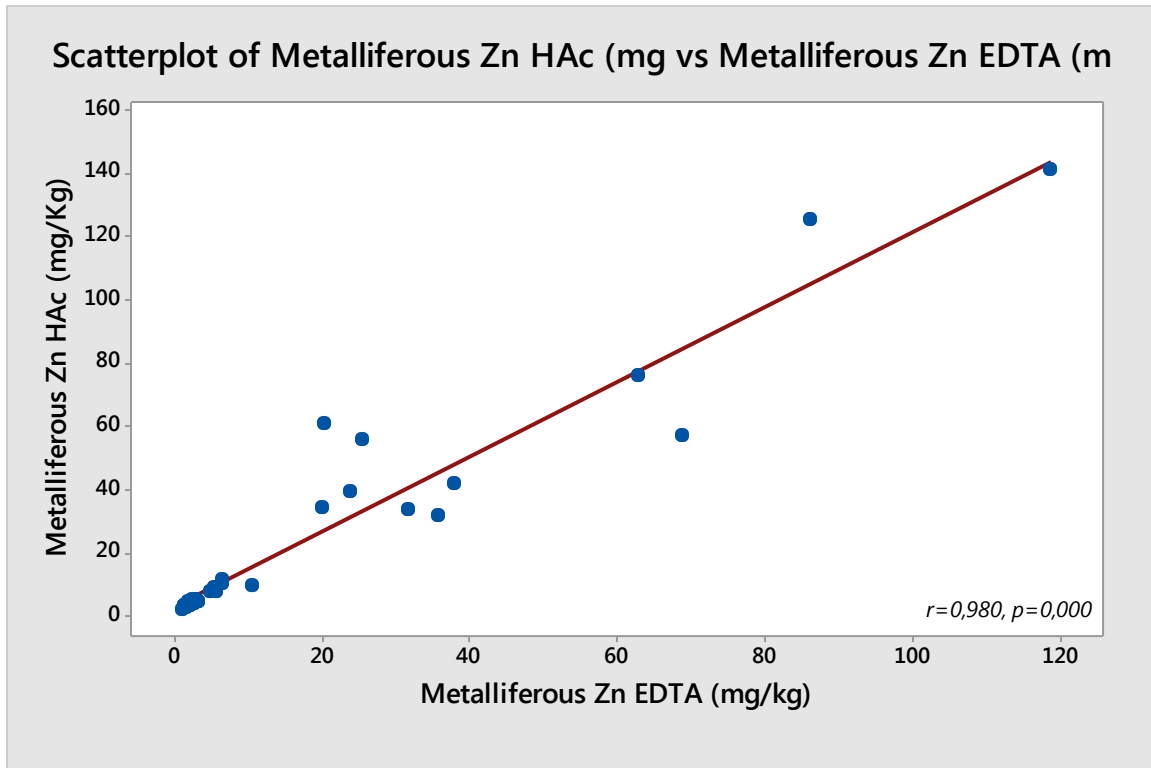


Scatterplot of Metalliferous Pb HAc (mg vs Metalliferous Pb HNO3 (m

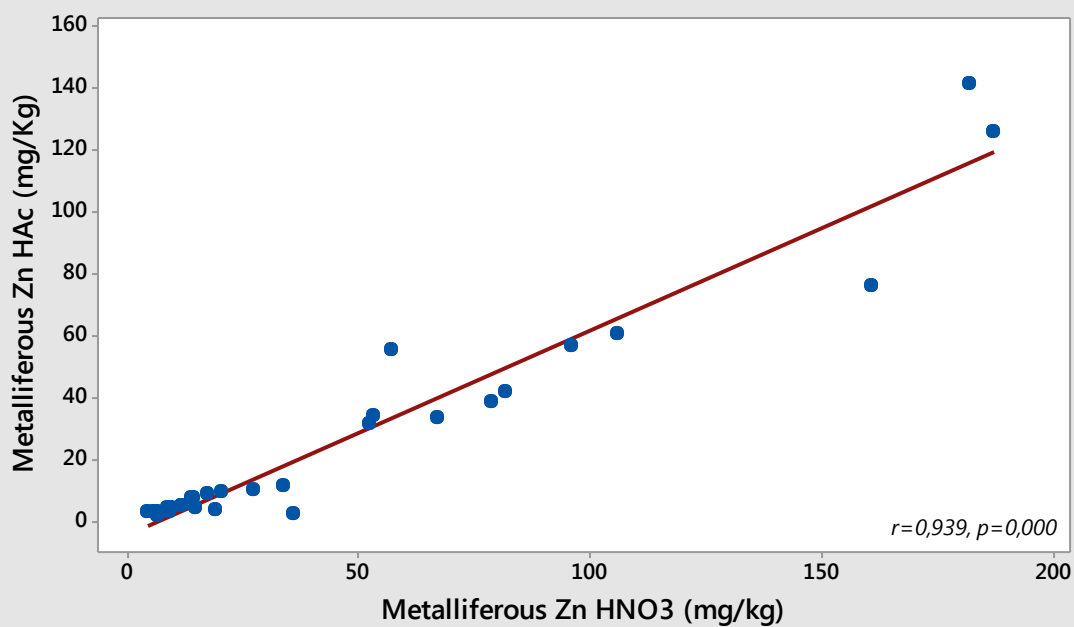


Scatterplot of Metalliferous Pb EDTA (vs Metalliferous Pb HNO3 (m

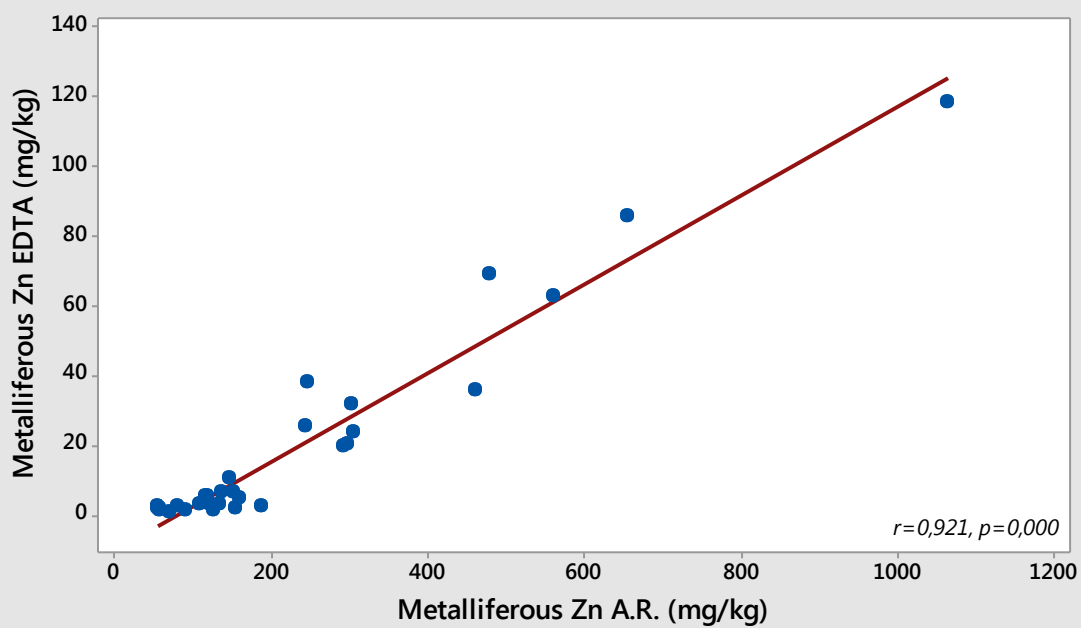


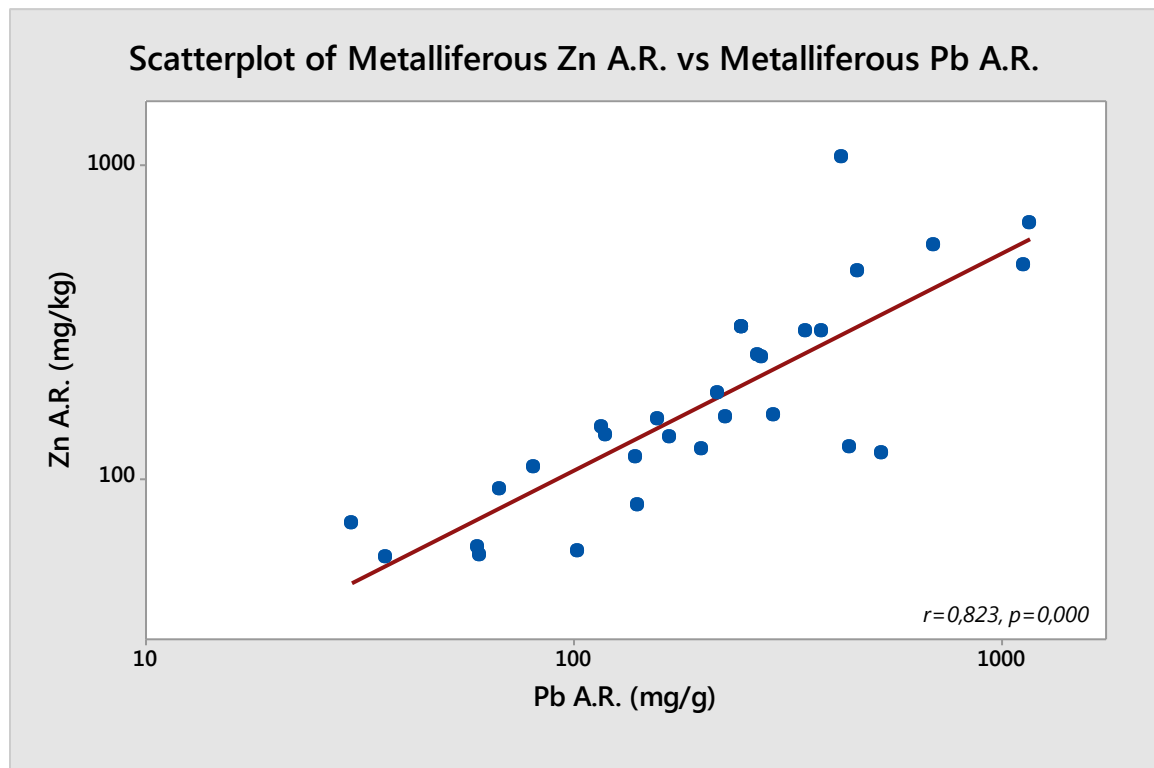
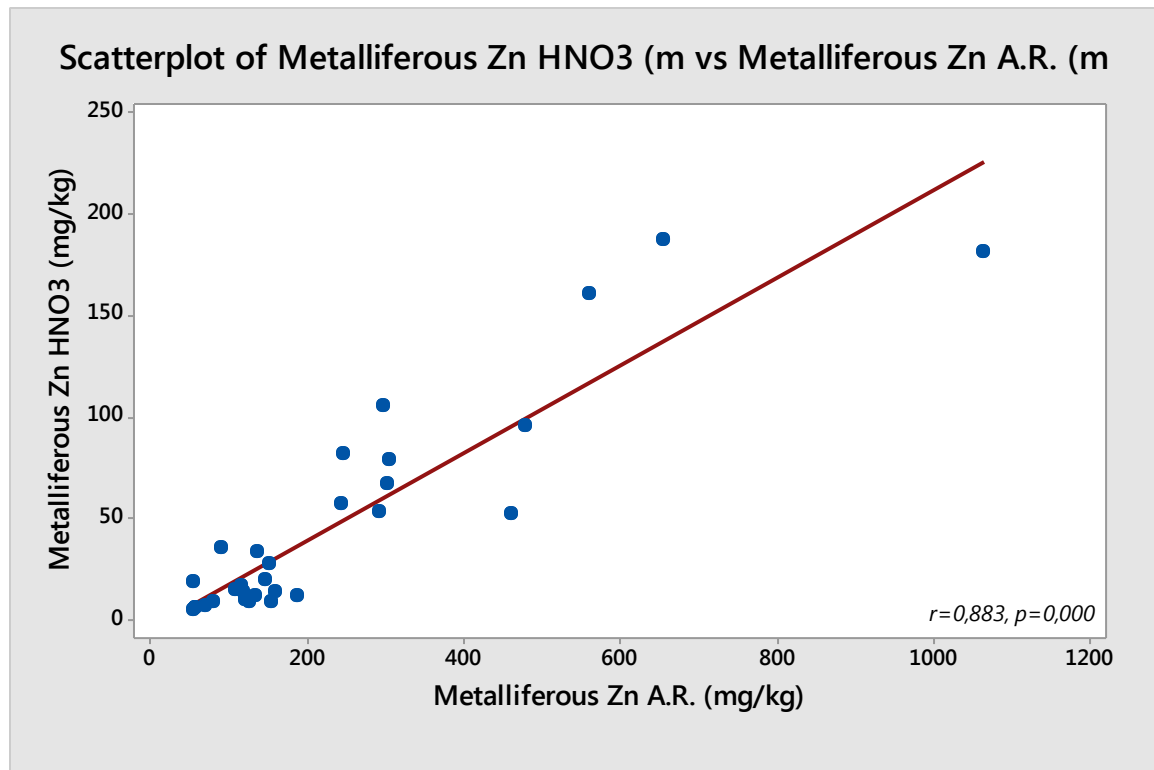


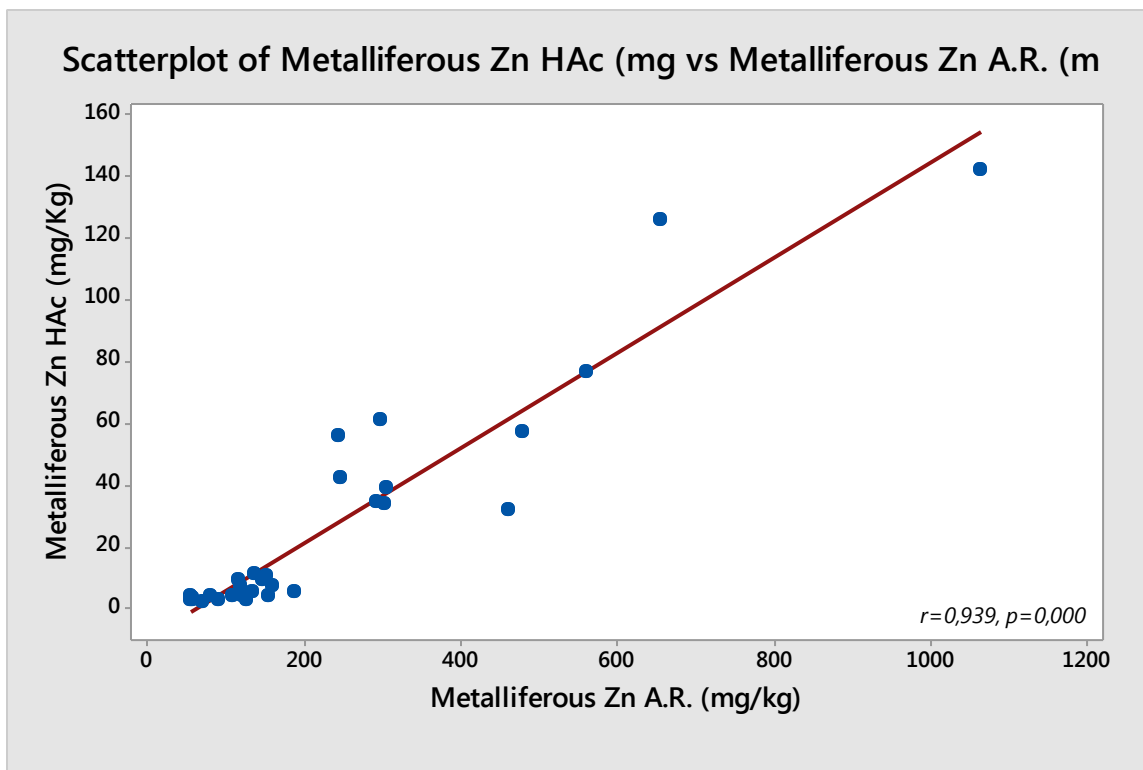
Scatterplot of Metalliferous Zn HAc (mg vs Metalliferous Zn HNO3 (m

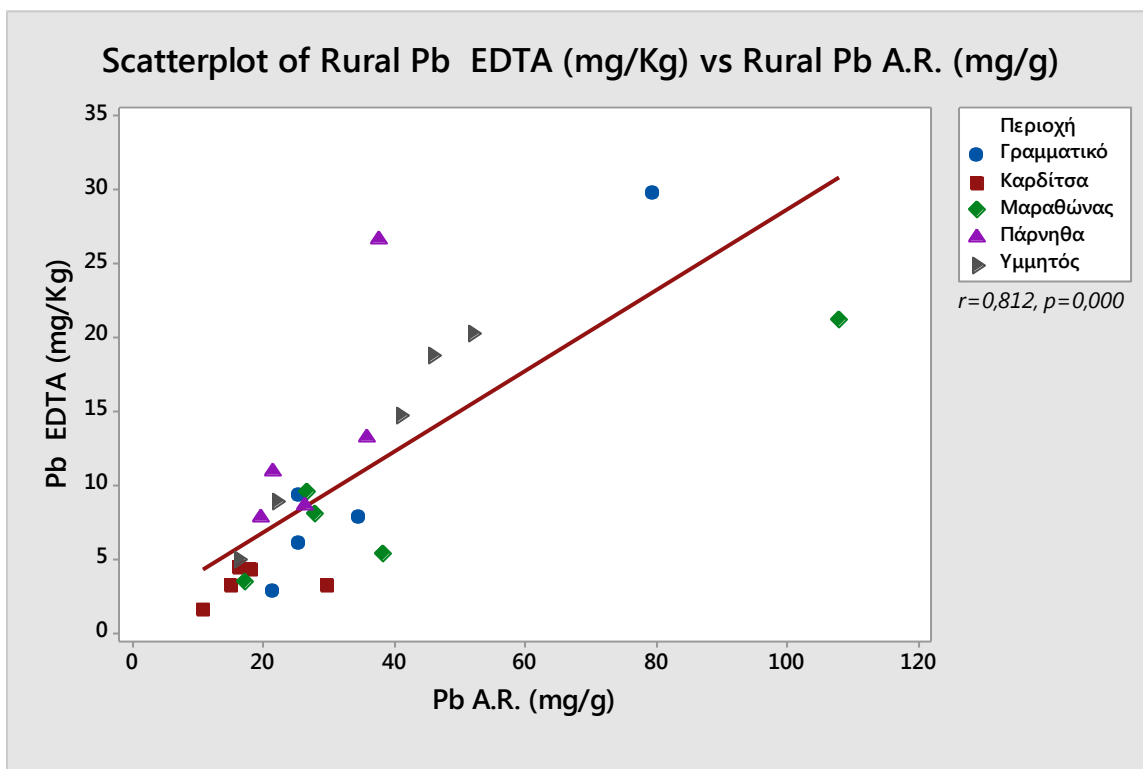
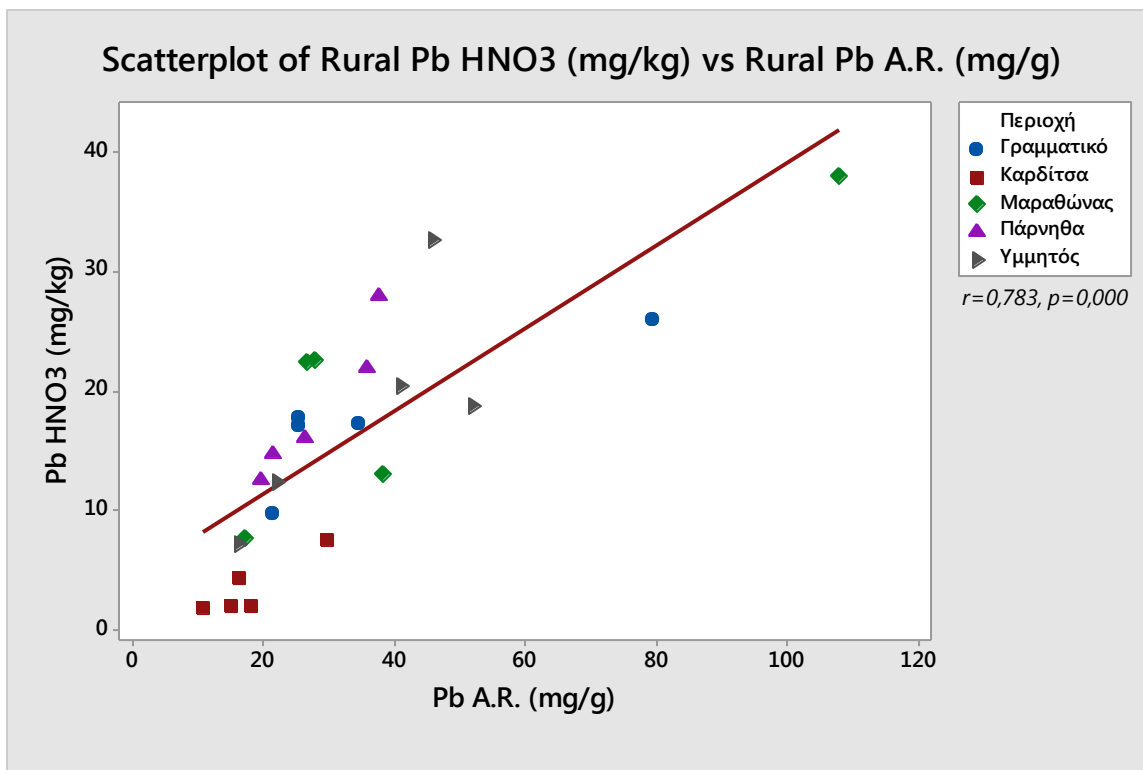


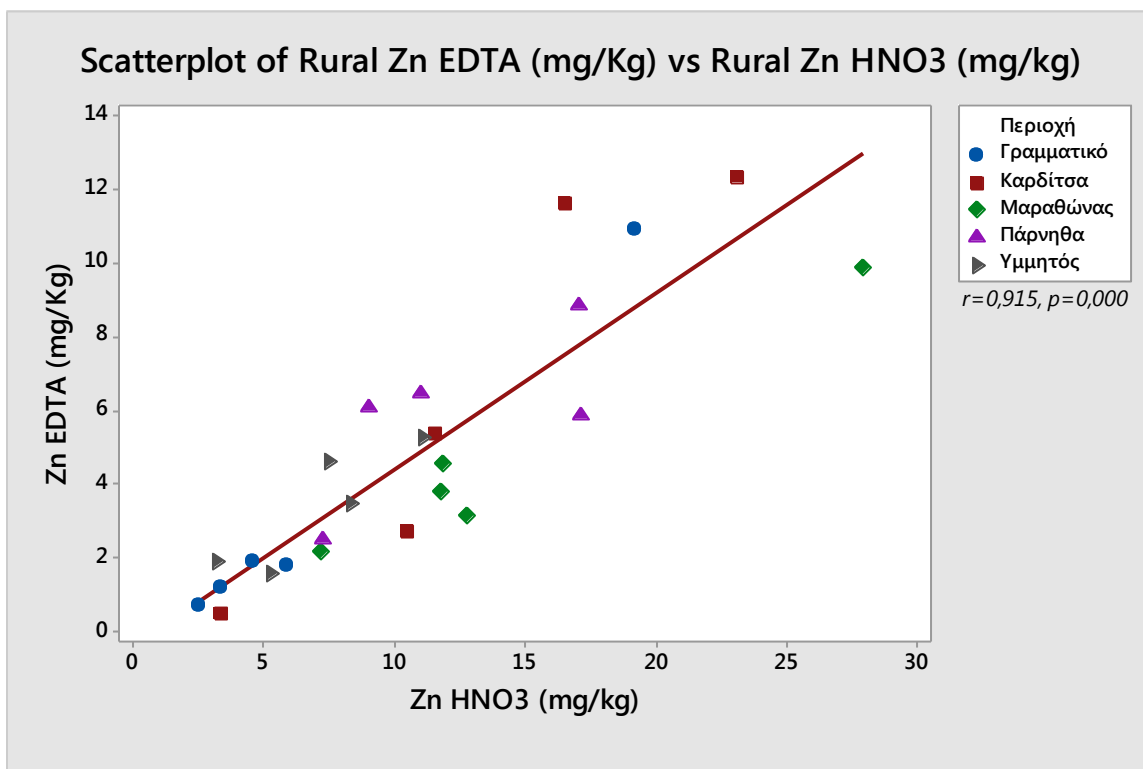
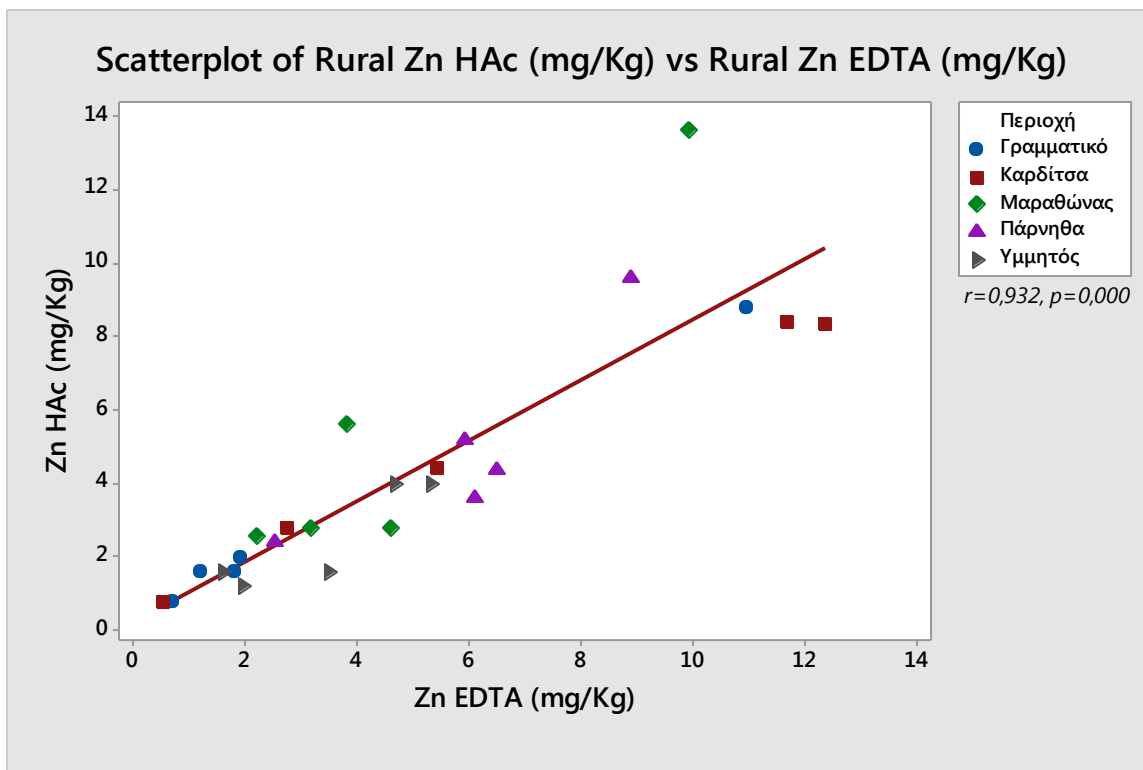
Scatterplot of Metalliferous Zn EDTA (m vs Metalliferous Zn A.R. (m

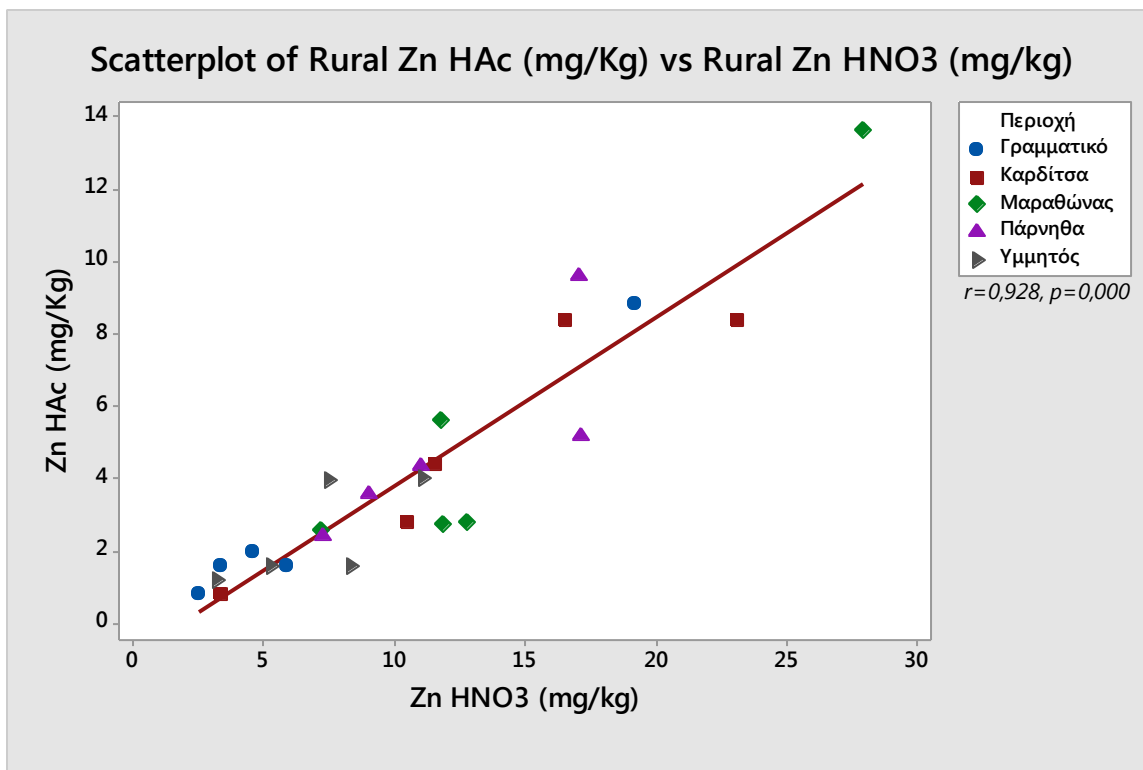




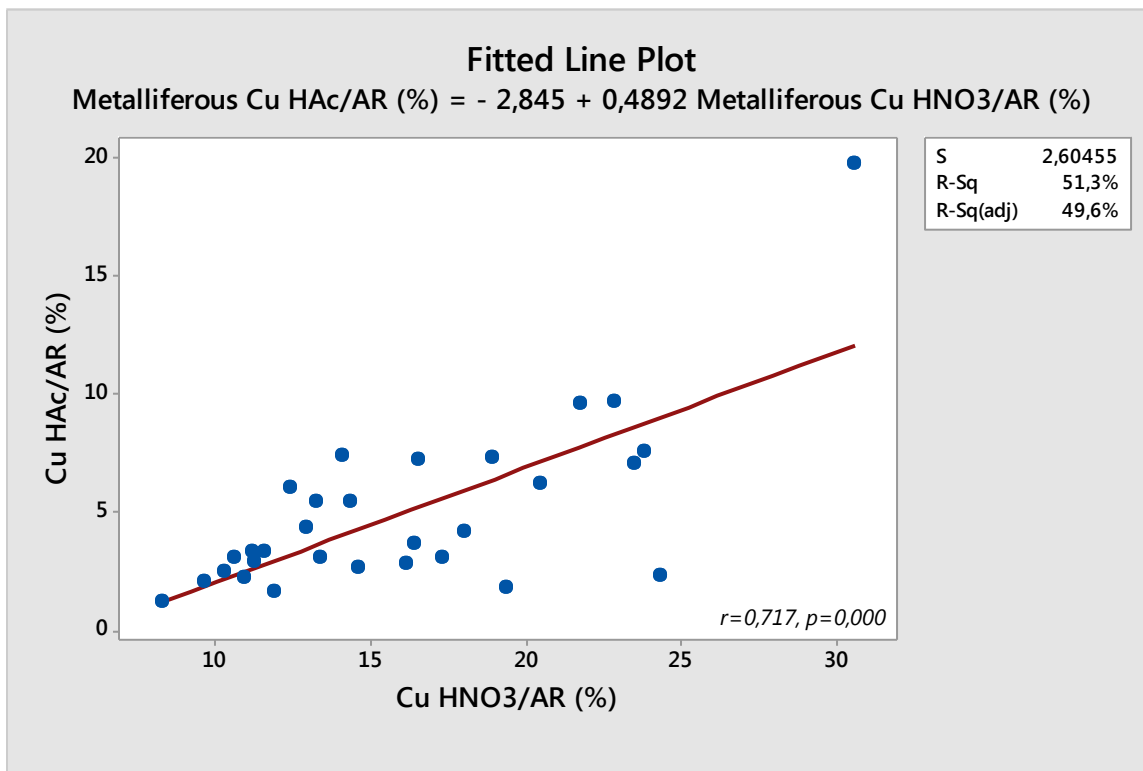


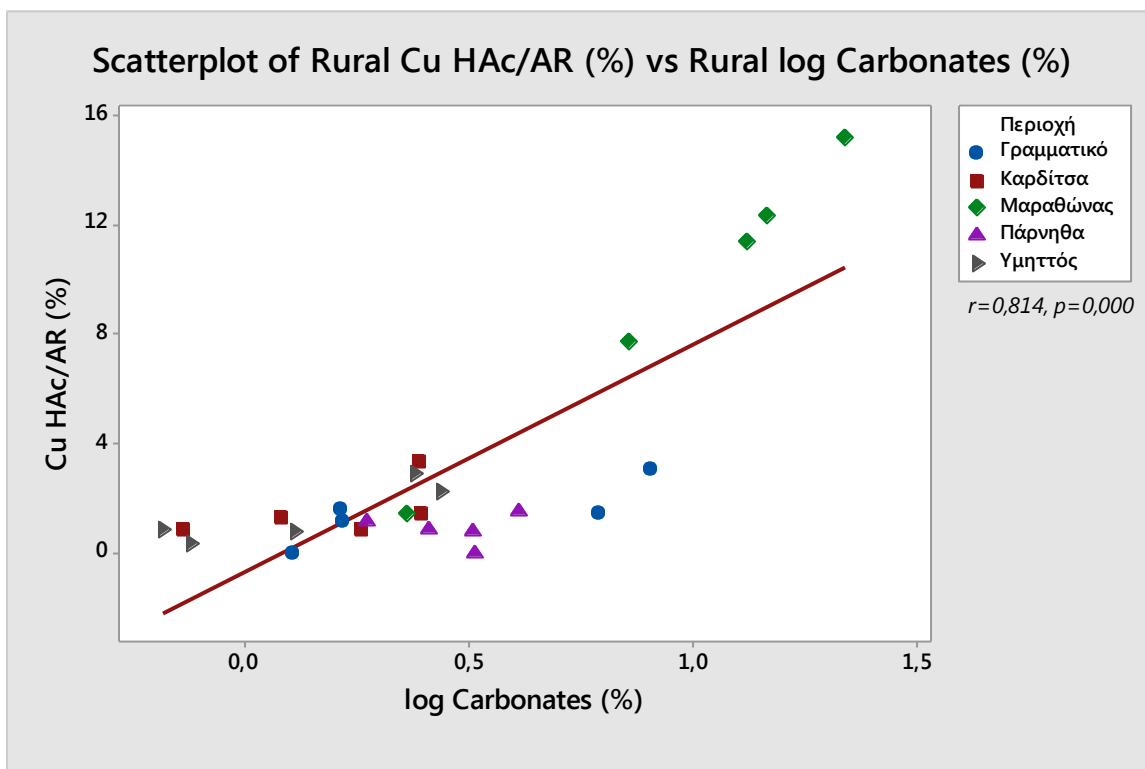
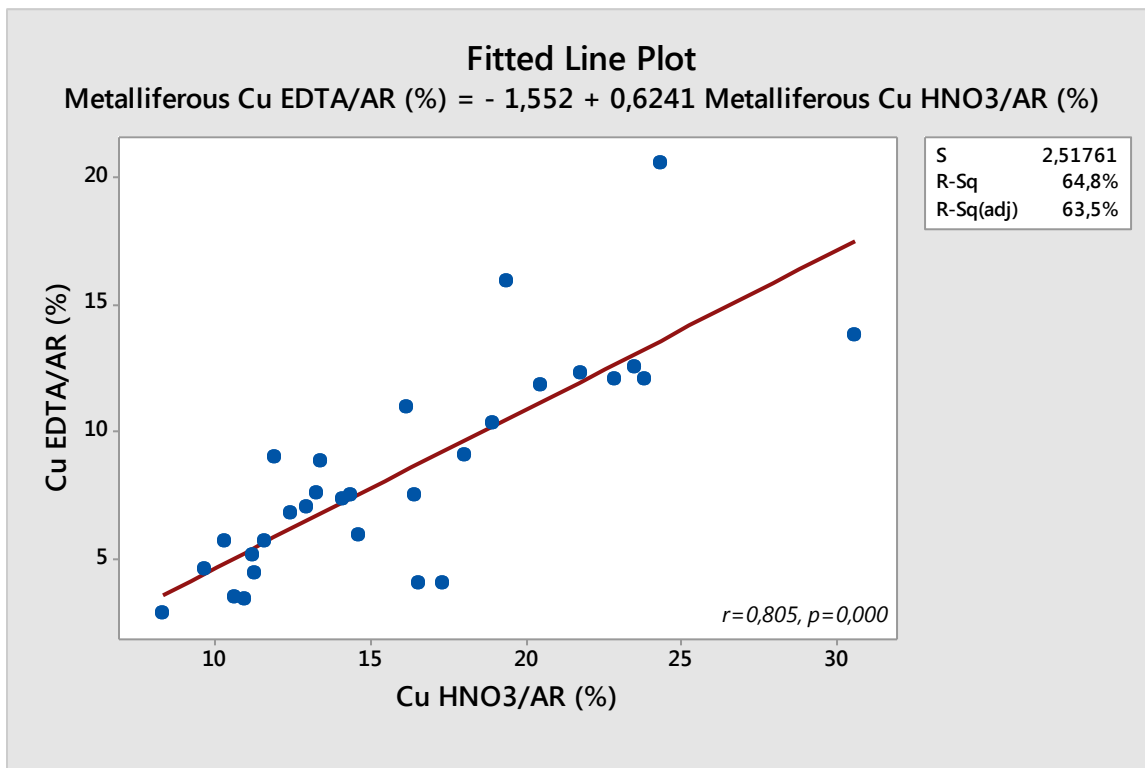


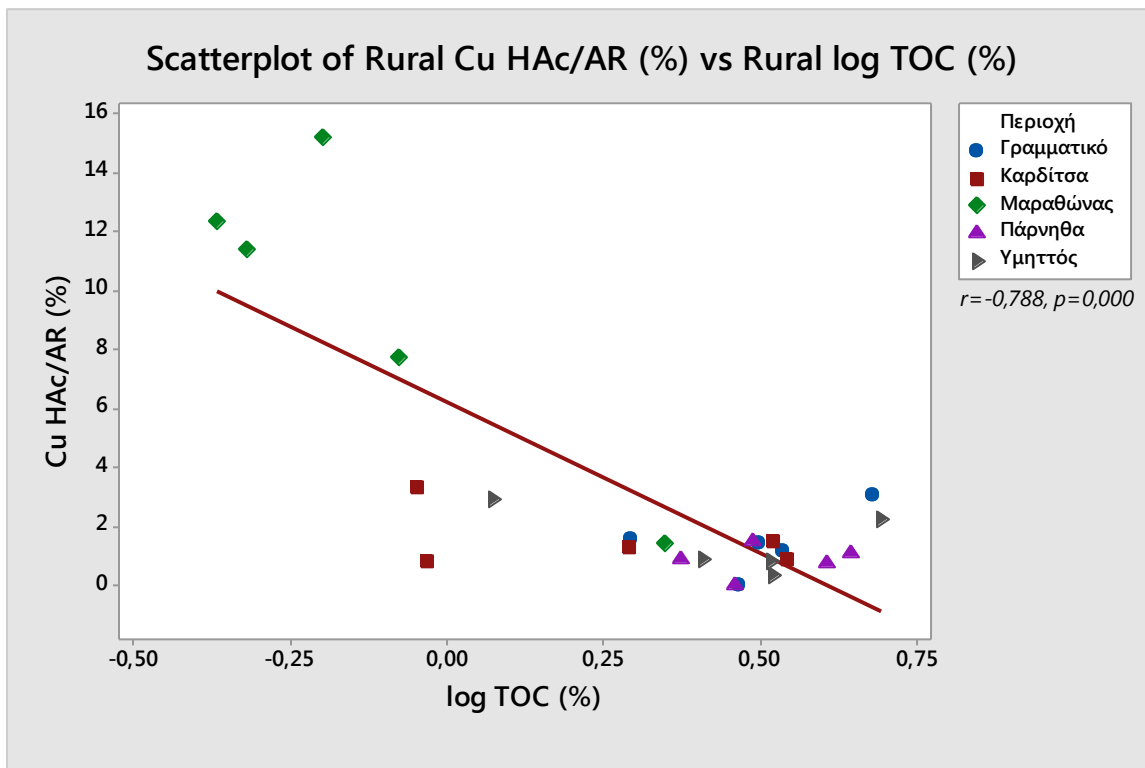


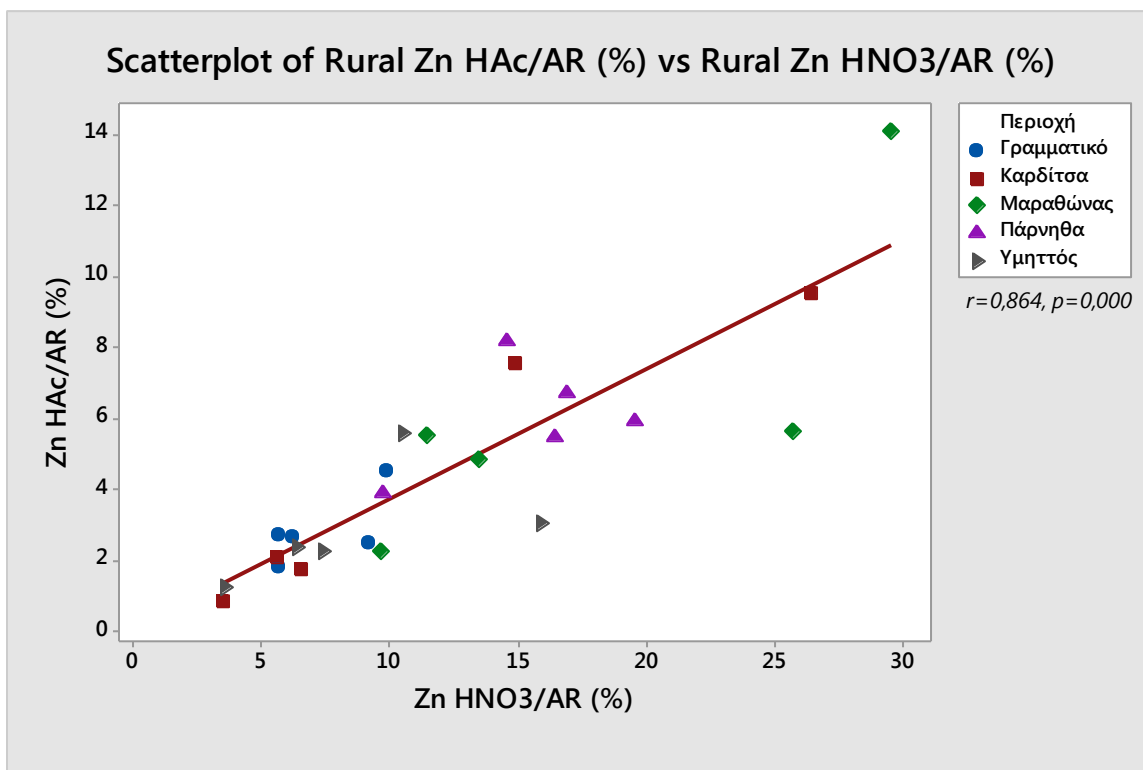
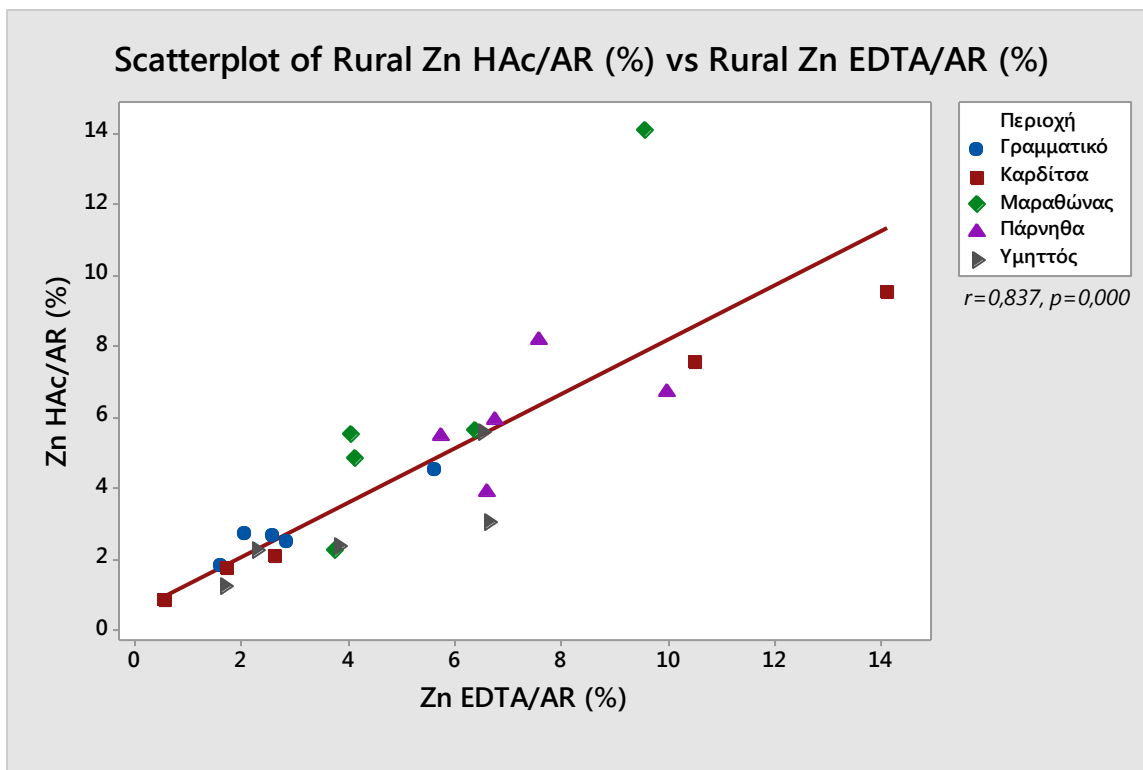


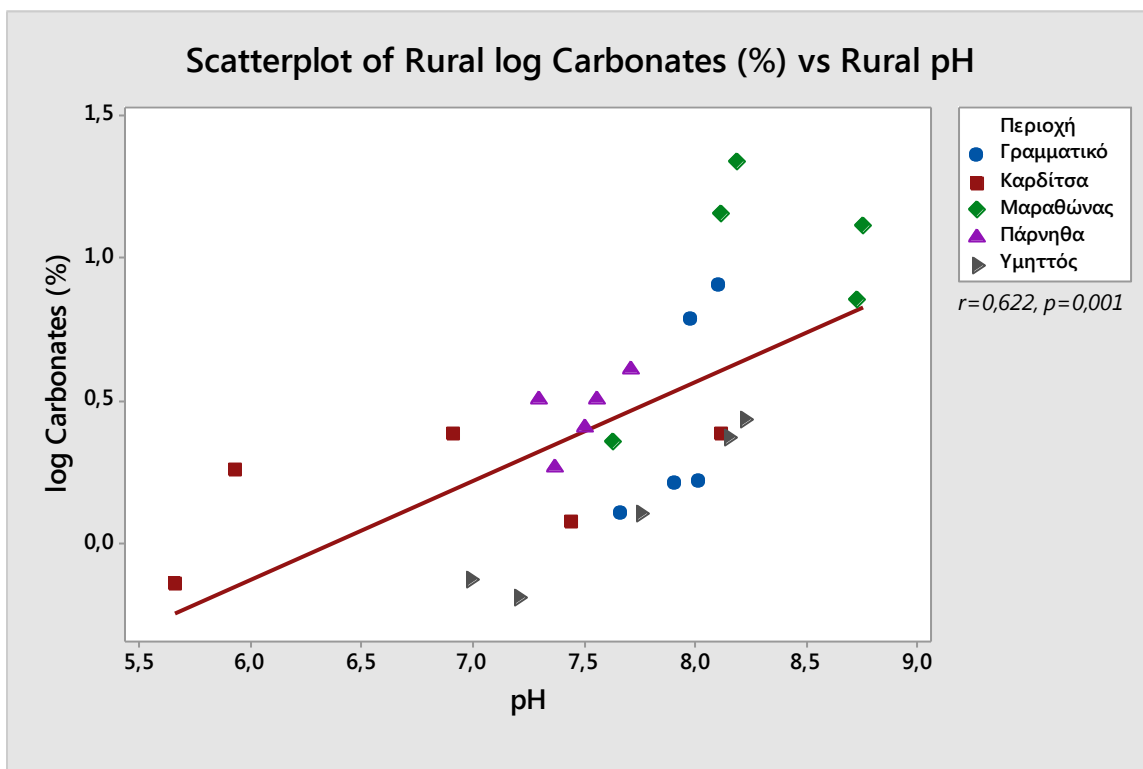
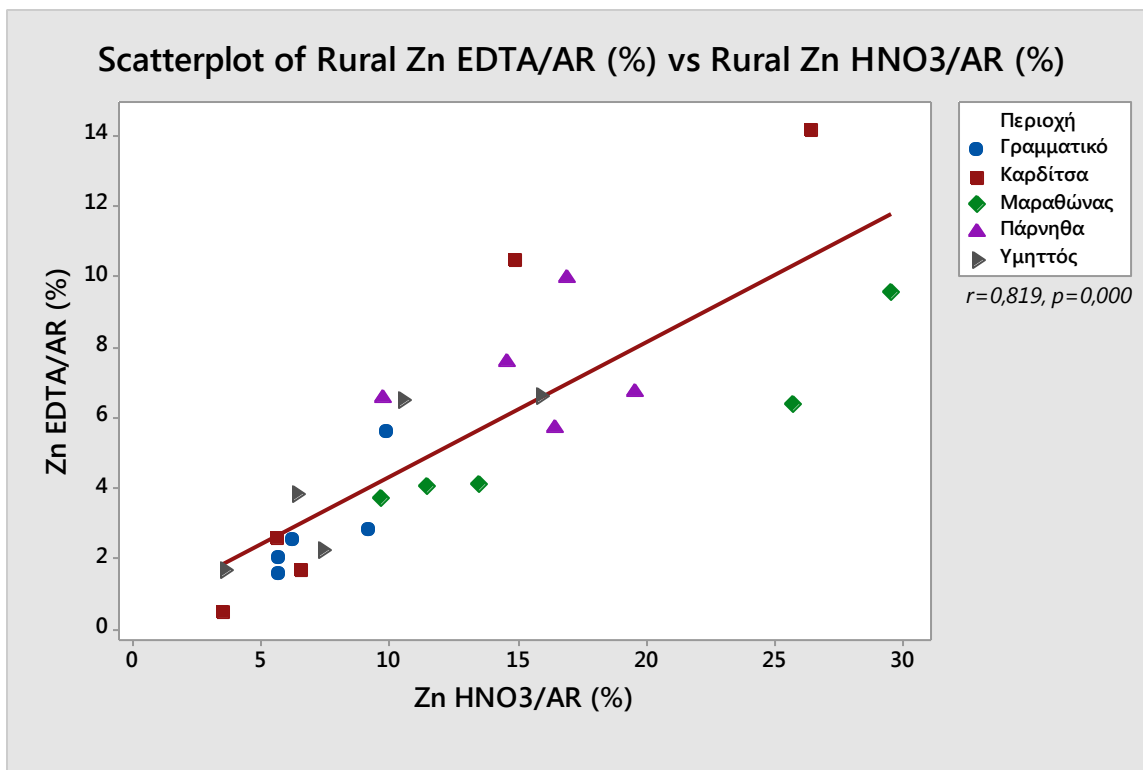
Διαγράμματα Διασποράς Εκχυλισιμότητας

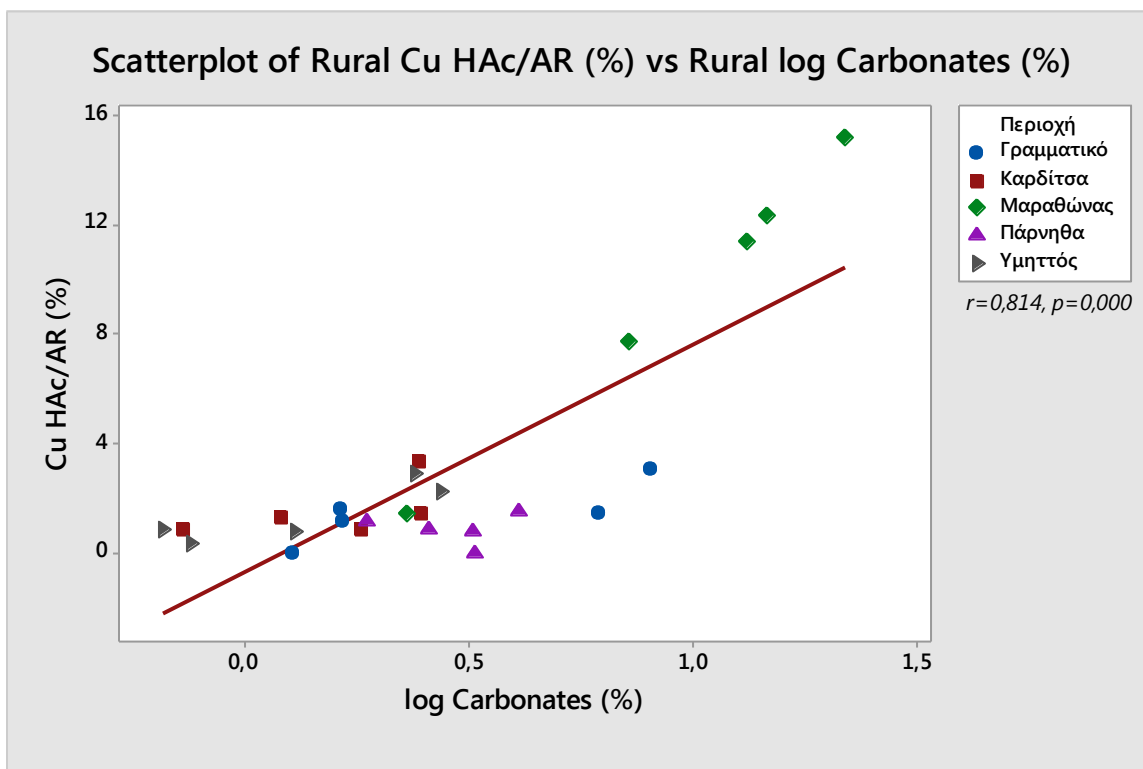
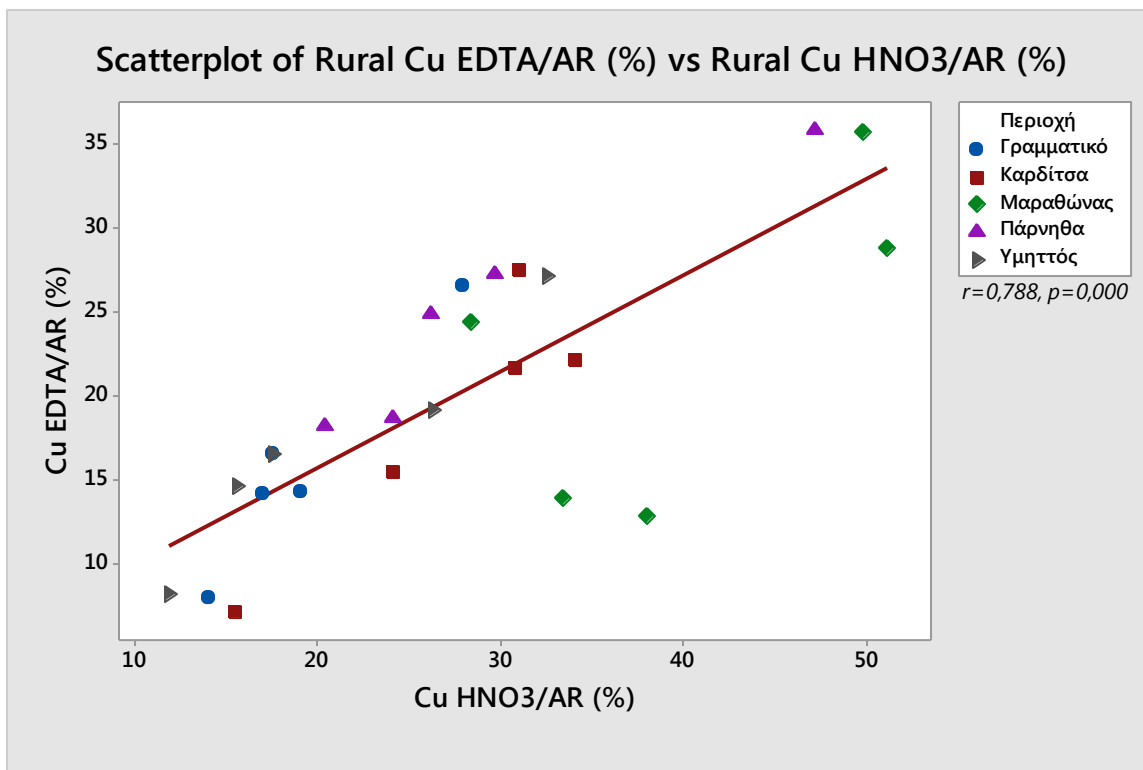


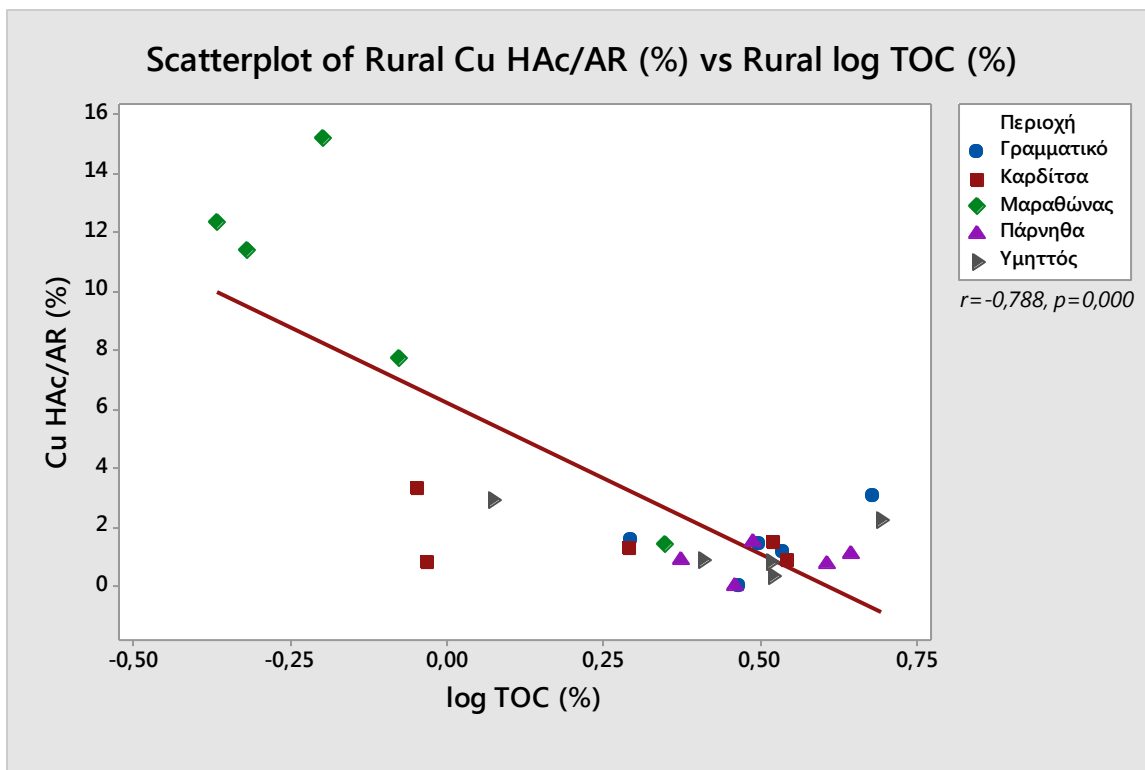




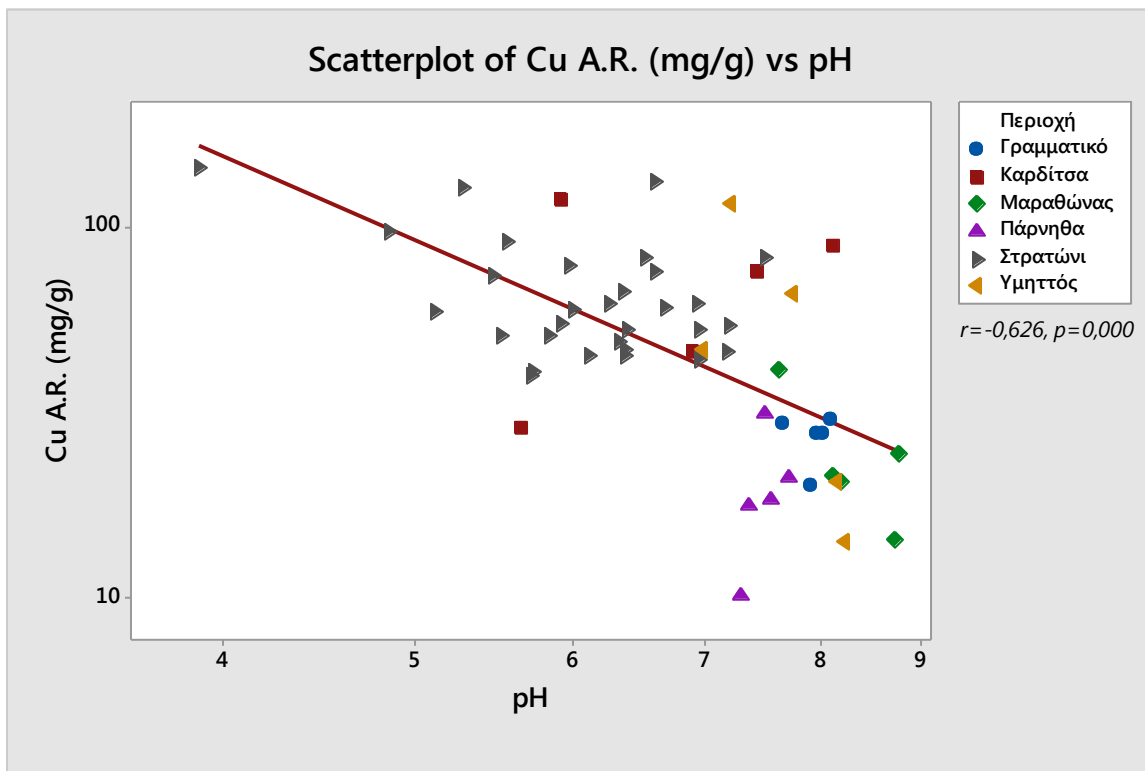


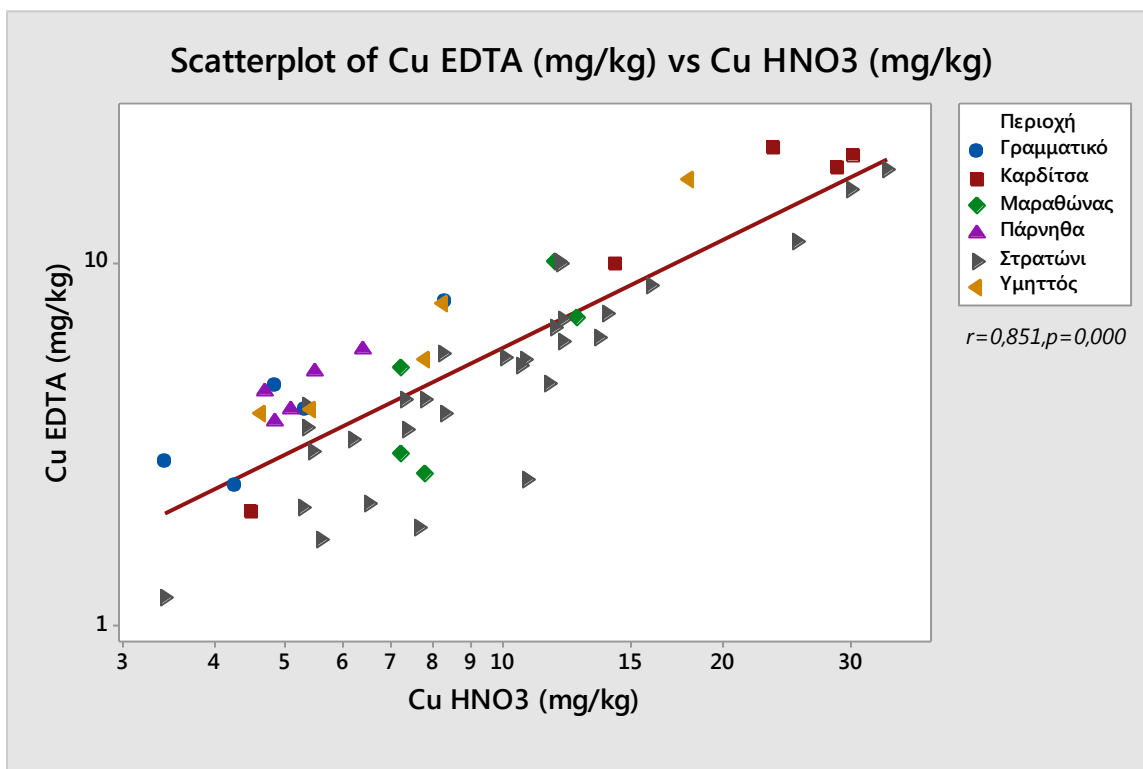
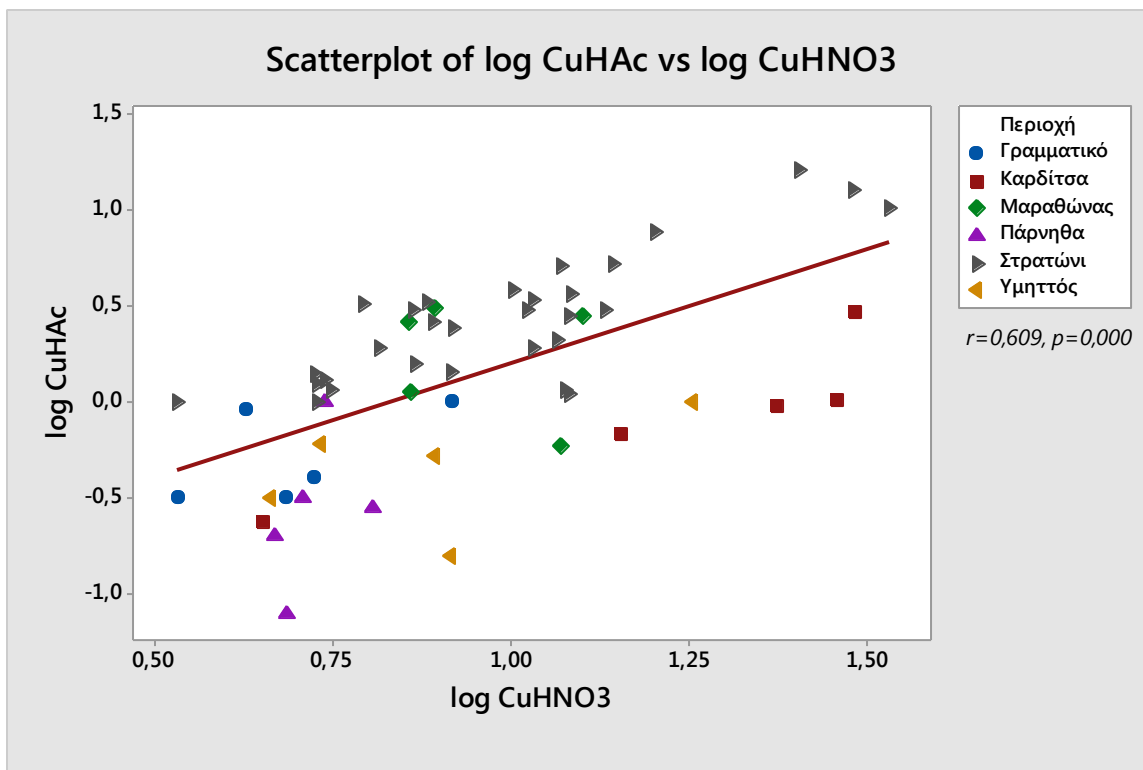


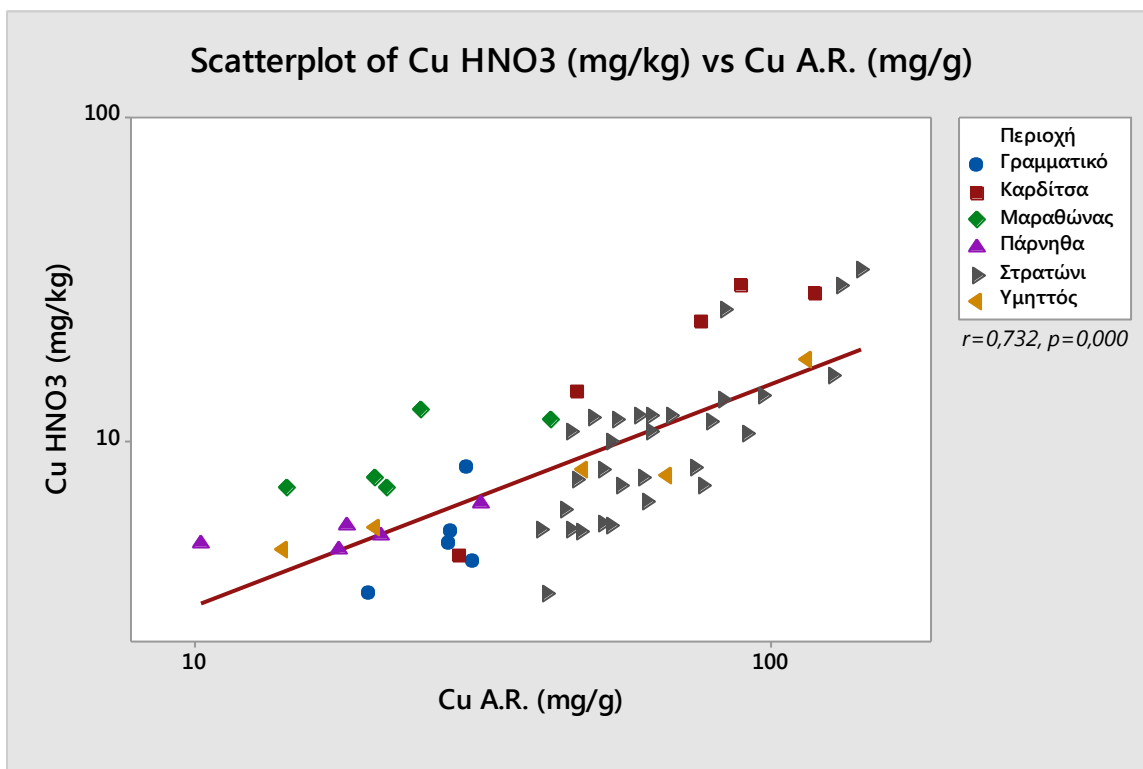
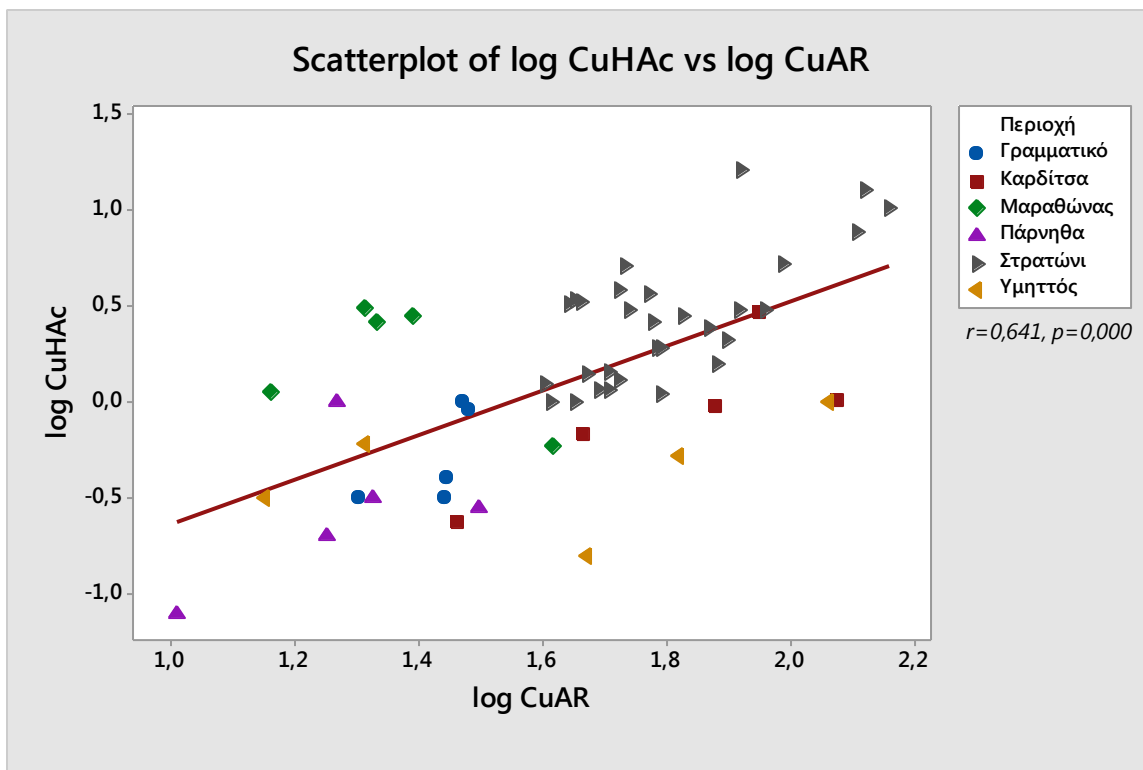


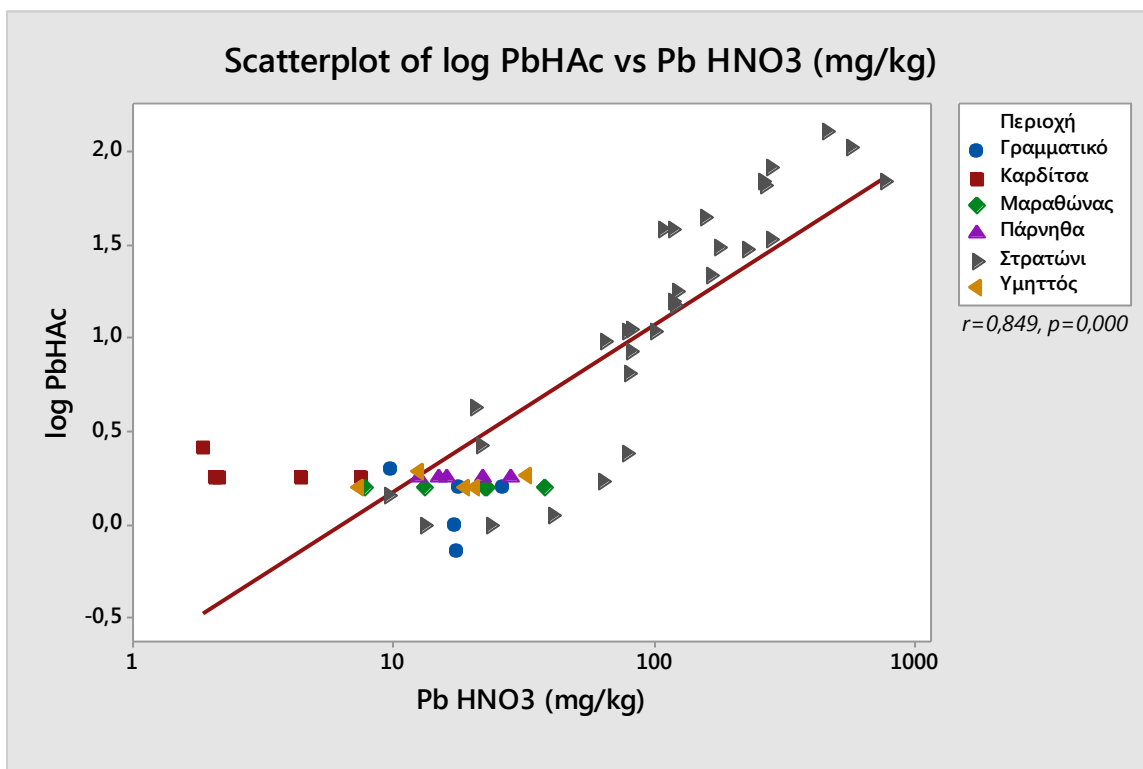
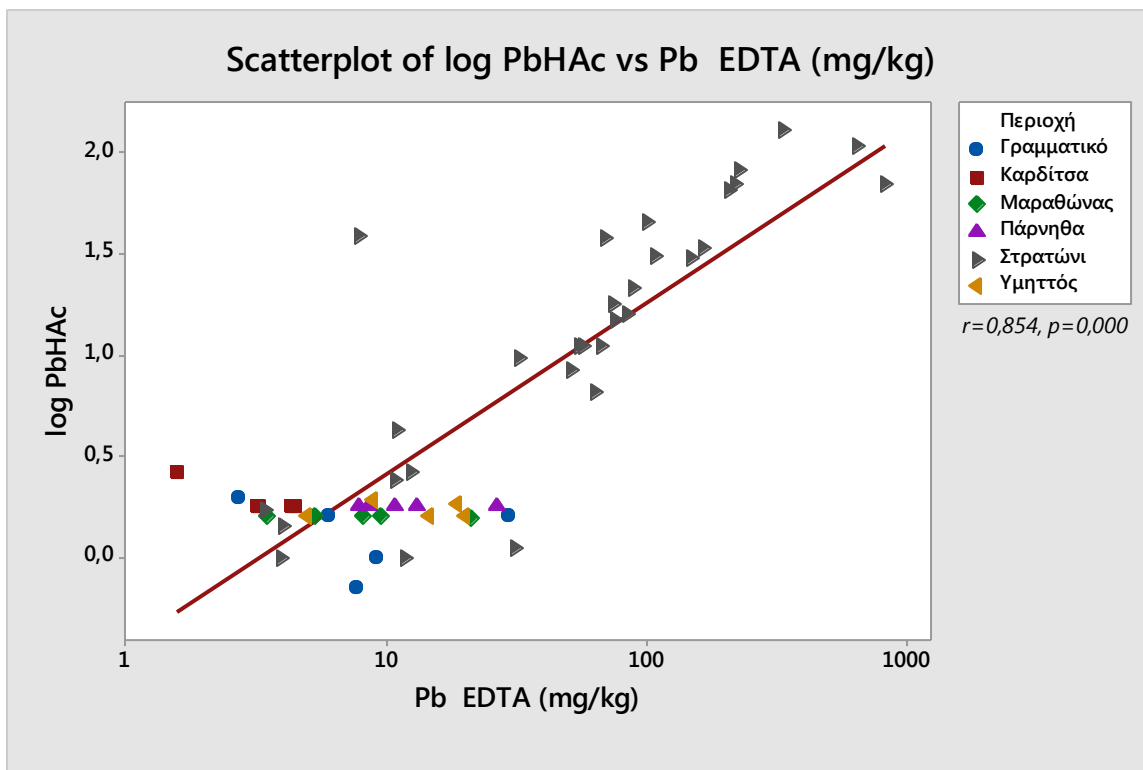


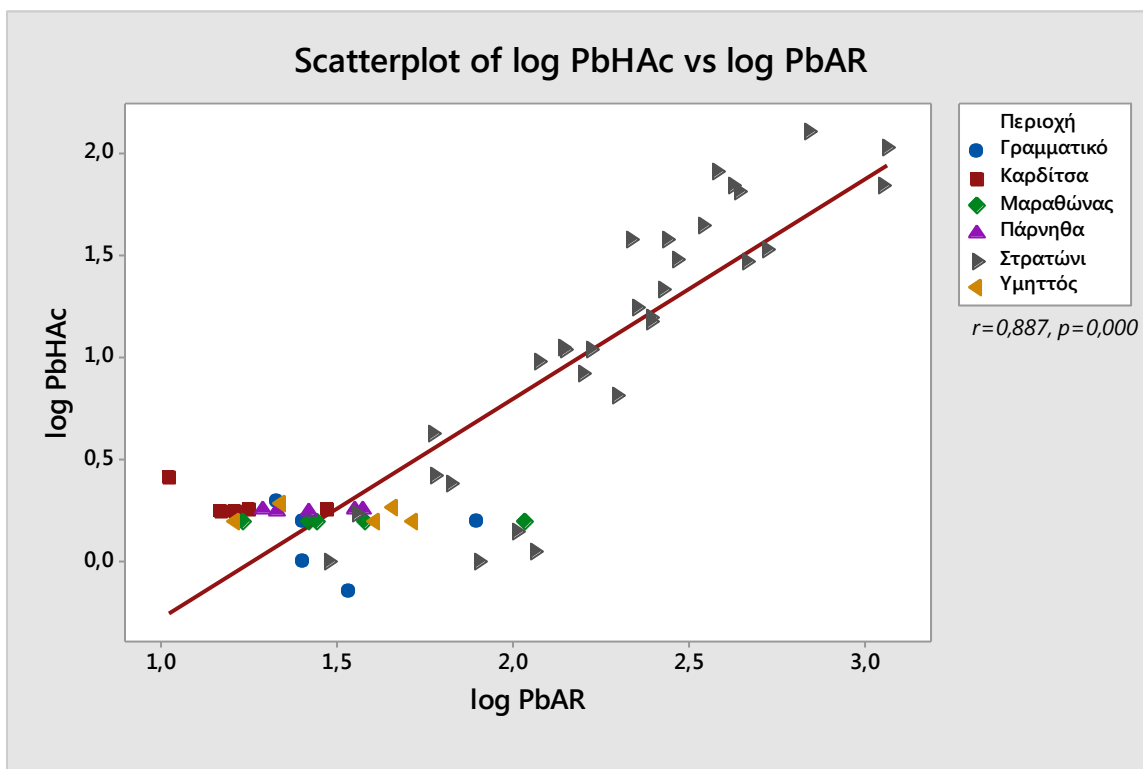
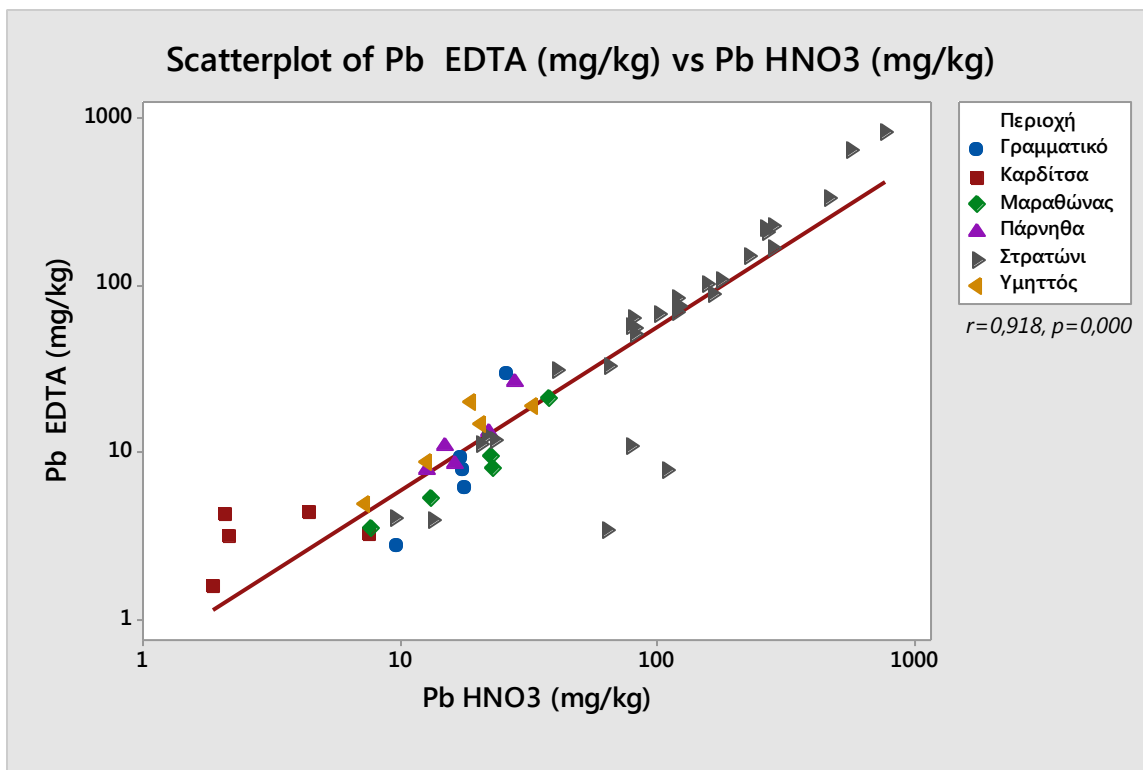
Διαγράμματα Διασποράς Ολικών Συγκεντρώσεων

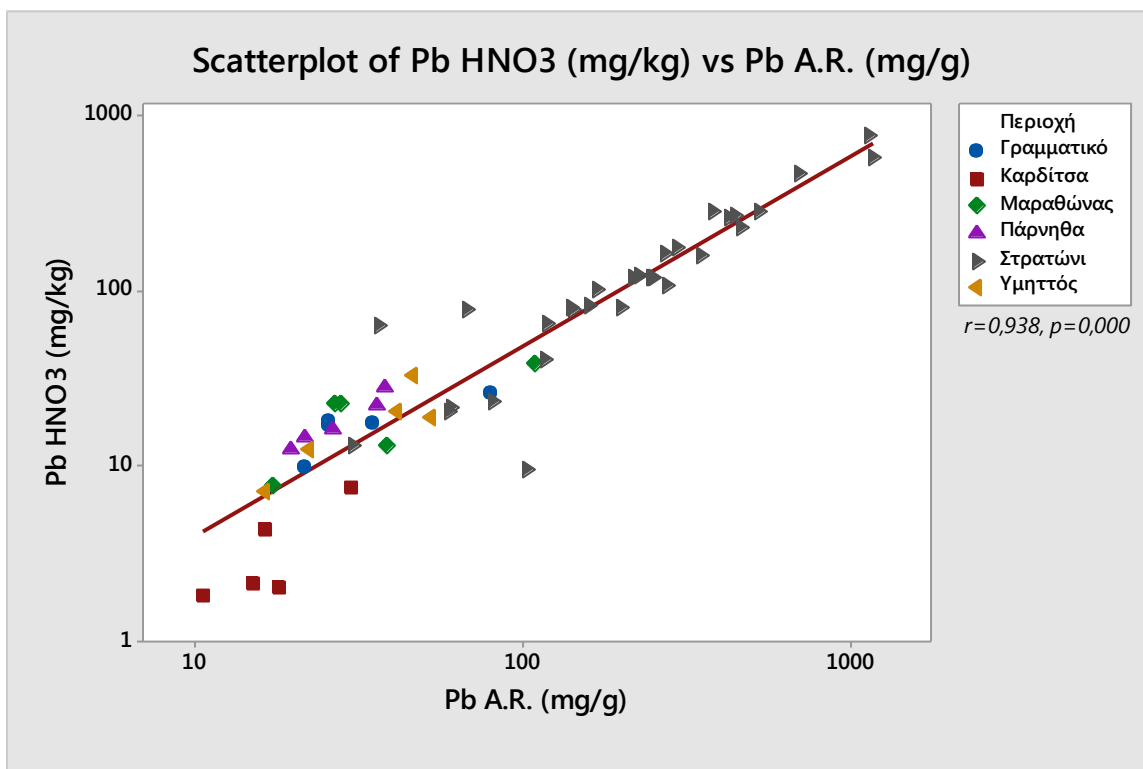
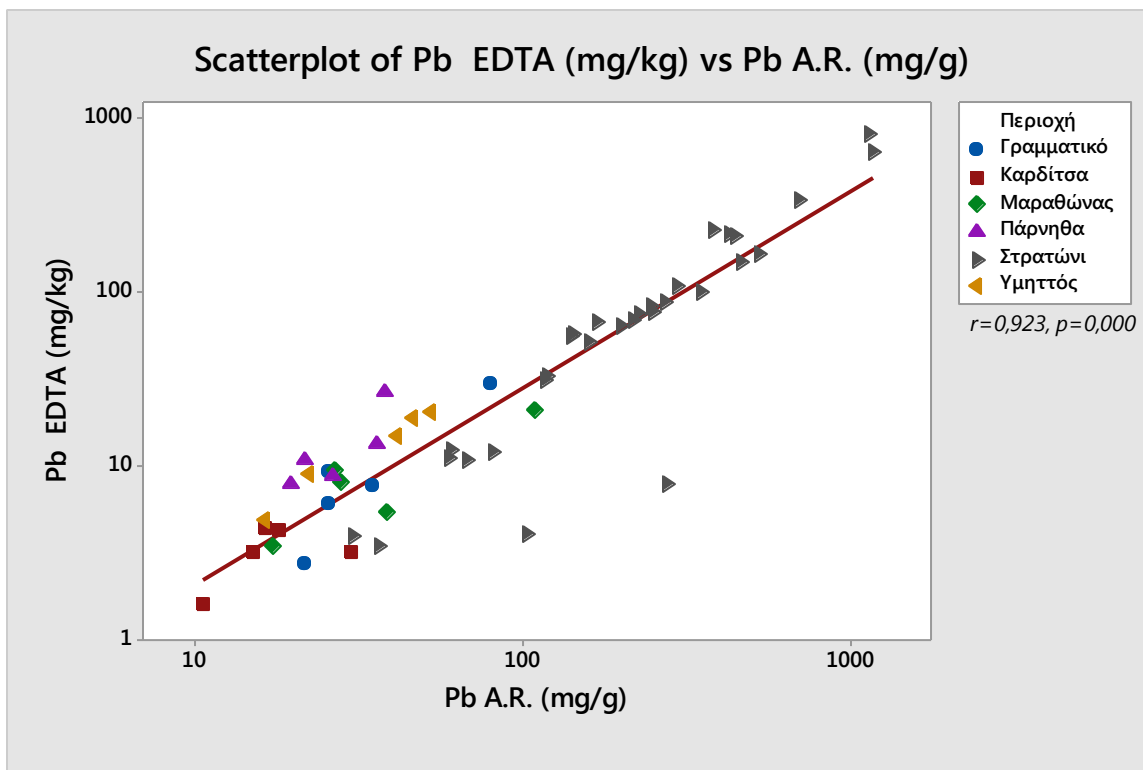


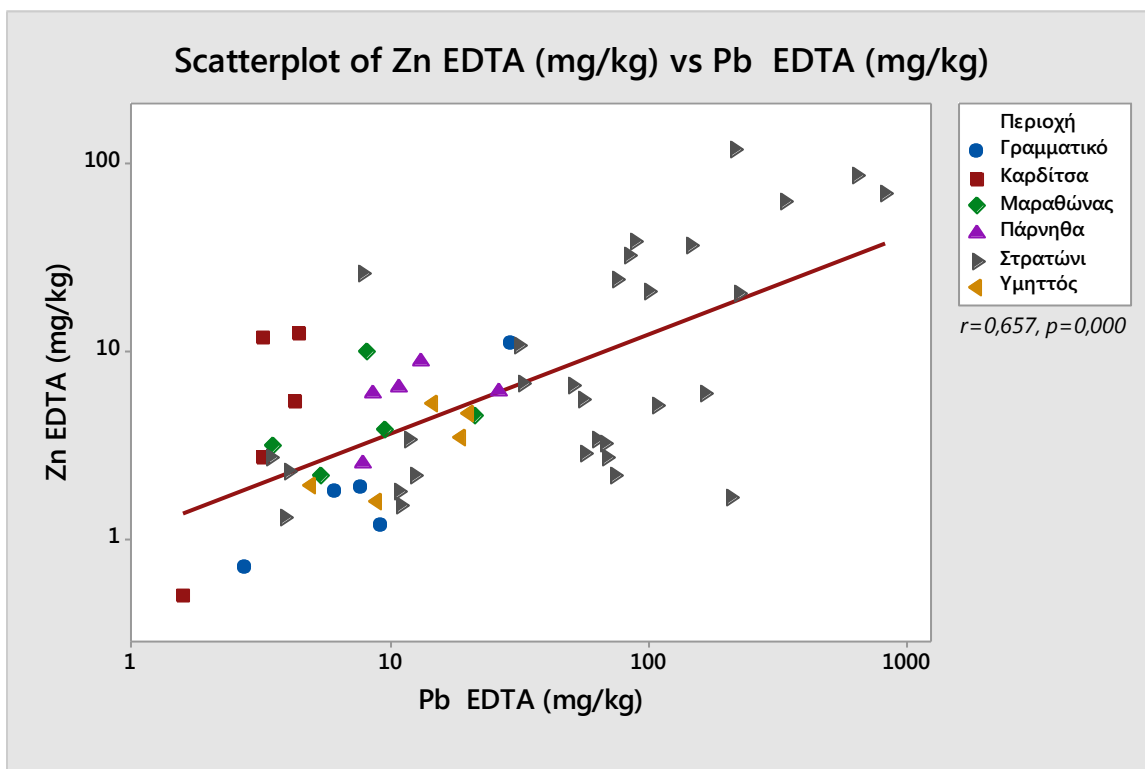
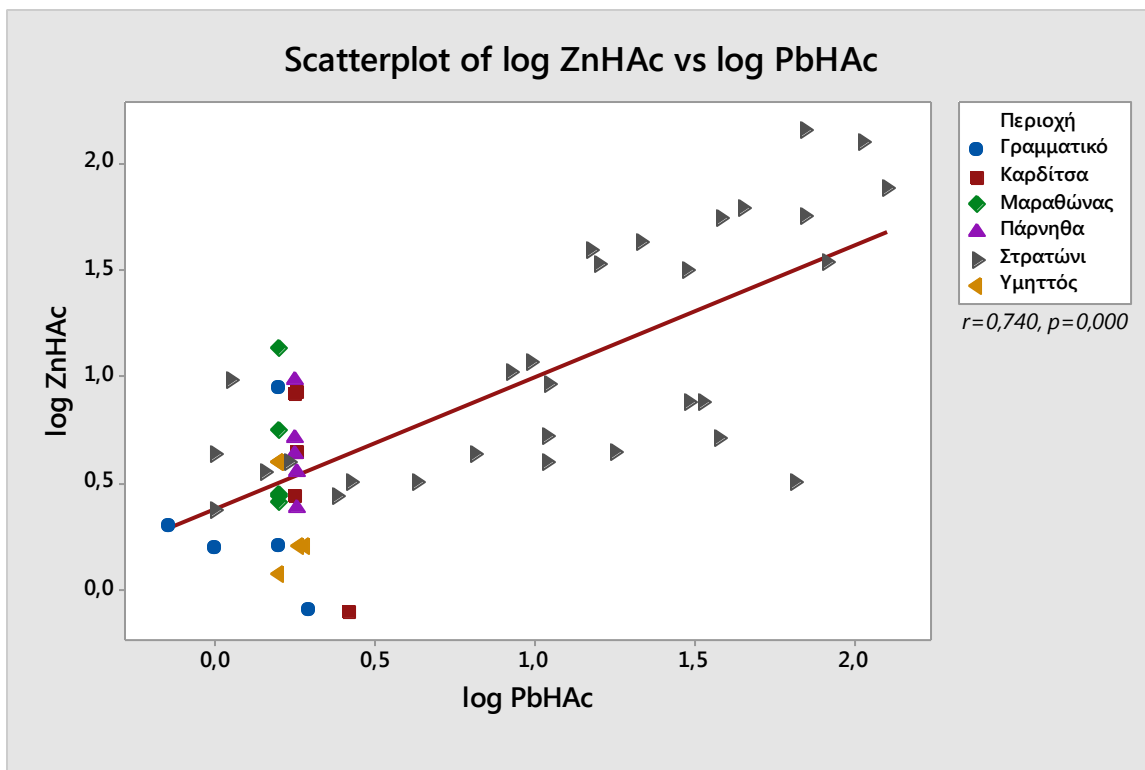


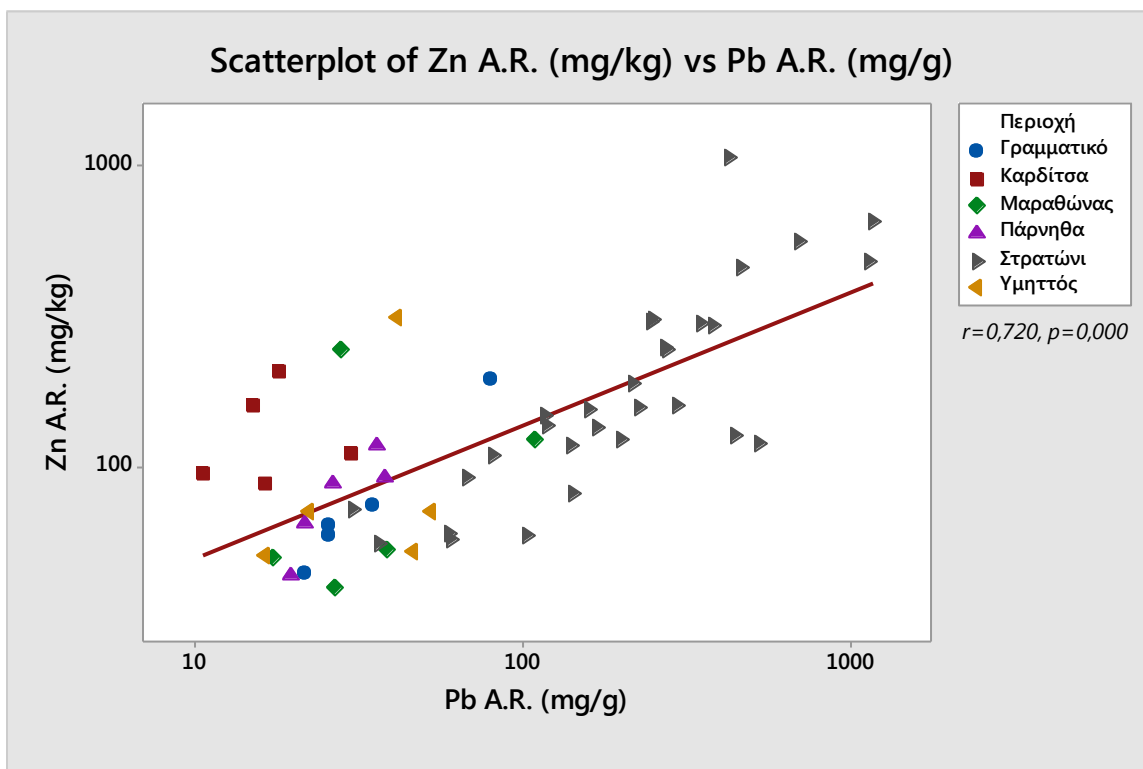
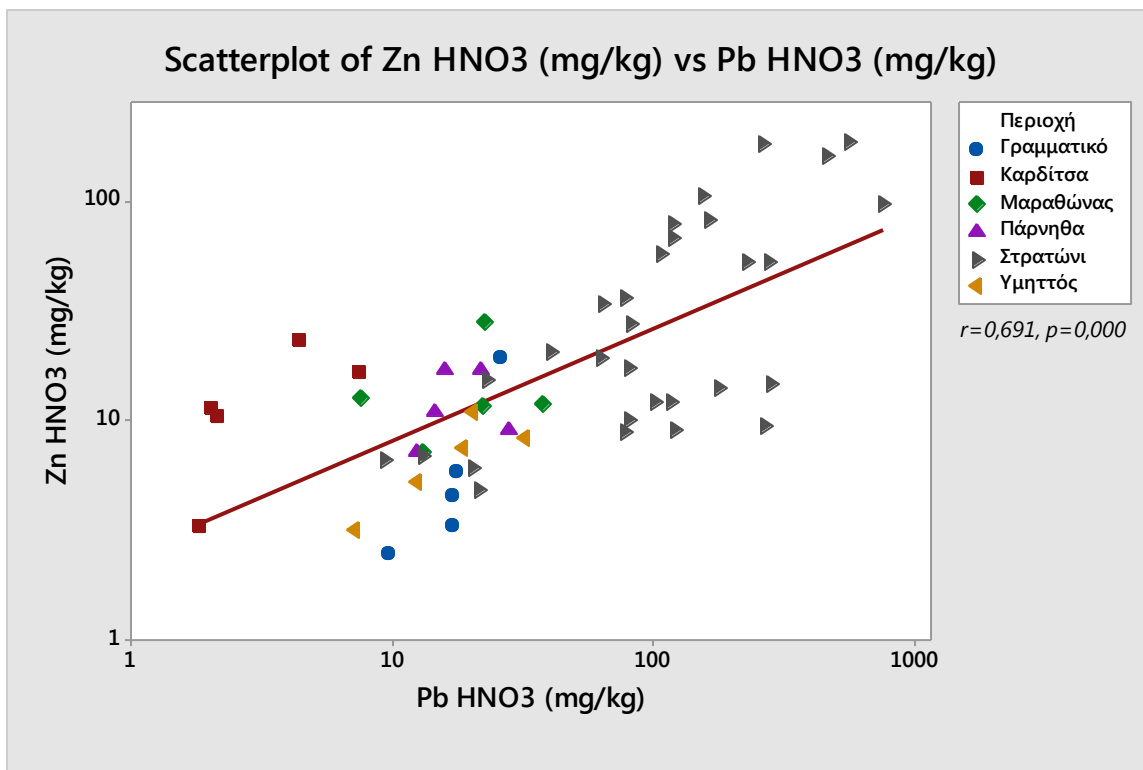


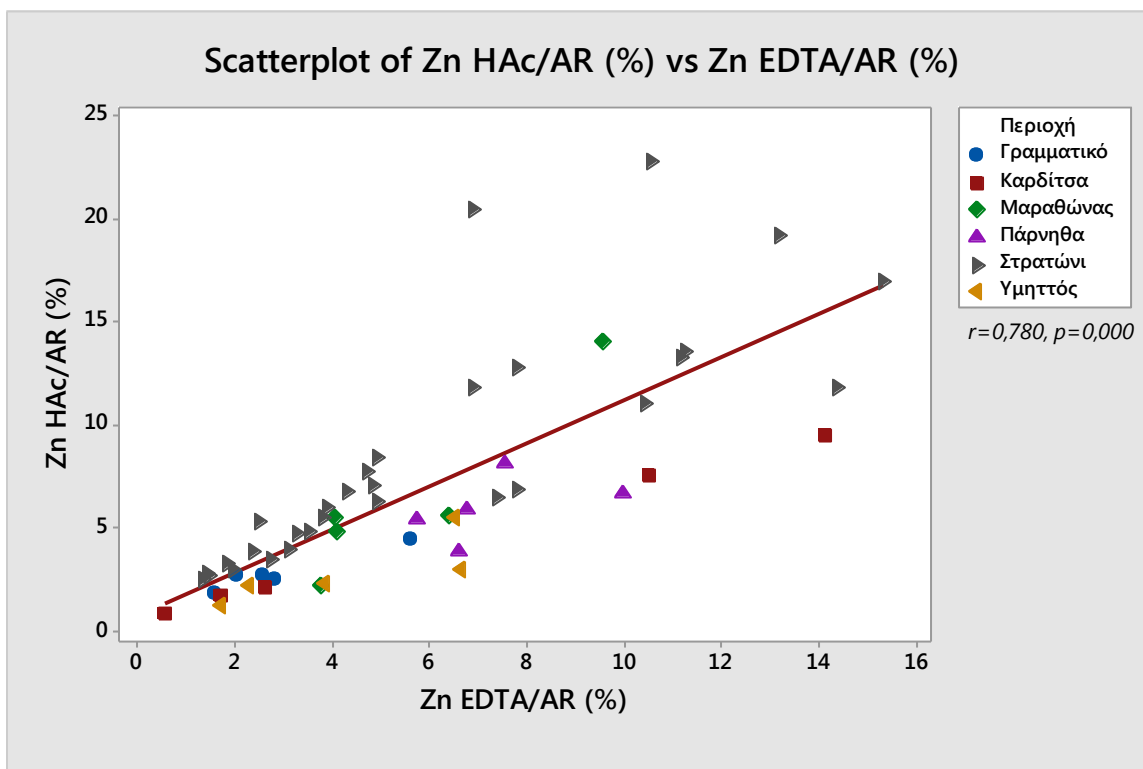
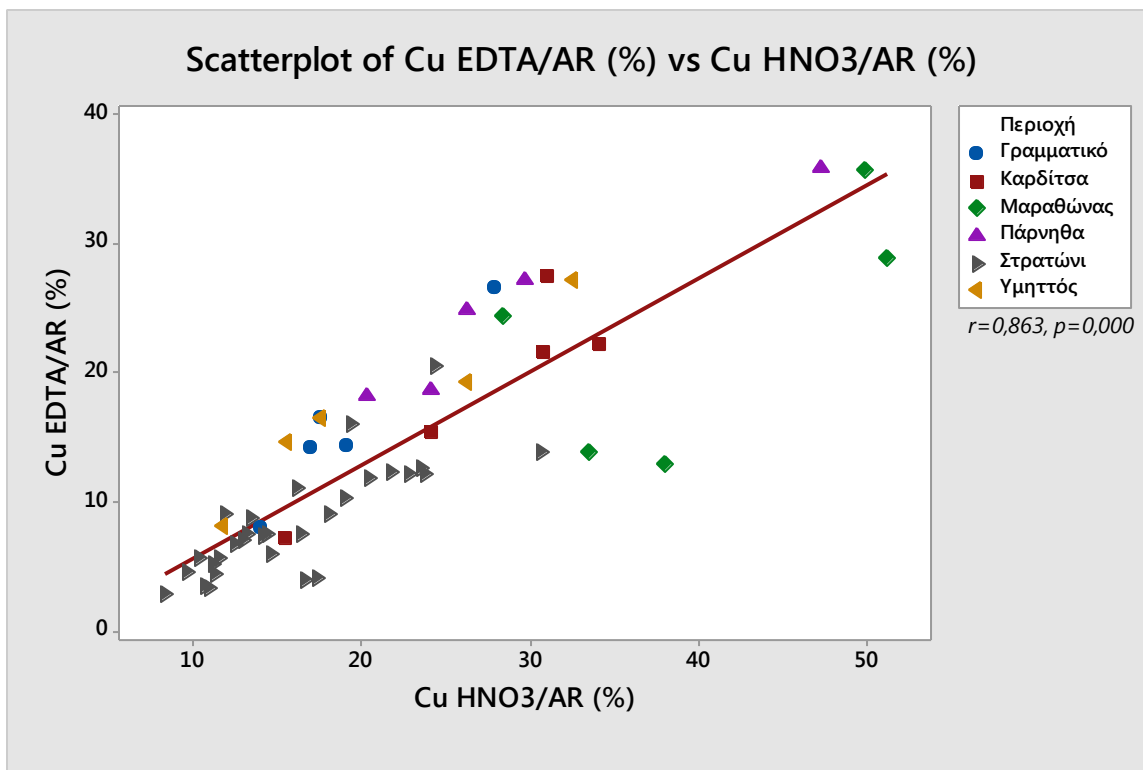


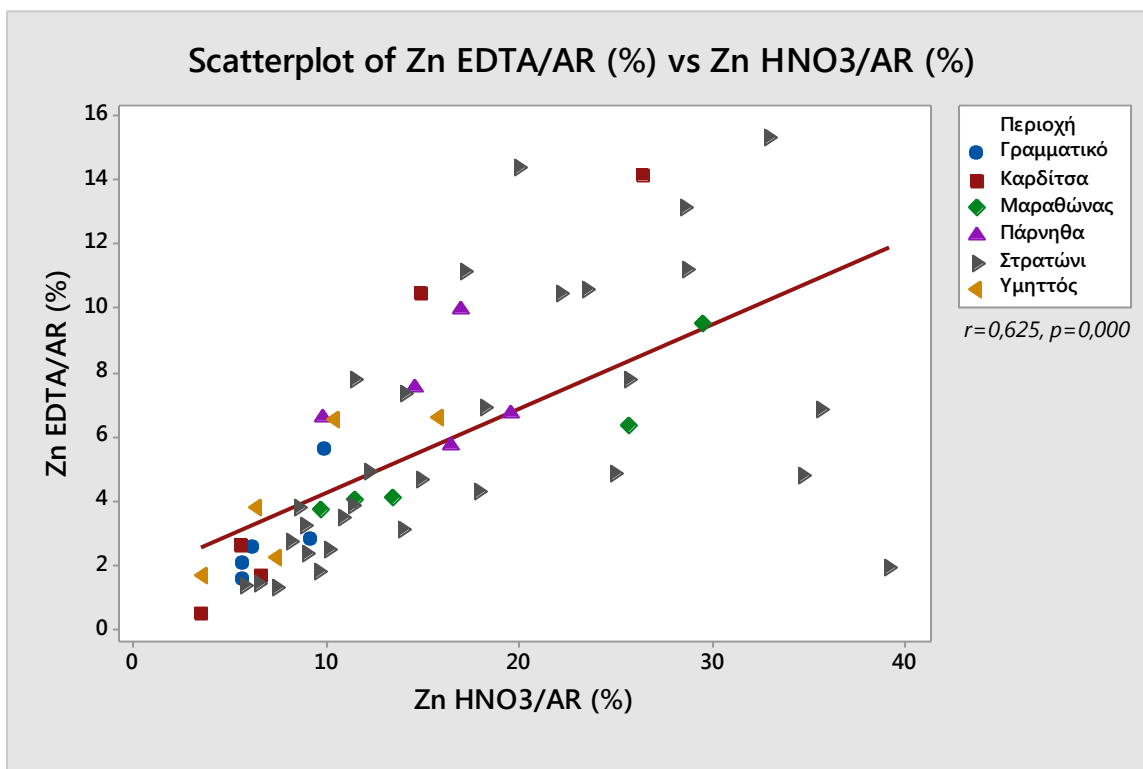
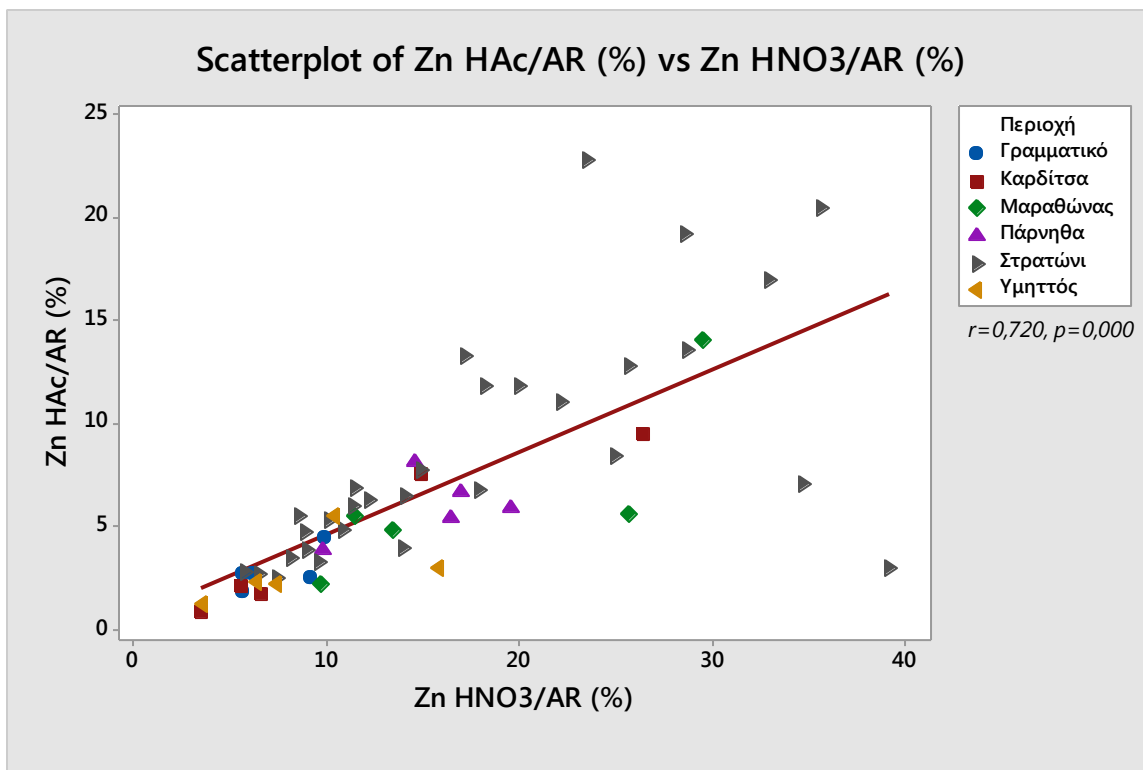


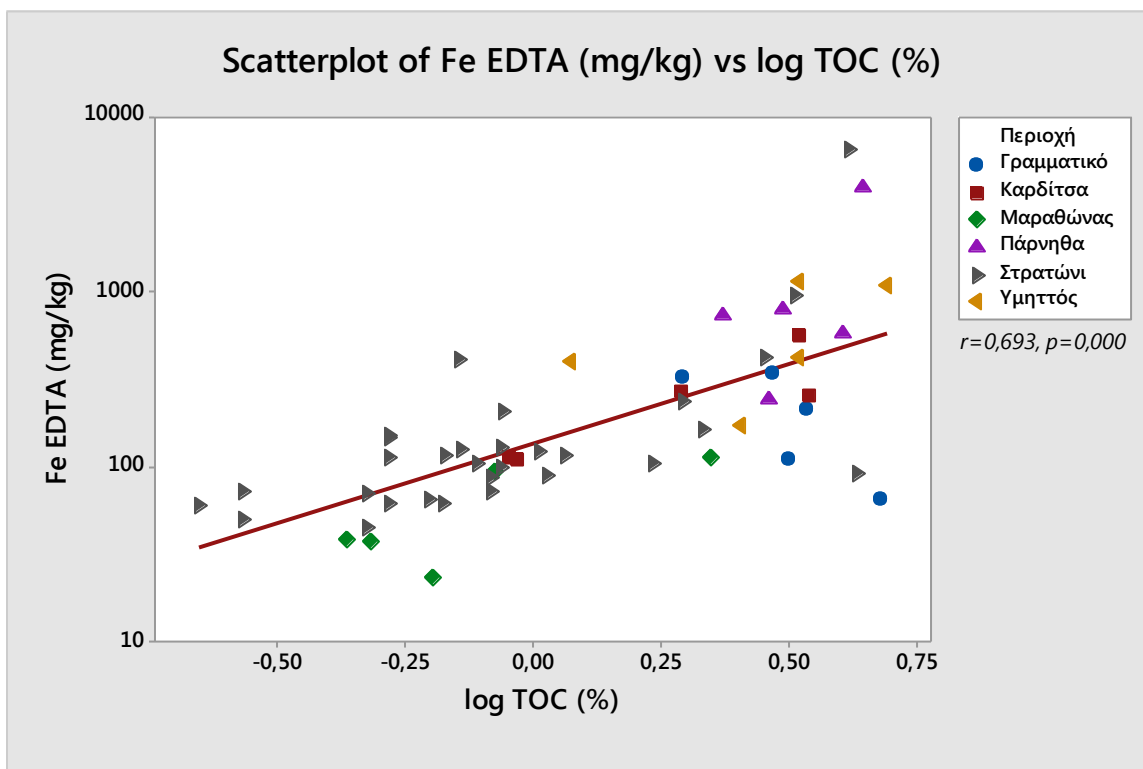
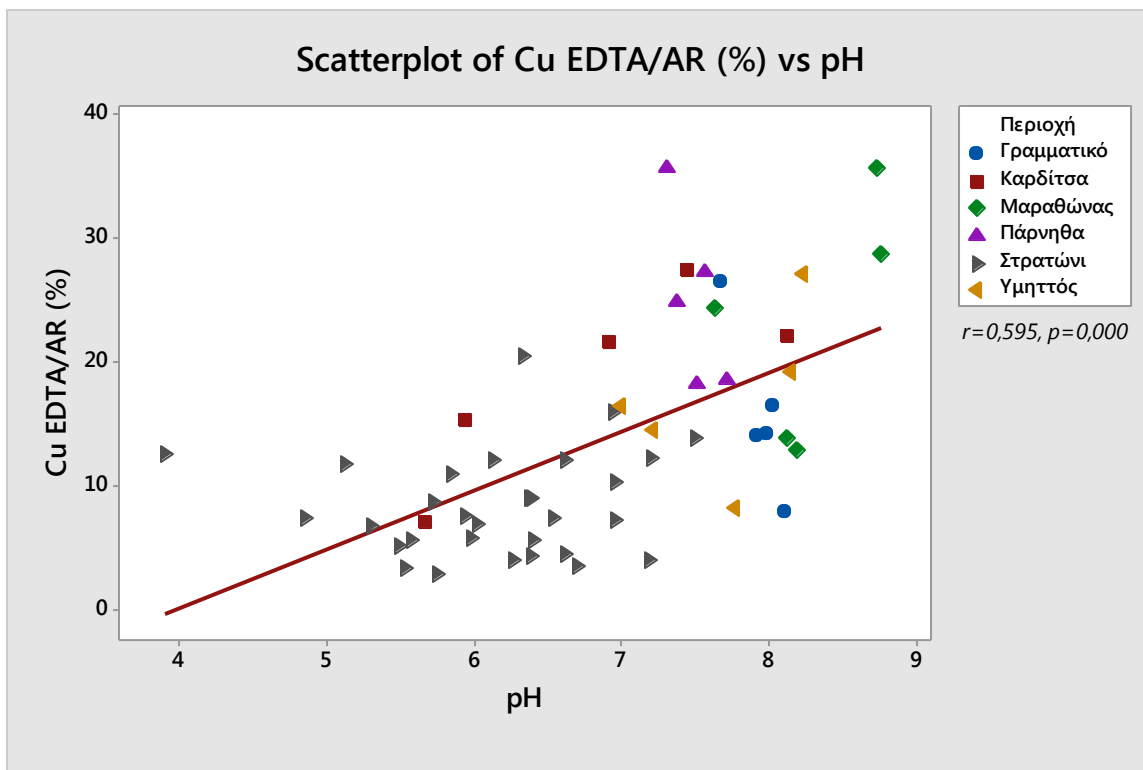


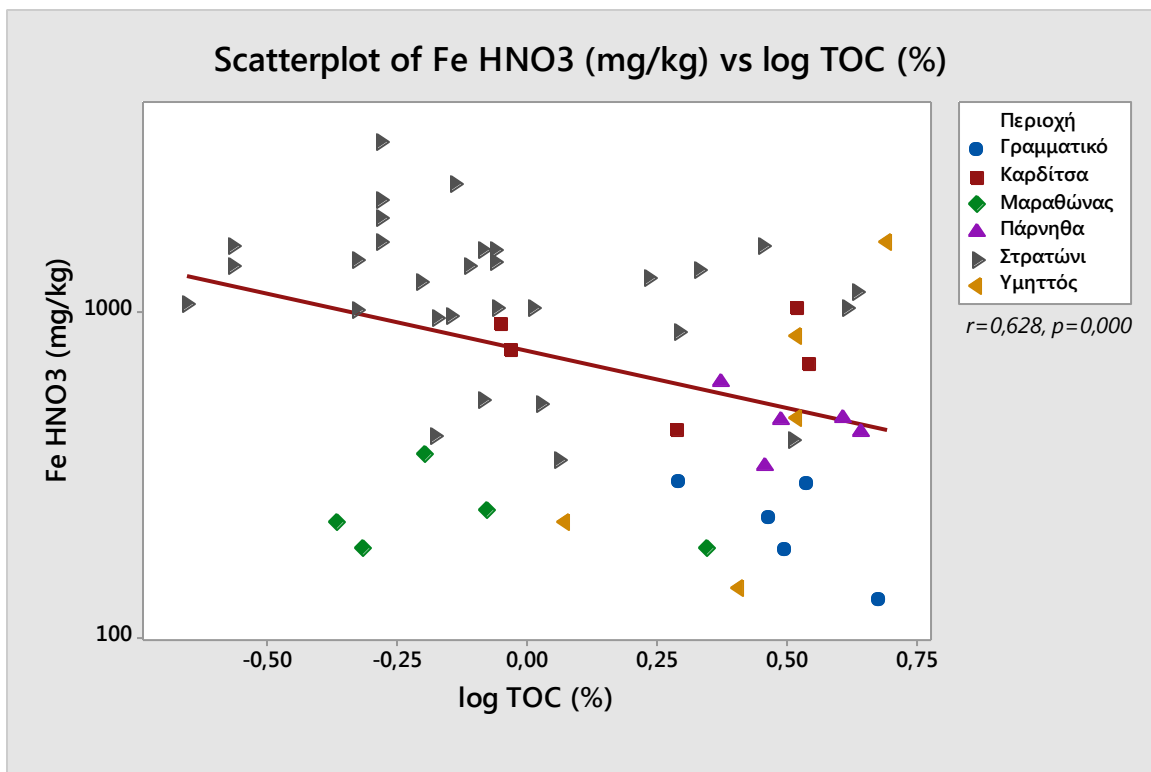












Δενδρογράμματα

