



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε
επιφανειακά εδάφη από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού»**

Καπάι Εμανουέλα
Α.Μ.:1114201900035

Επιβλέποντες: Ευστράτιος Κελεπερτζής, Αναπληρωτής Καθηγητής
Δρ. Ζαχαρένια Κυπριτίδου, Ε.ΔΙ.Π.

Αθήνα 2024

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευστράτιο Κελεπερτζή για την καθοδήγηση και την βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια της έρευνας, που συνετέλεσαν στην ολοκλήρωση της. Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς την κ. Ζαχαρένια Κυπριτίδου μέλος Ε.ΔΙ.Π του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος για την πολύτιμη συνδρομή της στις εργαστηριακές αναλύσεις της έρευνας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία εστιάζει στην γεωχημική ανάλυση δυνητικά τοξικών στοιχείων στο επιφανειακό έδαφος στην περιοχή της λεκάνης του Ασωπού ποταμού, με αφορμή το πρόβλημα ρύπανσής του. Στόχος είναι ο προσδιορισμός συγκεντρώσεων στοιχείων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) και ο χαρακτηρισμός των πηγών προέλευσής τους σε γεωγενείς ή ανθρωπογενείς, όπου είναι εφικτό. Επιπλέον, γίνεται σύγκριση με ποιοτικά όρια συγκεντρώσεων εδάφους (Ολλανδικά και Καναδικά όρια ποιότητας) αλλά και με παλαιότερες έρευνες ώστε να υπάρξει μία ολοκληρωμένη εικόνα ενδεχόμενης μεταβολής των συγκεντρώσεων στο έδαφος.

Πάρθηκαν 13 δείγματα επιφανειακού εδάφους, κυρίως γεωργικών εκτάσεων, πλησίον της λεκάνης του Ασωπού ποταμού, σε θέσεις πριν, μετά και κατά μήκος της Βιομηχανικής Περιοχής Τανάγρας. Στην συνέχεια ακολούθησε εργαστηριακή επεξεργασία, όπου ξεκινά με την προετοιμασία των δειγμάτων για ορυκτολογικές και γεωχημικές αναλύσεις. Ως προς την αναγνώριση της ορυκτολογίας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτινών-Χ (X-ray Diffraction - XRD), ενώ για τον χημικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων έγινε αρχικά διαλυτοποίηση με πυκνό HNO_3 και H_2O_2 ώστε τα δείγματα να είναι υπό την κατάλληλη μορφή για την φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) με φλόγα.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων έχουν άμεση συσχέτιση με γεωγενείς πηγές (ορυκτολογία και πετρώματα περιοχής) εκτός του Pb που προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές. Συγκριτικά με τα Ολλανδικά και τα Καναδικά όρια ποιότητας εδάφους, οι συγκεντρώσεις του Cr, Ni υπερβαίνουν τις τιμές και αυτό οφείλεται στο γεωλογικό υπόβαθρο (υπερβασικά πετρώματα). Τέλος, σε σύγκριση με παλαιότερες έρευνες που έγιναν στην ευρύτερη περιοχή, φαίνεται να μην υπάρχει σημαντική μεταβολή στην ποιότητα και στις συγκεντρώσεις των στοιχείων του εδαφικού καλύμματος, επομένως δεν υπήρξε μόλυνση το δεδομένο χρονικό διάστημα.

ABSTRACT

This thesis aims to conduct a geochemical analysis of the surface of the Asopos river basin, with a focus on potentially toxic elements. The area has been affected by high pollution levels, and the main objective is to identify the elements (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) and determine their origin as either geogenic or anthropogenic, if possible. In addition, a thorough analysis was carried out by comparing the concentrations in the soil not only with the Dutch and Canadian soil quality guidelines, but also with previous studies.

Thirteen surface soil samples were collected from mainly agricultural land along the Asopos river basin, within a short distance (km) of the Tanagra industrial area and were subsequently processed in the laboratory. The laboratory process involved several steps, including sample preparation, mineralogical and geochemical analysis. Mineral identification was carried out using the X-ray diffraction (XRD) method, while elemental concentrations were determined through dissolution with HNO₃ and H₂O₂ to properly treat the samples during Atomic Absorption Spectrometry (AAS) measurements.

The analysis results suggest that the concentration of elements is primarily related to geogenic sources, with the exception of Pb, which is believed to originate from anthropogenic sources. Compared to the Dutch and Canadian soil quality guidelines, it is noteworthy that the concentrations of Cr and Ni in the soil exceed the recommended values. This can be attributed to the geological background (ultramafic rocks). In comparison to previous surveys, it appears that the quality and concentrations of the soil elements have remained consistent. This indicates that there may not have been significant contamination during the period considered.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή.....	6
1.1 Σκοπός εργασίας.....	6
1.2 Περιοχή μελέτης.....	7
1.3 Γεωλογικό υπόβαθρο ευρύτερης περιοχής μελέτης.....	8
1.4 Γεωλογία της περιοχής μελέτης.....	9
1.5 Ορυκτολογικά στοιχεία περιοχής μελέτης Ασωπού.....	10
1.6 Κλιματολογικές συνθήκες.....	10
1.7 Βιομηχανική Περιοχή.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιβλιογραφική επισκόπηση.....	13
2.1 Χαρακτηριστικά μετάλλων.....	13
2.1.1 Νικέλιο (Ni), Χρώμιο (Cr).....	13
2.1.2 Μαγγάνιο (Mn).....	14
2.1.3 Χαλκός (Cu).....	15
2.1.4 Ψευδάργυρος (Zn).....	16
2.1.5 Σίδηρος (Fe).....	17
2.1.6 Μόλυβδος (Pb).....	17
2.2 Έδαφος.....	18
2.3 Μόλυνση, ρύπανση.....	19
2.4 Βαρέα μέταλλα.....	20
2.5 Έδαφος και ρύποι.....	20
2.6 Περιβαλλοντικές οδοί.....	21
2.7 pH εδάφους.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μεθοδολογία.....	23
3.1 Δειγματοληψία.....	23
3.2 Εργαστηριακή προεργασία.....	25
3.3 Διαλυτοποίηση με την μέθοδο EPA 3050B.....	25
3.5 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) με φλόγα.....	27
3.6 Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (X-ray Diffraction - XRD).....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Αποτελέσματα αναλύσεων.....	29
4.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων-XRD.....	29

4.2 Ποιοτικός έλεγχος χημικών αναλύσεων	30
4.2.1 Πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (Certified Reference Materials)	30
4.2.2 Τυφλά δείγματα (Blanks).....	31
4.2.3 Διπλά δείγματα (Duplicate samples).....	31
4.3 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων και χωρική κατανομή	32
4.4 Στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων	37
4.4.1 Συντελεστής συσχέτισης.....	37
4.4.2 Παραγοντική ανάλυση.....	39
4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων με όρια ποιότητας εδάφους.....	40
4.6 Σύγκριση με προηγούμενες έρευνες	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα έρευνας	42
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	43
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή

1.1 Σκοπός εργασίας

Το έδαφος είναι το ανώτερο τμήμα του φλοιού της γης. Αποτελείται από ανόργανα και οργανικά υλικά, μικροοργανισμούς και ρίζες φυτών. Το 1800 αποτέλεσε μια περίοδο αναζήτησης και τυχαίων ανακαλύψεων για τα εδάφη. Έγιναν έρευνες από ομάδες διαφόρων επιστημών με κατάρτιση σχετικά με την χημεία, τη φυσιολογία των φυτών, την γεωλογία, ενώ άλλοι ήταν έμπειροι ερασιτέχνες αλλά και παρατηρητές. Επιπλέον, πολλοί αγρότες πειραματίστηκαν με την χημεία του εδάφους προσπαθώντας να το μετατρέψουν σε καλλιεργήσιμο έδαφος. Από το 1800 έως και σήμερα διενεργούνται συνεχώς έρευνες για την σωστή λειτουργία του, καθώς έχει μεγάλη οικονομική και περιβαλλοντική σημασία με επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς.

Η σημασία του εδάφους για το περιβάλλον και τον άνθρωπο είναι πολυδιάστατη. Η παραγωγή πρώτων υλών, όπως τα τρόφιμα και τα καύσιμα, στηρίζεται κατά 90% από το έδαφος. Η τοποθέτηση και η δημιουργία δομικών έργων όπως κατασκευές μεγάλων κτηρίων αλλά και η δομή φραγμάτων και γεφυρών, βασίζεται στην εδαφολογία. Επίσης σημαντική λειτουργία αποτελεί η ενέργειά του ως παγκόσμια δεξαμενή απορρόφησης άνθρακα και η ρυθμιστική του ιδιότητα για το υδάτινο σύστημα.

Ένα όξινο έδαφος δεν ευνοεί την δέσμευση των ιχνοστοιχείων από τις αργλικές ενώσεις και οξείδια Fe, με αποτέλεσμα να γίνεται η εισροή τους στην κορεσμένη ζώνη (σε ορισμένες περιπτώσεις και στον υδροφόρο ορίζοντα). Έτσι, υπάρχει μόλυνση στο νερό, όπου χρησιμοποιείται για την ύδρευση και την άρδευση με την επικείμενη μόλυνση των τροφίμων μέσω των γεωργικών καλλιεργειών. Υπάρχουν και άλλες επιπτώσεις από την δυσλειτουργία του εδάφους, όπου στις περισσότερες ως τελικός αποδέκτης ορίζεται ο ανθρώπινος οργανισμός.

Η μόλυνση του εδάφους μπορεί να οφείλεται σε αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και ιχνοστοιχείων, οργανικούς ρύπους, άλατα κ.α. Οι πηγές των αυξημένων συγκεντρώσεων μπορεί να είναι γεωλογικής προέλευσης ή από ανθρωπογενείς παράγοντες όπως οι βιομηχανικές δραστηριότητες. Τις τελευταίες δεκαετίες, οι βιομηχανίες έχουν ραγδαία ανάπτυξη. Ενώ αποτελούν ένα αναπόσπαστο κομμάτι της κοινωνίας για την εξέλιξή της, τα απόβλητα που δημιουργούνται αποτελούν πιθανές εστίες μόλυνσης. Έτσι, συχνό φαινόμενο είναι η εμφάνιση περιβαλλοντικών

προβλημάτων κοντά σε βιομηχανικές ζώνες, όπως η παρουσία Cr^{6+} σε ύδατα, η επιβάρυνση του εδάφους με βαρέα μέταλλα, η εκφόρτιση ρύπων στην ατμόσφαιρα λόγω καύσης κ.α.

Συγκεκριμένα στην Ελλάδα, έχουν γίνει αρκετές έρευνες στα Οινόφυτα Βοιωτίας, αναφορικά με την έντονη βιομηχανική δραστηριότητα (Βιομηχανική ζώνη Οινοφύτων) που πλαισιώνεται από γεωργικές και κτηνοτροφικές εκτάσεις. Οι κάτοικοι της ευρύτερης περιοχής έχουν δείξει την δυσανεμία τους επί του θέματος μέσω διαμαρτυριών και ενστάσεων στην κοινότητα. Το ποτάμι του Ασωπού φαίνεται να έχει επηρεαστεί από διάφορα λύματα των βιομηχανιών, έχοντας συγκεντρώσεις Cr^{6+} που επηρεάζουν την καθημερινότητα και την ποιότητα ζωής των πολιτών. Έχουν γίνει αρκετές έρευνες στην περιοχή, τόσο στο έδαφος όσο και στο υδάτινο σύστημα του Ασωπού.

Η παρούσα εργασία πραγματοποιείται την γεωχημική ανάλυση μετάλλων σε επιφανειακά εδάφη σε μικρή απόσταση από τον Ασωπό ποταμό (σχεδόν 500 μέτρα), εστιάζοντας στην βιομηχανική ζώνη των Οινοφύτων. Επιπλέον γίνεται σύγκριση με παλαιότερες έρευνες που έγιναν στην ευρύτερη περιοχή με σκοπό τον εντοπισμό ενδεχόμενης μεταβολής στις συγκεντρώσεις των στοιχείων και στην ποιότητα του εδάφους.

1.2 Περιοχή μελέτης

Η κωμόπολη των Οινοφύτων βρίσκεται στην περιφέρεια της Στερεάς Ελλάδας και πιο συγκεκριμένα εντάσσεται στην περιφερειακή ενότητα της Βοιωτίας. Είναι μία αστικοποιημένη περιοχή, με έντονη γεωργοκτηνοτροφική δραστηριότητα και τοποθετείται νότια του νομού στην κοιλάδα του ποταμού Ασωπού, έχοντας 2.882 κατοίκους (σύμφωνα με την απογραφή του 2021). Η γεωμορφολογία της περιοχής των Οινοφύτων περιγράφεται από πεδινές εκτάσεις χωρίς έντονες υψομετρικές εναλλαγές. Ο ποταμός Ασωπός έχει μήκος περίπου 57 χιλιόμετρα διαπερνώντας το Συκάμινο, τον Ωρωπό, το Σχηματάρι και τα Οινόφυτα και τοποθετείται περί του ορίου της Αττικής και της Βοιωτίας. Πηγάζει κυρίως από τον Κιθαιρώνα αλλά και από άλλα ρέματα που προέρχονται μεταξύ Πάρνηθας και Δερβενοχωρίων.

Τις τελευταίες δεκαετίες κομβικό σημείο για τα Οινόφυτα αποτέλεσε η ανάπτυξη της βιομηχανικής ζώνης και η μετεγκατάσταση πολυάριθμων βιομηχανικών μονάδων. Η βιομηχανική περιοχή αποτελείται από βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας, επεξεργασίας μετάλλων, παραγωγή απορρυπαντικών και χημικών προϊόντων, παραγωγής λιπασμάτων και

γενικότερα γεωργικών φαρμάκων, φαρμακευτικών προϊόντων, παραγωγής χρωμάτων και βερνικιών, τροφίμων και αναψυκτικών, κατασκευής κραμάτων σιδήρου, χάλυβα, και κατασκευής καλωδιώσεων. Τα λύματα των βιομηχανιών ενδέχεται να μολύνουν τον Ασωπό ποταμό και δημιουργούνται από διαδικασίες όπως διατήρησης και λειτουργίας των μηχανών των εργοστασίων. Μετά την εγκατάσταση της βιομηχανικής περιοχής, εντοπίζονται περιβαλλοντικά προβλήματα τα οποία έχουν απασχολήσει την κοινότητα και έχουν αναδειχθεί μέσω διαμαρτυριών των κατοίκων. Φαίνεται πως τα βιομηχανικά και τα αστικά λύματα που πιθανώς καταλήγουν στον Ασωπό έχουν ως αποτέλεσμα τόσο την ρύπανση του ίδιου, όσο και του εδάφους. Σε αυτό το πρόβλημα συνεισφέρει και η ύπαρξη της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας (ΕΑΒ), η οποία ασχολείται με την συντήρηση, την επισκευή και την κατασκευή αεροσκαφών και αεροπορικών εξαρτημάτων. Για αυτές τις διεργασίες γίνεται χρήση πληθώρας χημικών, καθώς εκτελούνται ενέργειες όπως η επιχρωμίωση, η επικαδμίωση, η επινικελίωση και οι επιμεταλλώσεις με χαλκό, μόλυβδο, άργυρο. Αξιοσημείωτη είναι η ύπαρξη σιδηροδρομικού δικτύου αρκετά κοντά στον Ασωπό ποταμό, όπου για την τοποθέτηση των σιδηροδρομικών ραγών χρησιμοποιείται περιδοτites (πηγή χρωμίου).

Εικόνα 1.1: Θέση ποταμού Ασωπού και Βιομηχανική ζώνη



1.3 Γεωλογικό υπόβαθρο ευρύτερης περιοχής μελέτης

Η περιοχή των Οινόφυτων ανήκει στην Ενότητα της Ανατολικής Ελλάδας, και στην Υποπελαγονική Ζώνη. Αποτελείται από νηριτικούς ασβεστολιθικούς σχηματισμούς με τεμάχη σχιστόλιθων, ψαμμιτών, ασβεστόλιθων και πετρώματα της οφιόλιθικης σειράς (περιδοτites, σερπεντίνες, διορίτες,

ανδεδίτες). Τα υπάρχοντα ιζήματα πληρώσεως της λεκάνης είναι από αλλουβιακές αποθέσεις (χαλίκι, άμμος, άργιλος, πηλός Πλειοκαινικής-Πλειστοκαινικής ηλικίας) όπως ψαμμίτες, κροκαλοπαγή, άργιλους, μάργες, μαργαϊκούς ασβεστόλιθους. Οι ανώτερες αποθέσεις είναι ποταμοχειμμάριες, ενώ τα κατώτερα στρώματα είναι υφάλμυρα-λιμναία (Δούνας κ.α., 1978).

1.4 Γεωλογία της περιοχής μελέτης

Τεταρτογενές:

Ολόκαινο: υπάρχουν προσχωματικές αποθέσεις και αλλούβια (al), σύγχρονες προσχώσεις κοιλάδων, πεδιάδων και παράκτιες αποθέσεις, πλευρικά κορήματα και κώνοι κορημάτων. Η τοποθέτησή τους γίνεται σε πεδινές εκτάσεις ή βρίσκονται σε μικρού μεγέθους εσωτερικές λεκάνες (Εικόνα 1.2).

Πλειστόκαινο (και Πλειόκαινο από Νεογενές): υπάρχουν λιμναίες αποθέσεις όπως άμμοι, κροκαλοπαγή, άργιλοι, στρώματα τύρφης ή λιγνίτη, ενίοτε και κοκκινοχώματα (ποταμοχερσαίες αποθέσεις). Περιλαμβάνονται και ποταμολιμναίες αποθέσεις.

Νεογενές:

Ανώτερο Μειόκαινο- Πλειόκαινο: σχηματισμοί από κροκαλοπαγή και ερυθρούς άργιλους. Υπάρχουν λιμναίες αλλά και χερσαίες αποθέσεις με κροκαλοπαγή, άμμο, μάργες, κοκκινοχώματα, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, άργιλοι. Ενίοτε υπάρχουν κοιτάσματα λιγνιτών μέσα στις αποθέσεις (Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών).

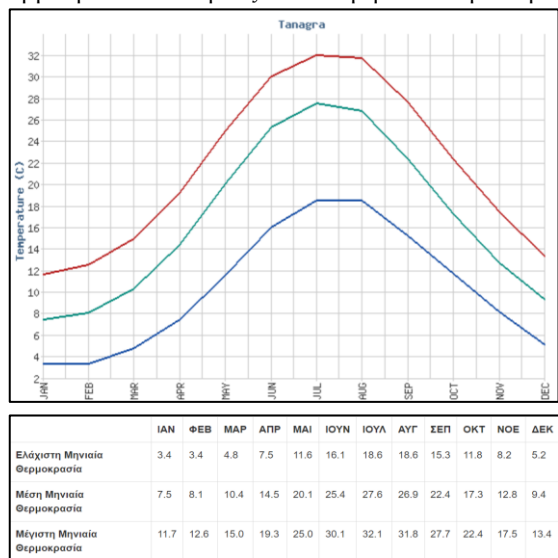
Τριαδικό:

Κατώτερο Ιουρασικό ή Ιουρασικό: παρουσιάζεται η πελαγονική ενότητα, Ασβεστόλιθοι (κυρίως βιοσπαρουδίτες) και δολομίτες μικροκρυσταλλικοί με έντονο τεκτονισμό, τοπικά της φάσεως "Hallstatt" (Επίδαυρος). Ως φάση Hallstatt ορίζεται ένας ανθρακικός σχηματισμός, από ερυθρούς κυρίως ασβεστολίθους με Τριαδικό στρωματογραφικό εύρος (Β. Τσελεπίδης 1989, Η φάση Hallstatt στα Θεόκαφτα Επίδαυρου).

Μετεωρολογική Υπηρεσία, στον μετεωρολογικό σταθμό της περιφέρειας Στερεάς Ελλάδας (περιοχή Τανάγρα) για το διάστημα 1957-2010:

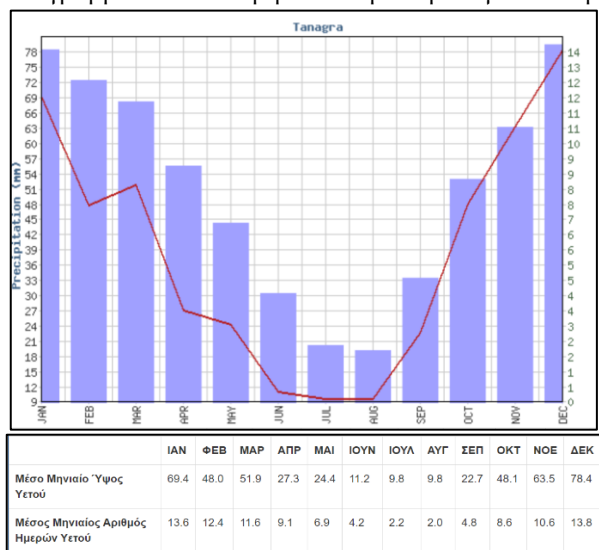
Θερμοκρασία (°C): Το θερμοκρασιακό εύρος στην περιοχή της Τανάγρας κυμαίνεται από 3,4 °C κατά τους χειμερινούς μήνες του Ιανουαρίου και Φεβρουαρίου, έως 32,1 °C τον Ιούλιο. Η μέση θερμοκρασία για τον Ιανουάριο είναι 7,5 °C, ενώ για τον Ιούλιο είναι 27,6 °C.

Εικόνα 1.3: Διάγραμμα θερμοκρασιακού εύρους °C ανά μήνα στον μετεωρολογικό σταθμό Τανάγρας



Βροχόπτωση (mm): Βάσει των κλιματικών δεδομένων, γίνεται αντιληπτό ότι η πιο υγρή περίοδος είναι το διάστημα μεταξύ του Οκτωβρίου- Μαρτίου, με το μεγαλύτερο ύψος βροχής να υπολογίζεται 78,4 mm τον Δεκέμβριο. Η περίοδος ξηρασίας κυμαίνεται μεταξύ των μηνών του Μαΐου-Αυγούστου με το χαμηλότερο ύψος βροχής 9.8 mm τον Ιούλιο και τον Αύγουστο.

Εικόνα 1.4: Διάγραμμα νετού ανά μήνα στον μετεωρολογικό σταθμό Τανάγρας



1.7 Βιομηχανική Περιοχή

Η Βιομηχανική περιοχή εντοπίζεται στο βορειοανατολικό μέρος της λεκάνης του Ασωπού ποταμού. Η βιομηχανική δραστηριότητα της περιοχής ξεκίνησε από τα τέλη του 1960 και σημειώνει συνεχή αύξηση κατά τις τελευταίες τρεις δεκαετίες. Βάσει μελέτης του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (1997), υπήρχαν 281 βιομηχανικές μονάδες, ενώ το 2007 απαριθμούσαν σε 407 βάσει του Μητρώου Αδειών Πυροσβεστικής Υπηρεσίας Οινοφύτων (Μασούρα Γ., 2008). Βάσει προσφάτων δεδομένων, πλέον δραστηριοποιούνται περισσότερες από 700 βιομηχανικές εγκαταστάσεις διαφορετικών τομέων όπως επεξεργασία μετάλλων, χυτήρια, παραγωγή χημικών προϊόντων και προϊόντων αλουμινίου, βαφεία-φινιστήρια και κλωστοϋφαντουργίες. Η αύξηση των βιομηχανικών μονάδων συνεπάγεται με την αύξηση των αποβλήτων τους. 385 βιομηχανίες χαρακτηρίστηκαν δυνητικά ρυπογόνες, και άλλες 151 εφαρμόζουν Cr στις παραγωγικές τους διαδικασίες ή παράγουν απόβλητα με περιεχόμενο Cr (Καραγιώργη Β., 2013).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιβλιογραφική επισκόπηση

2.1 Χαρακτηριστικά μετάλλων

2.1.1 Νικέλιο (Ni), Χρώμιο (Cr)

Το νικέλιο (Ni) είναι ένα αργυρόλευκο, σκληρό, εύπλαστο μέταλλο. Η αξιοποίησή του μπορεί να εντοπιστεί από την Εποχή του Χαλκού, όμως η αναγνώρισή του ως χημικό στοιχείο είναι σχετικά πρόσφατη. Το 1751 ο Σουηδός χημικός και μεταλλουργός Axel Fredrik Cronstedt απομόνωσε ένα λευκό μέταλλο από ορυκτά που προέρχονταν από ένα ορυχείο χαλκού (Cu)-κοβάλτιου (Co), ενώ προσπαθούσε να εξαγάγει Cu. Το Ni τοποθετείται μεταξύ του κοβαλτίου (Co) και του χαλκού (Cu) στην ομάδα 10 του περιοδικού πίνακα, στα στοιχεία μετάπτωσης. Υπάρχουν 10 ισότοπα Ni στην φύση και το πιο σταθερό έχει ατομικό αριθμό 28. Οι οξειδωτικές συνθήκες του Ni είναι 0 ή +2, αλλά μπορεί να είναι και +1, +3 υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις (Adriano, D. C., 2001). Η χρήση του στην σύγχρονη βιομηχανία αποτελείται από ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, καθώς χρησιμοποιείται σε νομίσματα, μπαταρίες, αυτοκίνητα, κοσμήματα αλλά και ως καταλύτης σε αντιδράσεις. Η συνηθέστερη χρήση Ni είναι η κατασκευή ανοξείδωτου χάλυβα, ένα κράμα που αποτελείται από 8%Ni, 18% Cr και 74% Fe.

Το χρώμιο (Cr) είναι γκριζο, σκληρό και εύθραυστο μέταλλο της 6^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα. Ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά σε ένα μετάλλευμα κόκκινου μόλυβδου (Pb) της Σιβηρίας το 1798 από τον Γάλλο χημικό Louis Nicholas Vauquelin, ο οποίος εξήγαγε το Cr από τον κροκοϊτή (PbCrO₄). Το πιο σταθερό ισότοπό του έχει ατομικό αριθμό 24. Οι σταθερές μορφές αυτού του στοιχείου είναι το τρισθενές Cr³⁺ και το εξασθενές Cr⁶⁺, αλλά μπορούν να υπάρχουν και άλλες καταστάσεις οξείδωσης μεταβατικά στους ζωντανούς οργανισμούς (Shanker et al., 2005). Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη χρώμα, διότι πολλές ενώσεις του είναι ποικιλόχρωμες. Από την ανάλυση όπλων που βρέθηκαν σε ορισμένους κινεζικούς λάκκους ταφής πριν από περισσότερα από 2.000 χρόνια, η χρήση του χρονολογείται από τον τρίτο αιώνα π.Χ. Στην σύγχρονη βιομηχανία οι χρήσεις του Cr είναι πολλές όπως στην μεταλλουργία, στην παραγωγή χαρτιού, χρωμάτων και χρωστικών ουσιών αλλά και σε επιμεταλλώσεις. Λόγω της υψηλής αντοχής του στη διάβρωση και της σκληρότητάς του, χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για τη δημιουργία ανοξείδωτου χάλυβα. Αυτή η εφαρμογή και οι επιμεταλλώσεις, αποτελούν σήμερα τις μεγαλύτερες χρήσεις του μετάλλου. Τα βιομηχανικά λύματα, έχουν μετατραπεί σε υλικό πλήρωσης σε πολυάριθμες θέσεις στις

οποιες η εισροή Cr^{6+} από τα εδάφη στα υπόγεια ύδατα αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για την υγεία (Salunkhe et al., 1998).

Το νικέλιο και το χρώμιο είναι στοιχεία που υπάρχουν σε όλους τους τύπους πετρωμάτων της λιθόσφαιρας με σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις συγκριτικά με άλλα μέταλλα. Συγκεκριμένα υψηλές συγκεντρώσεις νικελίου και χρωμίου έχουν βρεθεί σε σερπεντινωμένα πετρώματα. Τις τελευταίες δεκαετίες, η εκπομπή Cr και Ni από βιομηχανικές δραστηριότητες, κυρίως από την κατασκευή ανοξείδωτου χάλυβα και την χρήση εδαφοβελτιωτικών λιπασμάτων σε γεωργικά εδάφη, προκάλεσε εντοπιστική αύξηση των συγκεντρώσεων τους στο έδαφος (Gonnelli C., Giancarlo R., 2013). Το γεγονός αυτό, έχει οδηγήσει σε έντονο προβληματισμό για το περιβάλλον, καθώς τα δύο στοιχεία είναι τοξικά για τους ζωντανούς οργανισμούς και θεωρούνται επιβλαβή ακόμα και σε ποσότητες μg ή mg (Theodoridis et al., 2016).

2.1.2 Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο (Mn) είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 25 και βρίσκεται στην 7^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, στα στοιχεία μετάπτωσης. Είναι σκληρό, εύθραυστο και οξειδώνεται εύκολα. Είναι ένα από τα πιο άφθονα μέταλλα στην λιθόσφαιρα και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται σε μαφικά πετρώματα, σε εδάφη και ιζήματα πλούσια σε Fe αλλά και σε οργανική ύλη, όπου το Mn συγκεντρώνεται σε οριζόντες εμπλουτισμένους με οξειδία ή υδροξειδία του Fe. Η συγκέντρωση του Mn επηρεάζεται από την δομή και τη σύνθεση του ιζήματος και του εδάφους στο οποίο βρίσκεται. Ορυκτά του Mn είναι ο πυρολουσίτης MnO_2 , ο χαουσμανίτης Mn_3O_4 , ο μαγγανίτης MnOOH και ο ροδοχρωσίτης MnCO_3 . Η οξειδοαναγωγική κατάσταση του Mn κυμαίνεται από +2 έως +7 και επηρεάζεται τόσο από γεωχημικές όσο και από βιολογικές διεργασίες. Πιο συνηθισμένο είναι το κατιόν Mn^{2+} που αντικαθιστά εύκολα τις θέσεις άλλων διοθενών κατιόντων (π.χ. Fe^{2+} , Mg^{2+}) (Kabata-Pendias, 2011). Κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης, το Mn στα ορυκτά οξειδώνεται και απελευθερώνονται οξειδία Mn τα οποία καθιζάνουν και συγκεντρώνονται ως μορφές δευτερογενών ορυκτών Mn, συχνά υπό μορφή κροκάλων και κονδύλων. Σε τροπικά κλίματα μετά την διαδικασία της αποσάθρωσης το Mn συγκεντρώνεται ως υπολειμματικές αποθέσεις, ενώ σε πιο ψυχρά και υγρά κλίματα εκπλένεται από όξινα διαλύματα από τα ιζήματα και τα εδάφη.

Το Mn χρησιμοποιείται κυρίως στην μεταλλουργία για τον χάλυβα και τα διάφορα κράματα για την παροχή σκληρότητας και ανθεκτικότητας. Επιπλέον, τα κράματα Mn εφαρμόζονται και στις βιομηχανίες παραγωγής

ηλεκτρικών ειδών, χρωστικών ουσιών, κεραμικών ειδών και γυαλιού. Στον τομέα της γεωργίας είναι συστατικό λιπασμάτων, μυκητοκτόνων και ως συμπλήρωμα διατροφής. Στην ιατρική, υπό την μορφή υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4), χρησιμεύει ως καταλύτης σε διεργασίες απολύμανσης. Το γλυκονικό Mn ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{MnO}_{14}$), έχει ευρεία χρήση στη βιομηχανία φαρμάκων και τροφίμων.

Στους οργανισμούς το Mn είναι απαραίτητο, καθώς συντελεί στην ανάπτυξη του συνδετικού ιστού και επηρεάζει τον μεταβολισμό των υδατανθράκων και λιπών (Theodoridis et al., 2016).

2.1.3 Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός (Cu), είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 29, όλκιμο, ελατό, έχει ερυθρή απόχρωση και ανήκει στην 11^η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Είναι άφθονο στην λιθόσφαιρα και συγκεκριμένα κατατάσσεται στην 26^η θέση σε αφθονία (Lide, 2009). Η ύπαρξη χαλκού είναι γνωστή για τουλάχιστον 10.000 χρόνια, από αρχαίους πολιτισμούς. Η ονομασία του προέρχεται από την Κύπρο, όπου ο Cu εξορυσσόταν κυρίως κατά τη ρωμαϊκή εποχή. Τα πρώτα δείγματα τήξης Cu από απλές ενώσεις όπως ο μαλαχίτης ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) και ο αζουρίτης ($2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$) χρονολογούνται στο 5.000 π.Χ. Κράματα του Cu με Zn ή Sn για την παρασκευή ορείχαλκου ή χαλκού εφαρμόστηκε αμέσως μετά την ανακάλυψη του Cu. Η χρήση του διαδόθηκε τόσο πολύ στην Ευρώπη περίπου από το 2500 π.Χ. έως το 600 π.Χ., ώστε ονομάστηκε Εποχή του Χαλκού.

Ο Cu είναι απαραίτητος για την υγεία των ζωντανών οργανισμών. Εδάφη με χαμηλή συγκέντρωση Cu μπορεί να μην είναι αποδοτικά ως προς τις καλλιέργειες, ενώ οι αυξημένες συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις στους εδαφικούς οργανισμούς και να επηρεάσουν τη λειτουργία του εδαφικού οικοσυστήματος. Η τοξικότητα του Cu στους χερσαίους οργανισμούς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη βιοδιαθεσιμότητά του στο έδαφος και την ευαισθησία των οργανισμών. Η δευτερογενής δηλητηρίαση Cu μέσω της τροφικής αλυσίδας στον άνθρωπο θεωρείται χαμηλού κινδύνου (Oorts K., 2013). Στην σύγχρονη βιομηχανία, περίπου το 35% του συνολικού Cu που χρησιμοποιείται προέρχεται από ανακυκλωμένο Cu. Η παγκόσμια παραγωγή Cu έφθασε πάνω από 15 εκατομμύρια τόνους ετησίως 1 το 2008. Ο Cu χρησιμοποιείται κυρίως σε ηλεκτρικές εφαρμογές (65%) και στις κατασκευές (25%). Άλλες χρήσεις είναι οι μεταφορές (7%) και τα νομίσματα, τα γλυπτά, τα μουσικά όργανα και τα μαγειρικά σκεύη

(European Copper Institute, 2010). Η ευρεία χρήση του, έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ρύπων, οι οποίες έχουν προκαλέσει αυξημένες συγκεντρώσεις Cu στο περιβάλλον. Οι συγκεντρώσεις αυτές, μπορεί να οφείλονται σε γεωργικές δραστηριότητες (Hong et al, 1996).

2.1.4 Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος (Zn) είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 30, γαλάζιο-άσπρο και διαμαγνητικό. Ανήκει στην 12^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, στα στοιχεία μεταπτώσεως και αποτελεί το 24^ο πιο άφθονο μέταλλο στην Γη καθώς περιέχεται σε όλους τους τύπους εδαφών με συγκέντρωση 10-100 mg/kg. Αρχικά, η συγκέντρωση εξαρτάται από το μητρικό πέτρωμα και στην συνέχεια από τις φυσικοχημικές διεργασίες διάβρωσης και απόθεσης και από τις ανθρώπινες δραστηριότητες όπως οι βιομηχανίες και οι καλλιέργειες (Martens J., Smolders E., 2013). Τα πιο κοινά ορυκτά με μεγάλο ποσοστό συμμετοχής Zn στην δομή τους είναι ο σφαλερίτης και ο βουρτσιίτης (ZnS), ο σμισθονίτης (ZnCO₃) και ο ψευδαργυρίτης (ZnO)(Kabata-Pendias, 2011). Τα κράματα Zn (ορείχαλκος) χρησιμοποιήθηκαν από τους Ρωμαίους το 200 π.Χ. και ο μεταλλικός Zn κατασκευάστηκε για πρώτη φορά στην Ασία τον 20^ο αιώνα. Στην Ευρώπη, ο μεταλλικός Zn εισήχθη από την Ανατολή στο τέλος του Μεσαίωνα και η βιομηχανική παραγωγή ξεκίνησε στα μέσα του 18^{ου} αιώνα στο Μπρίστολ της Αγγλίας. Η παραγωγή αυξήθηκε με την πάροδο του χρόνου και σχεδόν διπλασιάστηκε τα τελευταία 20 χρόνια σε μια παγκόσμια κλίμακα παραγωγή 11,3×10⁶ τόνους το 2007 (ILZSG, 2008).

Το 50% του Zn χρησιμοποιείται για γαλβανικές εφαρμογές ενώ το υπόλοιπο χρησιμοποιείται για την παρασκευή ορείχαλκου και άλλων κραμάτων με βάση τον Zn. Επιπλέον χρησιμοποιείται ως καταλύτες σε διάφορες χημικές διαδικασίες, στην βιομηχανία αυτοκινήτων αλλά και στην ιατρική (Kabata-Pendias, 2011). Λόγω της παραγωγής έχει απελευθερωθεί Zn στο περιβάλλον μέσω αέρα, νερού και του εδάφους. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις στους οργανισμούς που ζουν στο έδαφος, στα φυτά και στον άνθρωπο. Δεν υπάρχει καμία γνωστή περίπτωση χρόνιας δηλητηρίασης από Zn σε ανθρώπους ή ζώα μέσω της τροφικής αλυσίδας, διότι το όριο φυτοτοξικότητας περιορίζει αποτελεσματικά τη μεταφορά του (Martens J., Smolders E., 2013).

2.1.5 Σίδηρος (Fe)

Ο σίδηρος (Fe) είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 26 και εντάσσεται στην 8^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, στα στοιχεία μετάπτωσης. Ο Fe είναι ένα από τα κύρια συστατικά της λιθόσφαιρας, καθώς η περιεκτικότητά του είναι περίπου 5% στον φλοιό της Γης. Είναι το τέταρτο αφθονότερο χημικό στοιχείο του φλοιού μετά το οξυγόνο (O), το πυρίτιο (Si) και το αργίλιο (Al). Ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες μπορεί να λαμβάνει χαρακτηριστικά σιδηρόφιλων, χαλκόφιλων ή και λιθόφιλων στοιχείων (Kabata-Pendias, 2011). Στα περισσότερα ορυκτά που σχηματίζονται κοντά στην επιφάνεια του φλοιού της Γης, ο Fe εμφανίζεται ως ιόν Fe^{3+} , ενώ στα βαθύτερα πετρώματα επικρατεί το ιόν Fe^{2+} . Από το 3.000 π.Χ. περίπου, ο Fe χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο και έχει διαδραματίσει κυρίαρχο ρόλο στον ανθρώπινο πολιτισμό. Αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μέταλλο σε όλους τους πολιτισμούς. Η μεταλλοφορία Fe εντοπίζεται κυρίως ως οξειδία Fe όπως ο αιματίτης (Fe_2O_3) ή ένυδρα οξειδία του Fe όπως ο γκαιτίτης ($FeO(OH)$). Σημαντικά κοιτάσματα Fe μπορεί επίσης να αποτελούνται από άλλα ορυκτά Fe, όπως ο σιδερίτης ($FeCO_3$), σιδηροπυρίτης (FeS), και ιλμενίτης ($FeOTiO_2$). Στο έδαφος η περιεκτικότητα Fe υπολογίζεται κατά μέσο όρο 3,5%, με αύξηση στα αργιλώδη εδάφη. Το χρώμα των εδαφών σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τις ποσότητες και τις μορφές των ενώσεων του Fe. Επομένως η περιεκτικότητά του χρησιμοποιείται για την ταξινόμηση και την περιγραφή εδαφικών διεργασιών.

Σε μικρές συγκεντρώσεις ο Fe είναι απαραίτητος για την ομαλή λειτουργία όλων των οργανισμών, αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να χαρακτηριστεί ως τοξικός. Στον ανθρώπινο οργανισμό είναι συνδεδεμένος με τις πρωτεΐνες του αίματος όπως και με την μεταφορά και την αποθήκευση οξυγόνου (Theodoridis et al., 2016). Ο Fe συναντάται στην βιομηχανία με πληθώρα χρήσεων, όπως στις βιομηχανίες χάλυβα για κατασκευή εργαλείων, φαρμακευτικά σκευάσματα, αλλά και στον τομέα της γεωργίας μέσω των λιπασμάτων.

2.1.6 Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος (Pb), είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 82 και ανήκει στην 14 ομάδα του περιοδικού πίνακα. Πιστεύεται ότι ο Pb είναι το πρώτο μέταλλο που εξήγαγε ο άνθρωπος και χρησιμοποιήθηκε εκτενώς στην αρχαιότητα για πολλούς σκοπούς (Nriagu, 1983). Έχει χαλκόφιλες ιδιότητες, με δύο καταστάσεις οξείδωσης +2,+4 αλλά κυρίως υπάρχει με την μορφή Pb^{2+} . Τα κυριότερα ορυκτά που περιέχουν Pb στην δομή τους είναι ο γαληνίτης (PbS),

αγκλεσίτης ($PbSO_4$) και ο κερουσίτης ($PbCO_3$). Η μέση περιεκτικότητα στον φλοιό της Γης εκτιμάται 15 mg/kg και υπάρχει μια τάση συγκέντρωσης σε όξινα πυριγενή πετρώματα και αργιλικά ιζήματα (Kabata-Pendias, 2011).

Στη σύγχρονη εποχή, η πρωταρχική χρήση του Pb είναι η παραγωγή ενώσεων αλυλικού Pb για την στη βενζίνη, ως χρωστικές ουσίες σε χρώματα και σε μπαταρίες αυτοκινήτων. Η εκτεταμένη χρήση του κυρίως στις αστικές περιοχές, λόγω της έντονης αστικοποίησης, έχει προκαλέσει ρύπανση του εδάφους, του νερού αλλά και της ατμόσφαιρας. Ο Pb και οι ενώσεις που δημιουργεί, συσσωρεύονται στα εδάφη και παραμένουν βιοδιαθέσιμα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η ανησυχία για τις επιπτώσεις στην υγεία λόγω της ρύπανσης από Pb και στην πρόληψή του από τους οργανισμούς, έχει ως αποτέλεσμα στην ανάπτυξη τεχνικών αποκατάστασης του εδάφους (Steinnes E., 2013).

2.2 Έδαφος

Το έδαφος ορίζεται ως το ανώτερο στρώμα που αποτελείται από χαλαρά ανόργανα ή οργανικά υλικά, καλύπτει την επιφάνεια της γης και προέρχεται από οργανικά ιζήματα ή από την αποσάθρωση των πετρωμάτων λόγω ατμοσφαιρικών και βιολογικών επιδράσεων. Περιέχει οργανική ουσία, ρίζες ανώτερων φυτών και μικροοργανισμούς. Το έδαφος έχει δύο σημαντικές ιδιότητες, την ικανότητα ιοντικής ανταλλαγής που οφείλεται στην παρουσία αργιλικών ορυκτών και το εδαφικό pH. Αυτές οι ιδιότητες είναι αλληλοσχετιζόμενες, επηρεάζουν την διαθεσιμότητα των φυτικών θρεπτικών συστατικών και υφίστανται παρεμβολές λόγω ρύπανσης (Κελεπερτζής Α., 2000).

Για πρακτικούς λόγους, το έδαφος χωρίζεται σε 3 μεγάλες κατηγορίες σύμφωνα με την μηχανική του σύσταση σε αμμώδες, αργιλώδες, πηλώδες (Εικόνα 2.1) (Τσιραμπίδης Α., 2008)

Αμμώδη, ή αλλιώς ελαφρά εδάφη ονομάζονται αυτά που έχουν ποσοστό άμμου της τάξης μεγαλύτερο του 70% και ποσοστό αργίλου μικρότερο από 15%. Έχουν μικρή ικανότητα συγκράτησης υγρασίας και θρεπτικών στοιχείων με εύκολες πρακτικές καλλιεργειών καθώς το νερό, ο αέρας και οι ρίζες το διαπερνούν ανεμπόδιστα. Άρα χαρακτηρίζονται από καλή αποστράγγιση όπως και από εύκολη θέρμανση-ψύξη. Υπάρχουν οι εξής υπό-κατηγορίες: αμμώδη, πηλοαμμώδη.

Αργιλώδη ή αλλιώς βαριά εδάφη ονομάζονται αυτά που έχουν ποσοστό αργίλου τουλάχιστον 35%. Έχουν μεγάλη ικανότητα συγκράτησης υγρασίας

και θρεπτικών συστατικών, λασιώνουν εύκολα αλλά οι καλλιέργειες δεν γίνονται με ευκολία. Συνήθως εμφανίζονται προβλήματα στράγγισης και αερισμού και οι ρίζες αναπτύσσονται συναντώντας εμπόδια. Υπάρχουν οι εξής υπό-κατηγορίες: αμμοαργιλώδη, ιλυοαργιλώδη, αργιλώδη.

Πηλώδη ή αλλιώς μέσης σύστασης εδάφη ονομάζονται αυτά που το ποσοστό τους σε άμμο, άργιλο και ιλύ είναι σχεδόν ίσες και εμφανίζουν μόνο τις επιθυμητές ιδιότητες της άμμου και της αργίλου. Αναλόγως το ποσοστό άμμου, αργίλου και ιλύος υφίστανται οι εξής υπό-κατηγορίες: πηλοαμμώδη, αμμοαργιλοπηλώδη, ιλυοπηλώδη, ιλυοαργιλοπηλώδη, ιλυώδη.

Εικόνα 2.1: Η ταξινόμηση του εδάφους με βάση την κοκκομετρία (Moris-Johnson, 1967)

Υλικό	Μέγεθος κόκκων σε mm
Άργιλος	<0,004
Ιλύς	0,004-0,062
Πολύ λεπτόκοκκη άμμος	0,062-0,125
Λεπτόκοκκη άμμος	0,125-0,25
Μεσόκοκκη άμμος	0,25-0,5
Χονδρόκοκκη άμμος	0,5-1,0
Πολύ χονδρόκοκκη άμμος	1,0-2,0
Πολύ μικρά χαλίκια	2,0-4,0
Μικρά χαλίκια	4,0-8,0
Χαλίκια μεσαίου μεγέθους	8,0-16,0
Χαλίκια μεγάλου μεγέθους	16,0-32,0
Χαλίκια πολύ μεγάλου μεγέθους	32,0-64,0

2.3 Μόλυνση, ρύπανση

Μόλυνση: μόλυνση του περιβάλλοντος αποτελεί η μορφή ρύπανσης που χαρακτηρίζεται από παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών στο περιβάλλον ή και δεικτών που υποδηλώνουν την πιθανότητα παρουσίας αυτών των μικροοργανισμών (Φυτιανός Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., 2009).

Ρύπανση: η έννοια της ρύπανσης σύμφωνα με τον ΟΗΕ «Ρύπανση θεωρείται η εισαγωγή από τον άνθρωπο στο περιβάλλον άμεσα ή έμμεσα ουσιών και ενέργειας με αποτέλεσμα βλαπτικές συνέπειες στους ζώντες οργανισμούς, κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, παρεμπόδιση των δραστηριοτήτων που γίνονται στη θάλασσα, στις λίμνες και στα ποτάμια (συμπεριλαμβανομένης της αλιείας), υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων προς χρήση και για ψυχαγωγικούς σκοπούς». Η σκόνη, τα χημικά, ο θόρυβος και η ακτινοβολία αποτελούν ρύπους που έχουν διάφορες πηγές, εκτεταμένες ή μη, όπως η γεωργία, οι μεταφορές, η οδική κυκλοφορία ή και η βιομηχανία. Το έδαφος αποτελεί πυλώνα για την λειτουργία του οικοσυστήματος και είναι θεμελιώδης πόρος για την ανθρώπινη ανάπτυξη και επιβίωση. Τις τελευταίες δεκαετίες η ρύπανση του εδάφους έχει γίνει αποδεκτή ως περιβαλλοντικό πρόβλημα τόσο στις ανεπτυγμένες όσο και στις αναπτυσσόμενες χώρες, λόγω των επιπτώσεων της στην χρήση γης. Πέρα από

πολυάριθμους εδαφικούς ρύπους, τα βαρέα μέταλλα είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα λόγω της υψηλής τους τοξικότητας και ανθεκτικότητας στο περιβάλλον.

2.4 Βαρέα μέταλλα

Βαρέα μέταλλα αποτελούν οποιοδήποτε μεταλλικό χημικό στοιχείο που έχει σχετικά υψηλή πυκνότητα (πυκνότητα $> 5 \text{ g/cm}^3$) και είναι τοξικό ή δηλητηριώδες σε χαμηλές συγκεντρώσεις, όπως Cd, As, Cr, Ti, Pb (Tchounwou et al., 2012). Οι κύριες πηγές των βαρέων μετάλλων είναι οι φυσικοί-γεωλογικοί παράγοντες όπως η διάβρωση πετρωμάτων και οι θερμές πηγές και οι ανθρωπογενείς παράγοντες όπως εξορύξεις μεταλλευμάτων ή αντίστοιχες βιομηχανίες, γεωργοκτηνοτροφική δραστηριότητα, εκπομπή καυσαερίων οχημάτων. Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να μεταφερθούν από το έδαφος σε άλλα οικοσυστήματα όπως τα υπόγεια ύδατα και τις καλλιέργειες και κατά συνέπεια να μολυνθούν τα αποθέματα νερού, τα γεωργικά προϊόντα και η τροφική αλυσίδα (Abioye O. P., 2011).

2.5 Έδαφος και ρύποι

Οι ρύποι μπορεί να έχουν φυσική ή ανθρωπογενή πηγή προέλευσης. Οι φυσικές πηγές μπορεί να προέρχονται από παράγωγα αποσάθρωσης πετρωμάτων ή από την μετακίνηση ιζημάτων. Ανθρωπογενείς πηγές αποτελούν τα παράγωγα μίας ανθρώπινης δραστηριότητας όπως τα καυσαέρια, σκόνες, παράγωγα και απόβλητα βιομηχανιών. Μπορεί να είναι είτε πρωτογενείς πηγές όπου τα βαρέα μέταλλα έχουν προστεθεί στο έδαφος έπειτα από επεξεργασία του εδάφους, είτε ως δευτερογενείς όπου η προσθήκη είναι αποτέλεσμα γειτονικής δραστηριότητας όπως υπολείμματα μεταλλουργικών διεργασιών ή αιωρούμενη σκόνη (Κελεπερτζής Α., 2000).

Οι ρύποι χωρίζονται σε υποκατηγορίες όπως οργανικοί και ανόργανοι. Οι οργανικοί ρύποι θεωρούνται οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH), δηλαδή ημιπτητικές οργανικές ενώσεις που απελευθερώνονται κατά την ατελή καύση και την πυρόλυση της οργανικής ύλης, πολυχλωριομένα διφαινύλια (PCB) των οποίων η διάλυση στο νερό είναι πολύ δύσκολη και είναι πολύ ανεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι ελαφροπτητικοί χλωροϋδρογονάνθρακες (VCHC), οι διοξίνες (PCDD) που δημιουργούνται κατά την ατελή καύση οργανοχλωριούχων ενώσεων, χλωριούχων πολυμερών, όπως το PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο), όπως και διάφοροι υδρογονάνθρακες πετρελαίου εντάσσονται στην κατηγορία των οργανικών ρύπων (Σαββίδης Σ.,

2019). Οι κυριότεροι ανόργανοι ρύποι είναι τα βαρέα μέταλλα (As, Cd, Hg, Al, Pb), ραδιενεργά ισότοπα, διοξειδία του θείου, ενώσεις του αζώτου (νιτρικά, νιτρώδη, αμμωνιακά).

Το έδαφος θεωρείται ως ένας υποδοχέας ρύπων καθώς συνιστά λεκάνη συλλογής αυτών. Οι εδαφικοί ρύποι δεν είναι τόσο εύκολο να αραιωθούν όσο οι ρύποι των υδάτων, καθώς τα εδάφη δεν μετακινούνται με ευχέρεια, γεγονός που καθιστά την αφαίρεση τους αρκετά δύσκολη.

2.6 Περιβαλλοντικές οδοί

Η απελευθέρωση των μετάλλων στο περιβάλλον γίνεται μέσω περιβαλλοντικών οδοί. Τα μέταλλα και οι ενώσεις τους μπορούν να απελευθερωθούν σαν διαλύματα, σωματίδια ή και αέρια, και ακολουθούν γεωχημικούς και βιολογικούς δρόμους με κατάληξη στο έδαφος, στα ιζήματα και στους οργανισμούς.

Οι κύριες ροές κατανομής είναι:

Η ποτάμια διασπορά, κατά την οποία τα τοξικά βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους που εισέρχονται σε ένα υδάτινο μέσο, μεταφέρονται και καταστρέφουν το υδάτινο οικοσύστημα. Με αυτό τον τρόπο, είναι πιθανή η μόλυνση γεωργικών καλλιεργειών, άρα και των γεωργικών προϊόντων (τροφήμα) με τελικό αποδέκτη τον ανθρώπινο οργανισμό.

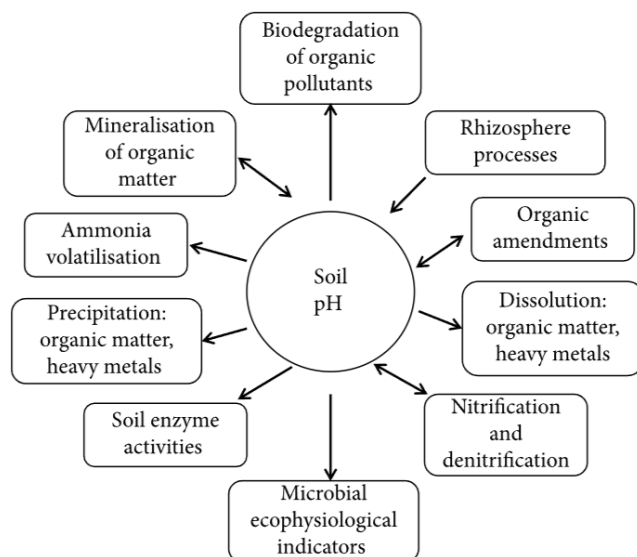
Η ατμοσφαιρική διασπορά (και διασπορά λόγω βαρύτητας), μέσω της οποίας τα μέταλλα ελευθερώνονται στον αέρα, μεταφέρονται από τον άνεμο και καταλήγουν στο έδαφος. Η κατάληξη του σωματιδίου που έχει απελευθερωθεί σχετίζεται και με τον όγκο του, καθώς σωματίδια διαμέτρου <1 μm, δεν επηρεάζονται σημαντικά από την βαρύτητα και η κίνησή τους είναι ελεγχόμενη κυρίως από τους στροβίλους του αέρα και την θερμοκρασία (Κελεπερτζής Α., 2000).

2.7 pH εδάφους

Ως ενεργός οξύτητα ή pH ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των διαλυμένων ιόντων H^+ σε ένα υδατικό διάλυμα. Κάθε διάλυμα έχει μία συγκεκριμένη τιμή pH, καθώς αποτελεί μονάδα μέτρησης της ποσότητας των ατόμων H^+ και συνεπάγεται τον καθορισμό της οξύτητας και της αλκαλικότητας. Η κλίμακα pH εκτείνεται από το 0 έως το 14, με το 7 να ορίζει το ουδέτερο σημείο. Ένα δείγμα που έχει τιμές pH από 0-7 θεωρείται όξινο (οξύτητα), ενώ με τιμές από 7-14 θεωρείται αλκαλικό (αλκαλικότητα).

Συγκεκριμένα το εδαφικό pH συσχετίζεται με την συγκέντρωση των H^+ σε ένα εδαφικό διάλυμα. Η σημασία του εδαφικού pH τονίζεται κυρίως με την ιδιότητά του να «προσδιορίζει» την προσρόφηση των μετάλλων στο έδαφος ή την εισχώρησή τους στην κορεσμένη ζώνη του υδροφόρου ορίζοντα. Η σημασία αυτή, έχει παρομοιαστεί και σαν την θερμοκρασία ενός ασθενή κατά την διάρκεια ιατρικών διαγνώσεων, καθώς οι τιμές του παρέχουν άμεσες πληροφορίες για την κατάσταση του εδάφους και την αναμενόμενη κατεύθυνση πολλών εδαφικών διεργασιών (Neina D., 2019). Ένα αλκαλικό έδαφος διευκολύνει την προσρόφηση των οξειδίων και γενικότερα των μετάλλων, σε αντίθεση με ένα όξινο και κατά συνέπεια υπάρχει επίδραση στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, τις αντιδράσεις καθίζησης και στο ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας των ιόντων.

Εικόνα 2.2: Βιογεωχημικές διεργασίες και η συσχέτισή τους με το pH του εδάφους (Neina D., 2019)



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μεθοδολογία

Για την συγκεκριμένη έρευνα έγιναν οι απαραίτητες διαδικασίες στην ύπαιθρο όπως η παρατήρηση του περιβάλλοντος για τυχόν επιφανειακές πηγές μόλυνσης, δειγματοληψία, επεξεργασία των δειγμάτων αλλά και ανάλυση στο εργαστήριο (προετοιμασία των δειγμάτων για χημικές αναλύσεις, χημικές αναλύσεις, ορυκτολογικός προσδιορισμός κ.α.). Η μέθοδος δειγματοληψίας και οι διαδικασίες ανάλυσης που θα επλεχθούν για μία έρευνα εξαρτώνται από τους στόχους και τα διαθέσιμα μέσα.

Εικόνα 3.1: χάρτης θέσεων δειγματοληψίας μέσω του προγράμματος G.I.S.



3.1 Δειγματοληψία

Στην διαδικασία συλλογής δειγμάτων για την εργαστηριακή επεξεργασία είναι σημαντικό να υπάρχουν αρκετά δείγματα, ώστε τα αποτελέσματα να είναι όσον το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτικά για την περιοχή μελέτης. Συλλέχθηκαν αθροιστικά 13 δείγματα από 13 θέσεις, προσδιορισμένες με GPS, γύρω από τον Ασωπό ποταμό την περίοδο του Μαρτίου 2023. Τα δείγματα αυτά ήταν κυρίως από γεωργικές και καλλιεργημένες εκτάσεις. Από το σημείο 1 μέχρι το σημείο 6 οι σχηματισμοί που εντοπίζονται είναι ανθρακικοί με ασβεστολιθικούς όγκους. Στις θέσεις 7 έως και 13, υπήρχαν σε κοντινές αποστάσεις κτίσματα και οδικό δίκτυο, και τα σημεία 7 έως 10 είναι σε κοντινή απόσταση με την Βιομηχανική περιοχή. Συγκεκριμένα από το σημείο 7 και έπειτα εντοπίζονται αλλαγές στην λιθολογία με αλλούβια και ξεκινάει η οικιστική περιοχή, με το οδικό δίκτυο να βρίσκεται σε απόσταση μικρότερη των 3 χιλιομέτρων (εκτός από το σημείο 1 όπου βρίσκεται δίπλα από περιφερειακό δρόμο Θηβών-Ελευσίνας).

Στην επιφάνεια των εδαφών υπήρχαν ξένα σώματα όπως περιπτώματα από ζώα εκτροφής, λιπάσματα αλλά και υπολείμματα από φυσιγγία (πιθανότατα από κάποια κυνηγετική δραστηριότητα). Οι εκτάσεις ήταν νωπές από πρόσφατες βροχοπτώσεις αλλά και οργωμένες για την προετοιμασία σποράς λόγω εποχής. Η δειγματοληψία έγινε από τα πρώτα 20 εκατοστά του επιφανειακού εδάφους, από τρεις κορυφές με τριγωνική διάταξη και πλευρική απόσταση περίπου 1,5-2 μέτρων ώστε να υπάρξει αντιπροσωπευτικό δείγμα της θέσης.

Τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το γεωλογικό σφυρί, πλαστική σέσουλα και πλαστικές σακούλες (ξένα σώματα που υπήρχαν στην περιοχή απομακρύνθηκαν). Τα δείγματα μεταφέρθηκαν με πλαστική σέσουλα σε πλαστικές σακούλες μεγέθους 24x35 εκατοστών, μάζας 1000 g περίπου. Σε κάθε σακούλα αναγραφόταν ο κωδικός του δείγματος και η θέση. Επιπλέον, έγινε η απομάκρυνση ριζών, κλαδιών και πετρών που υπήρχαν.

Εικόνα 3.2: Χαρακτηριστικές φωτογραφίες από την διαδικασία δειγματοληψίας



3.2 Εργαστηριακή προεργασία

Τα δείγματα περιείχαν ίχνη από ρίζες, μικρά κλαδιά αλλά και πέτρες λόγω του οργώματος των καλλιεργήσιμων εδαφών. Μετά την ξήρασή τους για την απομάκρυνση της υγρασίας, έγινε αποσβόλωση σε γουδί πορσελάνης με απώτερο σκοπό τα δείγματα να είναι πιο λεπτόκοκκα από την αποξηραμένη τους μορφή, για να κοσκινιστούν. Μετά την κονιοποίηση όλα τα δείγματα κοσκινίστηκαν σε κόσκινα με οπές των 2 mm. Τυχόν κλαδιά, ρίζες ή πέτρες που υπήρχαν αφαιρέθηκαν. Τα τελικά δείγματα <2 mm κονιοποιήθηκαν με γουδί από καρβίδιο του βολφραμίου (WC) (Εικόνα 3.3) σε μορφή πούδρας ώστε να γίνει διήθηση και η ανάλυση στο XRD για την εύρεση της ορυκτολογικής σύστασης. Σε κάθε αλλαγή δείγματος, το γουδί καθαριζόταν με την χρήση πεπιεσμένου αέρα και ακετόνης με σκοπό την αποφυγή επιμόλυνσης από δείγμα σε δείγμα.

Εικόνα 3.3: Γουδί από καρβίδιο του βολφραμίου (WC)



3.3 Διαλυτοποίηση με την μέθοδο EPA 3050B

Η διαδικασία της διαλυτοποίησης έγινε με την μέθοδο EPA 3050B, με σκοπό τον προσδιορισμό του ψευδο-ολικού περιεχομένου σε μέταλλα των εδαφών. Για αυτήν την μέθοδο χρειάστηκε να ζυγιστεί ποσότητα 1 g από κάθε δείγμα με ζυγό ακριβείας 4 δεκαδικών. Επιπλέον, για την αξιοπιστία και την ακρίβεια της μεθόδου υπήρξαν 4 διπλά δείγματα, 4 τυφλά δείγματα (BLANK A, BLANK B, BLANK C, BLANK D) καθώς και 2 δείγματα από πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (Certified Reference Materials- CRM) 2907a και 2711a σε ποσότητες 1 g και 0.25 g αντίστοιχα.

Μετά την διαδικασία της ζύγισης τα δείγματα αφέθηκαν για περίπου 24 ώρες με 10 ml αραιό HNO_3 (αραιωμένο 1:1) καλυμμένα με υάλους ωρολογίου. Με την προσθήκη του αραιού HNO_3 παρατηρήθηκε σε συγκεκριμένα δείγματα

αναβρασμός που σηματοδοτεί την παρουσία μεγάλης συγκέντρωσης ανθρακικών ενώσεων. Η αρχική απόχρωση των δειγμάτων ήταν καφέ όπως τα κοινά εδάφη. Μετά από 24 ώρες υπήρξε αλλαγή σε μια πιο κίτρινη απόχρωση.

Επόμενο βήμα αποτελεί η τοποθέτησή τους σε θερμοτράπεζα ανά 6 δείγματα καλυμμένα με υάλους ωρολογίου. Τα δείγματα τοποθετούνται για 15 λεπτά σε θερμοτράπεζα όταν είναι σε θερμοκρασία 90°C (\pm 5). Έπειτα τα απομακρύνουμε από την θερμοτράπεζα και προσθέτουμε 5 ml πυκνό HNO₃ 65%. Τοποθετούνται πάλι στην θερμοτράπεζα με τις υάλους. Σε αυτό το στάδιο είναι σημαντική η παρατήρηση για τυχόν αλλαγή του χρώματος. Στα πρώτα 15 λεπτά είναι πιθανόν να εμφανιστεί στα τοιχώματα του ποτηριού ζέσεως μια κίτρινη έως καστανέρυθρη απόχρωση. Σε αυτήν την περίπτωση θα χρειαστεί να προσθέσουμε ακόμα 5 ml πυκνό HNO₃, ώσπου να παρατηρηθεί από χρωματισμός. Μετά το πέρας των πρώτων 15 λεπτών αφαιρούμε τις υάλους και αφήνουμε για ακόμα 15 λεπτά.

Έπειτα από την τελική προσθήκη πυκνού HNO₃ αφαιρούμε τις υάλους ενώ τα δείγματα παραμένουν στην θερμοτράπεζα έως να φτάσουν 5 ml σε ποσότητα. Σε αυτήν την διαδικασία θέλουμε τα δείγματα να μην αναβράζουν έντονα, χαμηλώνουμε την θερμοκρασία. Στην συνέχεια αφαιρούμε τα δείγματα από την θερμοτράπεζα. Όταν φτάσουν σε θερμοκρασία δωματίου προσθέτουμε 2 ml H₂O και 3 ml H₂O₂ 30%. Τοποθετούνται πάλι στην θερμοτράπεζα και εκεί θα παρατηρηθεί αναβρασμός των δειγμάτων. Όσο παρατηρείται ακόμα αναβρασμός στα δείγματα προσθέτουμε ακόμα 1 ml H₂O₂ έως να πάψει ο αναβρασμός, χωρίς όμως να ξεπεράσουμε τα 10 ml H₂O₂. Τα δείγματα παραμένουν στην θερμοτράπεζα για να εξατμιστούν μέχρι να φτάσουν 5 ml χωρίς υάλους και στην συνέχεια αφαιρούμε.

Σε αυτό το σημείο η διαδικασία της διαλυτοποίησης έχει ολοκληρωθεί και ξεκινάει η διήθηση των δειγμάτων. Για την διήθηση τοποθετούνται 6 χωνιά στο στατώ και από κάτω 6 ογκομετρικοί σωλήνες των 100 ml. Αφότου τα δείγματα διηθήθηκαν προστέθηκε απεσταγμένο νερό έως τη χαραγή.

Εικόνα 3.4: Δείγματα στην θερμοτράπεζα



3.5 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) με φλόγα

Πλέον τα εδαφικά διαλύματα είναι σε υγρή μορφή. Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) με φλόγα αποτελεί μία τεχνική προσδιορισμού χημικών στοιχείων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cd, Cu, Mn, Fe) σε υγρά διαλύματα. Η βασική αρχή αυτής της μεθόδου είναι ότι η ακτινοβολία που προσπίπτει στα άτομα ενός στοιχείου απορροφάται από τα ηλεκτρόνια του. Με αυτόν τον τρόπο τα ηλεκτρόνια διεγείρονται και μεταπίπτουν σε στιβάδες υψηλότερης ενέργειας. Αυτή η διέγερση είναι χαρακτηριστική της ηλεκτρονιακής δομής του ατόμου και της ενέργειας που δέχθηκε, μετρώντας την διαφορά έντασης.

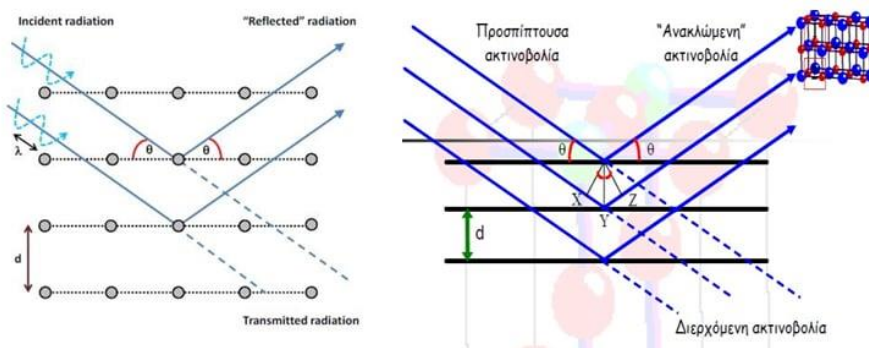
Για να μετρηθεί η συγκέντρωση κάθε στοιχείου χρειάζεται να δημιουργηθεί καμπύλη βαθμονόμησης μέσω πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης. Η καμπύλη βαθμονόμησης είναι γραμμική για το εύρος των συγκεντρώσεων που πρόκειται να αναλυθούν. Σε περίπτωση που η συγκέντρωση των στοιχείων στα δείγματα υπερβαίνει την γραμμική περιοχή, απαιτείται αραιώση των δειγμάτων. Σε ορισμένα στοιχεία, όπως το Mn, χρειάστηκε να γίνει αραιώση 1:10, δηλαδή 1 ml δείγματος και 9 ml απεσταγμένου νερού.

3.6 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-ray Diffraction - XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) είναι μία ορυκτοδιαγνωστική μέθοδος σε δείγματα με μορφή πούδρας-κρυσταλλικής σκόνης, για την αναγνώριση των ορυκτών που περιέχονται στα δείγματα. Συγκεκριμένα, αναλύθηκαν 10 δείγματα (θέσεις 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 11, 13). Οι θέσεις 6, 9, 12 είναι αρκετά κοντά σε απόσταση με τις άλλες και για ευχέρεια χρόνου δεν αναλύθηκαν.

Οι μοίρες στις οποίες προσπίπτει η ακτινοβολία X είναι 3-65° με σταθερή ταχύτητα 1°/sec, δηλαδή η διάρκεια της ακτινοβολήσης ήταν 62 λεπτά για κάθε δείγμα. Η αρχή της περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD) βασίζεται στην ικανοποίηση της συνθήκης του νόμου του Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$. Ως d ορίζεται η πλεγματική απόσταση των κρυστάλλων του εκάστοτε ορυκτού, μεταξύ δύο παράλληλων διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων. Γίνεται ακτινοβολήση με δέσμη ακτινών X, με συγκεκριμένο μήκος κύματος λ , σε συγκεκριμένες τιμές της γωνίας πρόσπτωσης θ . Από αυτήν την διαδικασία καταγράφεται η ανακλώμενη και περιθλώμενη ακτινοβολία (υπό καθορισμένη γωνία 2θ ώστε να συμβεί η ενισχυτική συμβολή).

Εικόνα 3.5α και 3.5β: Γραφικές απεικονίσεις της ενισχυτικής συμβολής



Η καταγραφή της ακτινοβολίας ήταν συνεχής και για τα 62 λεπτά ακτινοβολήσης. Έπειτα, αφότου συλλέχθηκαν τα 10 ακτινοδιαγράμματα από τα δείγματα (ένα ακτινοδιάγραμμα για κάθε δείγμα), έγινε η αναγνώριση των ορυκτών από το πρόγραμμα EVA. Η ορυκτολογική αναγνώριση βασίστηκε στα αποτελέσματα του προγράμματος αλλά και στην γεωλογία της περιοχής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Αποτελέσματα αναλύσεων

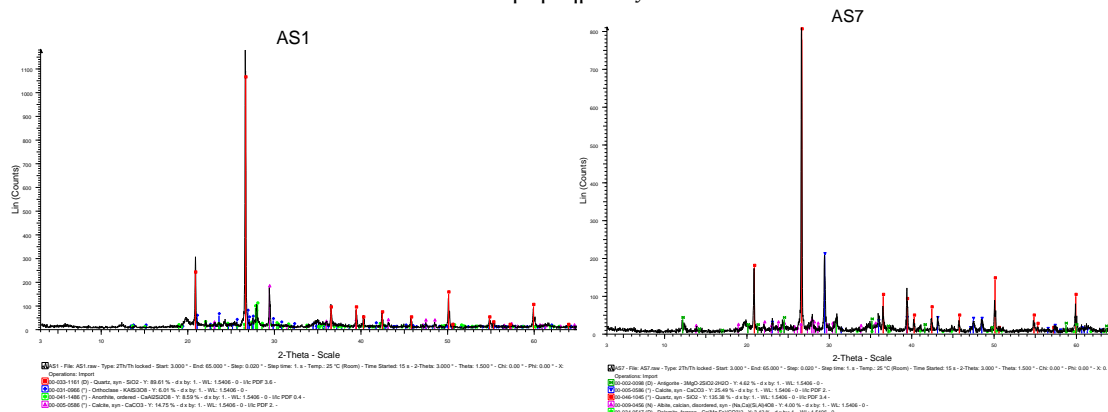
4.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων-XRD

Στις αναλύσεις που έγιναν με το XRD και στην μετέπειτα επεξεργασία των δεδομένων με το λογισμικό επεξεργασίας EVA (Εικόνα 4.1) αναδείχθηκε πως η ορυκτολογία των δειγμάτων ήταν παρόμοια σε όλα τα δείγματα με μικρές διαφοροποιήσεις. Πιο αναλυτικά, συχνότερα ορυκτά αποτελούν ο χαλαζίας, ο ασβεστίτης, ο δολομίτης, ο αντιγορίτης, το θηρόκλαστο και ο τάλκης. Στο δείγμα AS5 υπήρχε χλωρίτης και καολινίτης. Επίσης στο δείγμα AS10 εμφανίζεται ο χλωρίτης. Τα δείγματα AS11 και AS13 περιείχαν καολινίτη, μοντμοριλλονίτη αλλά και μοσχοβίτη τα οποία σχετίζονται με εξαλλοιώσεις.

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι τα παραπάνω ευρήματα είναι συμβατά με τη γεωλογία της περιοχής, καθώς τα εν λόγω ορυκτά είναι χαρακτηριστικά των πετρωμάτων που εντοπίζονται στην ευρύτερη περιοχή μελέτης. Ειδικότερα, από τους σχιστοκερατολίθους προκύπτουν ο χαλαζίας, τα φυλλοπυριτικά ορυκτά και οι άστριοι ενώ από τα ανθρακικά πετρώματα προκύπτουν ο ασβεστίτης και ο δολομίτης. Ο σερπεντίνης προέρχεται από την αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων που μεταβάλλονται στη σχιστοψαμμικοκερατολιθική διάπλαση (Αντιβάχη Δ.Ν., 2010).

Σύμφωνα με έρευνα από την Αντιβάχη Δανάη στην μεταπτυχιακή διατριβή «Περιβαλλοντική-Γεωχημική Έρευνα Εδαφών Περιοχών Βοιωτίας», 2010, η ορυκτολογία της λεκάνης του Ασωπού αποτελείται από ορυκτά όπως ο ασβεστίτης, δολομίτης, ανκερίτης, ορυκτά των αστρίων, φυλλοπυριτικά, χαλαζίας, χρωμίτης, ολιβίνη, πυροξένους. Σύμφωνα με αυτά, οι αναλύσεις που έγιναν είναι σύμφωνες με τις ενδεχόμενες, όπως και με την γεωλογία της περιοχής (Δούνας κ.α., 1978).

Εικόνα 4.1: Ενδεικτικά διαγράμματα από τα δείγματα στις θέσεις 1, 7 έπειτα από επεξεργασία στο πρόγραμμα EVA. Τα διαγράμματα των υπόλοιπων θέσεων παρατίθενται στην ενότητα του παραρτήματος.



4.2 Ποιοτικός έλεγχος χημικών αναλύσεων

Ο ποιοτικός έλεγχος αποσκοπεί στον έλεγχο της αξιοπιστίας των χημικών αναλύσεων. Για την διεξαγωγή του ποιοτικού ελέγχου υπήρξαν τα δείγματα από πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (Certified Reference Materials), τυφλά δείγματα (Blanks), διπλά δείγματα (Duplicate samples). Αυτού του είδους δείγματα χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ακρίβειας (Blanks), της επαναληψιμότητας (Duplicate samples) και των ορίων ανίχνευσης της μεθόδου (Certified Reference Materials). Η επεξεργασία τους ως προς την διαλυτοποίηση ήταν ταυτόχρονη με όλα τα δείγματα εδάφους.

4.2.1 Πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (Certified Reference Materials)

Τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το NIST 2711a και NIST 2709a. Τα CRM υποδεικνύουν την ακρίβεια της μεθόδου καθώς γίνεται σύγκριση των δειγμάτων με τις γνωστές συγκεντρώσεις στοιχείων των CRM. Οι αποδεκτές τιμές κυμαίνονται μεταξύ 80-120 mg/kg. Κάποια στοιχεία αποκλείουν αρκετά από τις συγκεκριμένες τιμές, ιδίως του 2711a καθώς έγινε χρήση 0,25 g, ενώ με το NIST 2709a έγινε χρήση 1 g. Η συνολική εικόνα των μετρήσεων παραπέμπει σε ακριβή αποτελέσματα (Πίνακας 4.1).

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η απόκλιση των τιμών του Cd θεωρείται μεγάλη, με αποτέλεσμα να μην σχολιαστεί περαιτέρω στην έρευνα.

Πίνακας 4.1: Πίνακας συγκεντρώσεων Πιστοποιημένων υλικών αναφοράς CRM

CRM-NIST 2709a			
Στοιχείο	Μετρηθείσα συγκέντρωση (mg/kg)	Πιστοποιημένες τιμές αναφοράς (mg/kg)	Ανάκτηση (%)
Pb	23,0	17,3	132,9
Zn	65,3	103	63,4
Ni	72,5	85	85,3
Cr	143,9	130	110,7
Cd	3,8	0,371	1021,3
Cu	23,3	33,9	68,7
Mn	378,2	529	71,5
Fe	19512,2	33600	58,1

CRM-NIST 2711a			
Στοιχείο	Μετρηθείσα συγκέντρωση (mg/kg)	Πιστοποιημένες τιμές αναφοράς (mg/kg)	Ανάκτηση (%)
Pb	1033,7	1400	73,8
Zn	370,8	414	89,6
Ni	26,3	21,7	121,3

Γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε επιφανειακά εδάφη από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού

Cr	94,5	52,3	180,7
Cd	3,8	54,1	7,0
Cu	23,3	140	16,6
Mn	378,2	675	56,0
Fe	19512,2	28200	69,2

4.2.2 Τυφλά δείγματα (Blanks)

Στην έρευνα χρησιμοποιήθηκαν 4 τυφλά δείγματα. Τα τυφλά δείγματα υποδεικνύουν τα όρια ανιχνευσιμότητας της μεθόδου και την σωστή λειτουργία του οργάνου μέτρησης. Η επεξεργασία των τυφλών δειγμάτων είναι ακριβώς ίδια με αυτήν των υπολοίπων δειγμάτων, χωρίς να έχουν άγνωστες ουσίες (δείγμα). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σε περίπτωση που η τιμή κάποιου στοιχείου είναι κοντά στις τιμές των τυφλών δειγμάτων, να μην θεωρείται έγκυρη. Βάσει των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2 γίνεται αντιληπτή η απόκλιση μεταξύ των τιμών. Για αυτό τον λόγο, υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση των μετρήσεων, δηλαδή η διασπορά των μετρήσεων ως προς τη μέση τιμή. Περαιτέρω, υπολογίστηκαν και τα όρια ανιχνευσιμότητας για την υπόδειξη της καλής λειτουργίας του οργάνου μέτρησης.

Πίνακας 4.2: Πίνακας τιμών τυφλών δειγμάτων με τα όρια ανιχνευσιμότητας

Δείγμα	Στοιχεία που μετρήθηκαν mg/L							
	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Fe
BLANK A	0,16	0,007	-0,007	0,021	0,225	0,068	0,014	-0,268
BLANK B	0,258	0,009	-0,001	0,031	0,092	0,1	0,023	-0,286
BLANK C	0,256	0,012	0,001	0,03	0,153	0,079	0,027	-0,247
BLANK D	0,517	0,016	0,001	0,023	0,203	0,105	0,034	-0,226
ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ	0,056	0,003	0,004	0,006	0,067	0,016	0,007	0,020
ΟΡΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΜΟΤΗΤΑΣ	0,168	0,008	0,012	0,017	0,200	0,049	0,020	0,059

4.2.3 Διπλά δείγματα (Duplicate samples)

Σκοπός των διπλών δειγμάτων είναι η επαναληψιμότητα της έρευνας όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που μετρήθηκαν. Προκειμένου να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα, υπολογίστηκε η παράμετρος επαναληψιμότητας RPD. Ο υπολογισμός του RPD έγινε βάσει του μαθηματικού τύπου $RPD = (| \text{πρώτη μέτρηση} - \text{δεύτερη μέτρηση} | / \text{Μέση τιμή των 2 μετρήσεων}) * 100$. Για την αξιοπιστία της μεθόδου, υπολογίστηκε η μέση τιμή των παραμέτρων.

Γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε επιφανειακά εδάφη από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού

Οι τιμές που είναι ίσες και μικρότερες από το ποσοστό του 20% θεωρούνται αξιόπιστες. Τα μόνα στοιχεία που δεν εντάσσονται στα όρια της παραμέτρου είναι το Mn και Fe με τιμές Mean RPD% 23 και 22 αντίστοιχα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3: Πίνακας διπλών δειγμάτων

RPD%	Δείγμα	Στοιχεία που μετρήθηκαν mg/kg						
		Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
	AS4 A	163	15	507	300	34	39	14403
	AS4 B	174	16	573	316	36	49	19628
RPD%		7	6	12	5	7	23	31
	AS8 A	150	17	450	266	26	41	13846
	AS8 B	187	22	716	332	31	50	19700
RPD%		22	22	46	22	17	20	35
	AS10 A	183	56	468	316	22	45	15061
	AS10 B	175	53	449	303	22	43	14437
RPD%		4	6	4	4	0	4	4
	AS13 A	191	18	571	331	27	42	16938
	AS13 B	210	20	762	372	31	46	20498
RPD%		10	10	29	12	15	10	19
MEAN RPD%		11	11	23	11	10	14	22

4.3 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων και χωρική κατανομή

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση Fe, Mn αλλά και Ni (Πίνακας 4.4). Το Cd έχει αφαιρεθεί από τον πίνακα καθώς οι συγκεντρώσεις του στα δείγματα ήταν πρακτικά μη ανιχνεύσιμες βάσει των δειγμάτων CRM (υπό-ενότητα 4.2.1).

Πίνακας 4.4: Πίνακας συγκεντρώσεων αποτελεσμάτων από AAS σε mg/kg

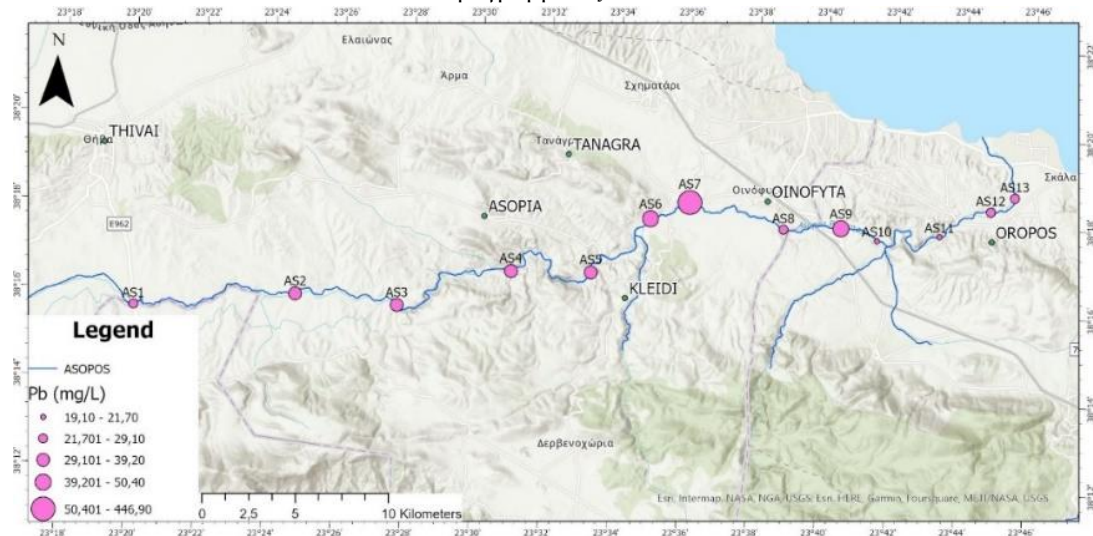
Δείγμα	Στοιχεία που μετρήθηκαν mg/kg						
	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
AS1	124	9	305	197	25	31	9114
AS2	271	19	646	511	31	51	22803
AS3	171	13	525	315	32	37	18311
AS4	168	16	540	308	35	44	17015
AS5	209	15	626	324	39	45	19532
AS6	176	19	689	308	50	54	17470
AS7	178	18	530	352	447	39	14156
AS8	168	20	583	299	28	46	16773
AS9	113	10	270	196	49	29	6920
AS10	179	54	458	309	22	44	14749
AS11	122	13	308	172	19	34	8955
AS12	191	16	470	261	25	44	21371
AS13	201	19	666	351	29	44	18718
Ολλανδικά όρια	180 Cr(III)/ 78 Cr(VI)	190	-	100	530	720	-
Καναδικά όρια (Γεωργικά εδάφη)	0,4 Cr(VI)	63	-	45	70	250	-

Γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε επιφανειακά εδάφη από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού

Καναδικά όρια (Βιομηχανικά εδάφη)	1,4 Cr(VI)	91	-	89	600	410	-
-----------------------------------	------------	----	---	----	-----	-----	---

Ο χάρτης της Εικόνας 4.2 υποδεικνύει την συγκέντρωση Pb στα δείγματα. Συγκεκριμένα, την υψηλότερη συγκέντρωση έχει το δείγμα AS7 (447 mg/kg), ενώ την χαμηλότερη έχει το δείγμα AS11 (19 mg/kg).

Εικόνα 4.2: Χάρτης σχηματικής απεικόνισης συγκεντρώσεων Pb σε κάθε θέση δειγματοληψίας μέσω του προγράμματος G.I.S.



Στον χάρτη της Εικόνας 4.3 απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις Cr στα δείγματα. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στα δείγματα AS2 (271 mg/kg), AS5 (209 mg/kg), AS13 (201 mg/kg).

Εικόνα 4.3: Χάρτης σχηματικής απεικόνισης συγκεντρώσεων Cr σε κάθε θέση δειγματοληψίας μέσω του προγράμματος G.I.S.



Γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε επιφανειακά εδάφη από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού

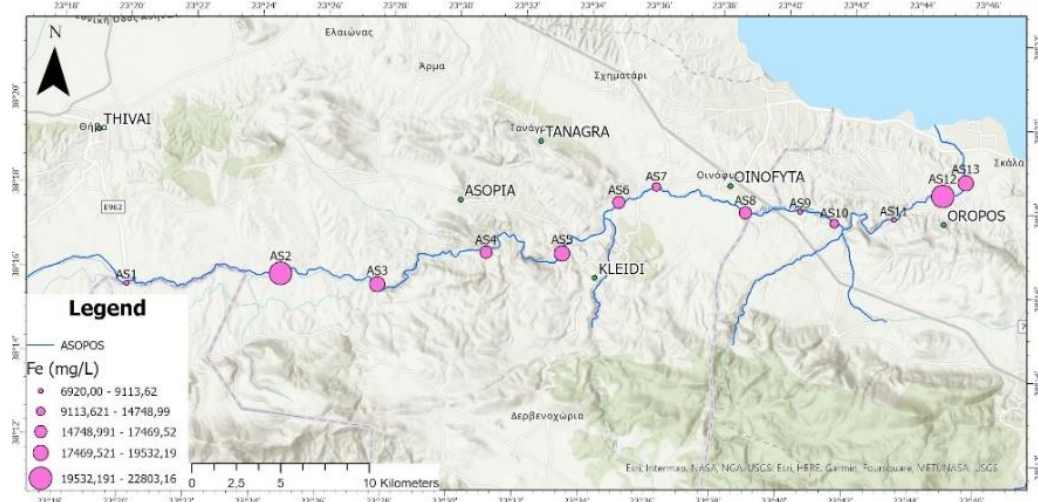
Στον χάρτη της Εικόνας 4.4 απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις Cu στα δείγματα. Χαμηλότερη συγκέντρωση Cu έχει το δείγμα AS1 (9 mg/kg) και την υψηλότερη συγκέντρωση έχει το δείγμα AS10 (54 mg/kg) το οποίο βρίσκεται εντός της Βιομηχανικής περιοχής.

Εικόνα 4.4: Χάρτης σχηματικής απεικόνισης συγκεντρώσεων Cu σε κάθε θέση δειγματοληψίας μέσω του προγράμματος G.I.S.



Στην Εικόνα 4.5 γίνεται η σχηματική απεικόνιση των συγκεντρώσεων Fe των δειγμάτων. Η υψηλότερη συγκέντρωση Fe είναι στο δείγμα AS2 (22803 mg/kg), ενώ η χαμηλότερη είναι στο δείγμα AS9 (6920 mg/kg).

Εικόνα 4.5: Χάρτης σχηματικής απεικόνισης συγκεντρώσεων Fe σε κάθε θέση δειγματοληψίας μέσω του προγράμματος G.I.S.



Ο χάρτης της Εικόνας 4.6 υποδεικνύει την συγκέντρωση Mn στα δείγματα. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στα δείγματα AS2, AS6, AS13 (646

Γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε επιφανειακά εδάφη από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού

mg/kg, 689 mg/kg, 666 mg/kg αντιστοίχως). Το δείγμα AS9 (270 mg/kg) έχει την χαμηλότερη συγκέντρωση.

Εικόνα 4.6: Χάρτης σχηματικής απεικόνισης συγκεντρώσεων Mn σε κάθε θέση δειγματοληψίας μέσω του προγράμματος G.I.S.



Στον χάρτη της Εικόνας 7 απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις Ni στα δείγματα. Το δείγμα AS2 (511 mg/kg) έχει την μεγαλύτερη συγκέντρωση Ni, ενώ την χαμηλότερη συγκέντρωση έχει το δείγμα AS11 (172 mg/kg).

Εικόνα 4.7: Χάρτης σχηματικής απεικόνισης συγκεντρώσεων Ni σε κάθε θέση δειγματοληψίας μέσω του προγράμματος G.I.S.



Ο χάρτης της Εικόνας 4.8 υποδεικνύει την συγκέντρωση Zn στα δείγματα. Τις υψηλότερες συγκεντρώσεις έχουν τα δείγματα AS2, AS6 (51 mg/kg, 54 mg/kg, αντιστοίχως). Την χαμηλότερη συγκέντρωση έχει το δείγμα AS9 (29 mg/kg).

Εικόνα 4.8: Χάρτης σχηματικής απεικόνισης συγκεντρώσεων Zn σε κάθε θέση δειγματοληψίας μέσω του προγράμματος G.I.S.



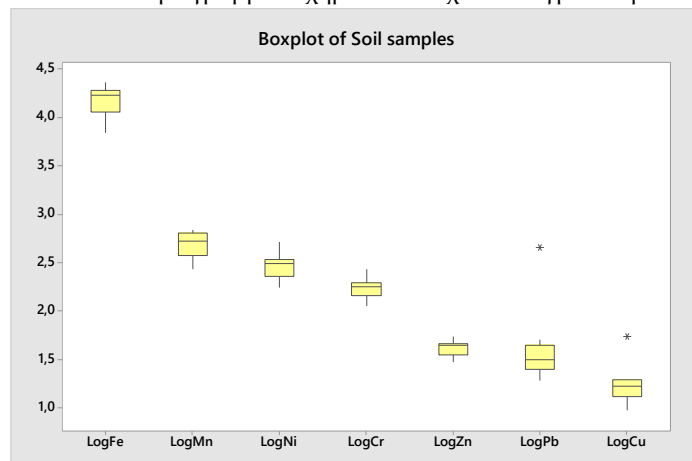
Η στατιστική επεξεργασία έγινε με το λογισμικό πρόγραμμα Minitab. Στο συγκεκριμένο πρόγραμμα υπολογίστηκαν τα περιγραφικά στατιστικά για κάθε χημικό στοιχείο, όπως Mean, Standard Deviation, Minimum, Q1, Median, Q3, Maximum (Πίνακας 4.5). Από τα αποτελέσματα του Mean, δηλαδή της μέσης τιμής, παρατηρείται πως η υψηλότερη συγκέντρωση στα δείγματα έχει ο Fe και χαμηλότερη ο Cu με 15840 και 18,63 mg/kg αντιστοίχως).

Πίνακας 4.5: Πίνακας με περιγραφικά στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων

Στοιχεία (mg/kg)	Mean	StDev	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum
Cr	175	42	113	146	176	196	271
Cu	19	11	9	13	17	19	54
Mn	509	141	270	283	530	636	689
Ni	300	87	172	229	308	338	512
Pb	64	116	19	25	31	44	447
Zn	42	7	29	35	44	46	54
Fe	15840	4900	6920	11640	17020	19130	22810

Επίσης γίνεται εμφανές ότι την υψηλότερη συγκέντρωση στα δείγματα έχει ο Fe με εύρη τιμών 6920-22810 mg/kg και ακολουθούν τα στοιχεία Mn (270-689 mg/kg), Ni (172-512 mg/kg), Cr (113-271 mg/kg), βάσει της Εικόνας 4.9. Την ακολούθως μικρότερη συγκέντρωση έχουν ο Zn (29-54 mg/kg) και ο Pb (19-447 mg/kg). Την ελάχιστη συγκέντρωση στο δείγμα καταλαμβάνει ο Cu με εύρη τιμών 9-54 mg/kg. Τα θηκογράμματα δημιουργήθηκαν με λογαριθμημένα δεδομένα με σκοπό την κανονικοποίηση των τιμών, καθώς παρατηρήθηκαν ακραίες τιμές όπως στον Pb, Zn, Fe και Ni.

Εικόνα 4.9: Θηκογράμματα χημικών στοιχείων δειγμάτων μελέτης



4.4 Στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων

4.4.1 Συντελεστής συσχέτισης

Για την μελέτη των σχέσεων ανάμεσα στα μέταλλα που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν συντελεστές συσχέτισης. Για τους συντελεστές συσχέτισης εφαρμόστηκε η μέθοδος Pearson Correlation στο πρόγραμμα στατιστικής επεξεργασίας Minitab σε λογαριθμημένα δεδομένα. Σημαντικές συσχετίσεις αποτελούν αυτές για τις οποίες ισχύει $P\text{-Value} < 0,05$ και ο συντελεστής συσχέτισης να είναι υψηλός, να πλησιάζει το ± 1 . Πιο αναλυτικά, είναι εμφανές ότι υψηλή συσχέτιση έχει το Cr με τα στοιχεία Fe, Mn, Ni (Πίνακας 4.6). Αυτό οφείλεται στην γεωλογία της περιοχής με εμφανίσεις υπερβασικών λιθολογιών όπως παρουσιάζεται στην έρευνα της Lilli M. A. (2018). Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Cr, Mn, Fe, Ni στα υπερβασικά πετρώματα είναι αυξημένες και απελευθερώνονται στο περιβάλλον με την διαδικασία της αποσάθρωσης.

Πίνακας 4.6: Pearson Correlation για τα στοιχεία των δειγμάτων μελέτης

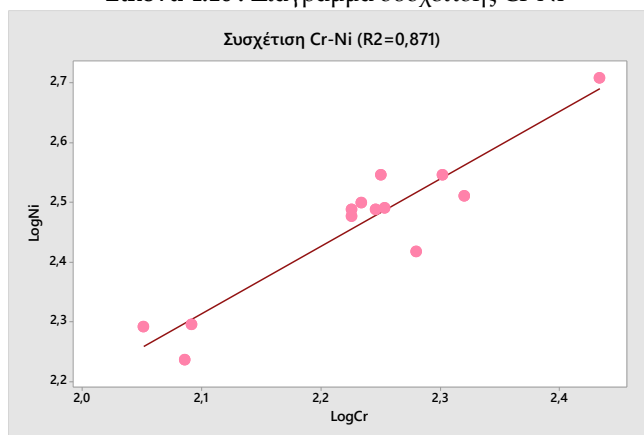
		LogFe	LogMn	LogNi	LogCr	LogZn	LogPb
	Συντελεστής συσχέτισης	0,905					
LogMn	P-Value	0,000					
	Συντελεστής συσχέτισης	0,828	0,866				
LogNi	P-Value	0,000	0,000				
	Συντελεστής συσχέτισης	0,923	0,865	0,933			
LogCr	P-Value	0,000	0,000	0,000			
	Συντελεστής συσχέτισης	0,855	0,902	0,769	0,836		
LogZn	P-Value	0,000	0,000	0,002	0,000		
	Συντελεστής συσχέτισης	-0,021	0,171	0,265	0,079	0,002	
LogPb	P-Value	0,945	0,576	0,381	0,799	0,994	

Γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε επιφανειακά εδάφη από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού

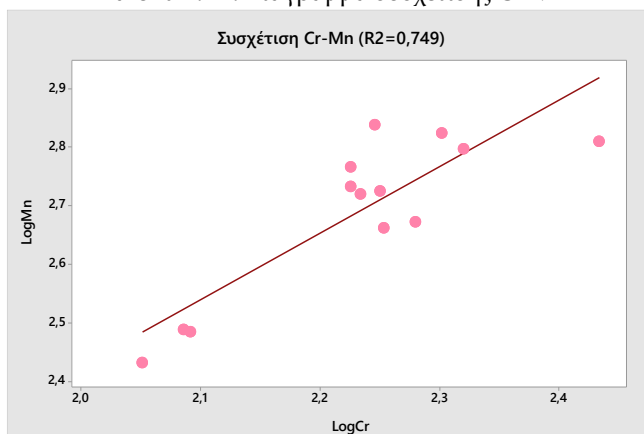
	Συντελεστής συσχέτισης	0,473	0,481	0,514	0,525	0,636	-0,058
LogCu	P-Value	0,102	0,096	0,072	0,065	0,02	0,851

Η σχέση του Fe με το Ni, Mn, Cr φαίνεται και στις Εικόνες 4.10, 4.11, 4.12. Τα δεδομένα είναι λογαριθμημένα με σκοπό την κανονικοποίηση των τιμών.

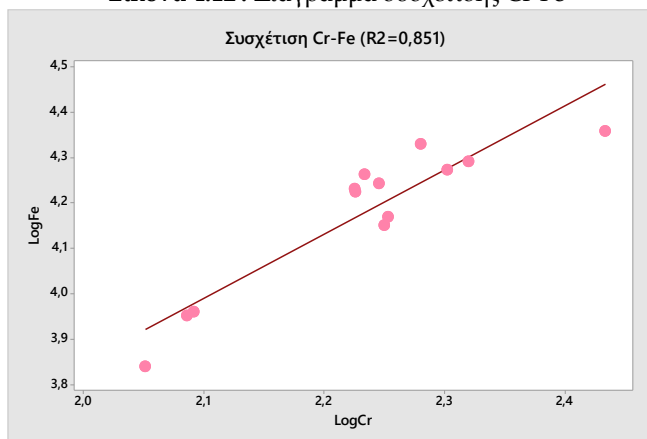
Εικόνα 4.10 : Διάγραμμα συσχέτισης Cr-Ni



Εικόνα 4.11 : Διάγραμμα συσχέτισης Cr-Mn



Εικόνα 4.12 : Διάγραμμα συσχέτισης Cr-Fe



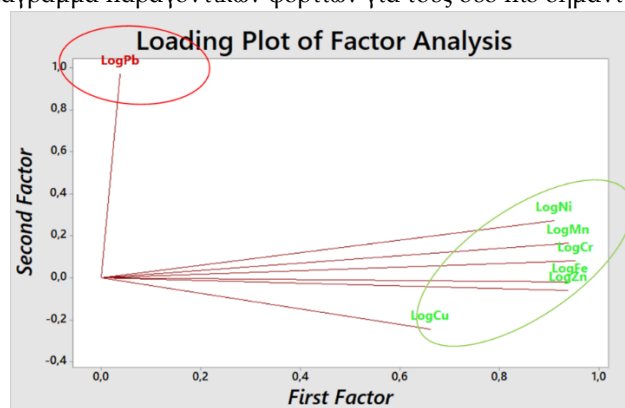
4.4.2 Παραγοντική ανάλυση

Μέσω της παραγοντικής ανάλυσης, οι εκάστοτε μεταβλητές ομαδοποιούνται και ερμηνεύονται βάσει αυτής της ομαδοποίησης. Συγκεκριμένα τα στοιχεία της παρούσας έρευνας ομαδοποιούνται σε 2 κατηγορίες. Πιο αναλυτικά, ο Factor 1 αποτελείται από τα στοιχεία Cr, Cu, Mn, Ni, Zn, Fe, και υποδεικνύει την επίδραση στο χημισμό των δειγμάτων από την ευρύτερη γεωλογία της περιοχής (Πίνακας 4.7). Αυτό γίνεται αντιληπτό από τα στοιχεία Cr, Ni, Cu, Fe που προέρχονται κυρίως από την αποσάθρωση υπερβασικών πετρωμάτων. Ο Factor 2 (που περιλαμβάνει μόνο το Pb) σχετίζεται με ανθρωπογενείς παράγοντες όπως τα βιομηχανικά λύματα ή καυσαέρια παλαιότερων αυτοκινήτων που έκαναν χρήση βενζίνης με Pb. Οι αποδεκτές τιμές κυμαίνονται μεταξύ $\pm 0,6$.

Πίνακας 4.7: Πίνακας με αποτελέσματα παραγοντικής επεξεργασίας Factor 1,2

	Factor1	Factor2
LogCr	0,953	0,081
LogCu	0,662	-0,243
LogMn	0,939	0,166
LogNi	0,909	0,274
LogPb	0,038	0,971
LogZn	0,938	-0,060
LogFe	0,942	-0,019

Εικόνα 4.13: Διάγραμμα παραγοντικών φορτίων για τους δύο πιο σημαντικούς παράγοντες



- Ανθρωπογενής πηγή
- Γεωλογική πηγή

Στο διάγραμμα της παραγοντικής ανάλυσης (Εικόνα 4.13) γίνεται αντιληπτή η παρουσία του Pb από ανθρωπογενείς πηγές. Οι ανθρωπογενείς πηγές

βαρέων μετάλλων είναι οι αγροτικές δραστηριότητες, οι βιομηχανικές δραστηριότητες και οι διαδικασίες εξόρυξης κοιτασμάτων (Hazrat A., et. al. 2019). Σύμφωνα με τον χάρτη της Εικόνας 4.2, φαίνεται ότι η οι θέσεις 7 και 9 έχουν αυξημένες συγκεντρώσεις Pb (447 mg/kg, 49 mg/kg αντιστοίχως).

Τα σημεία αυτά είναι καλλιεργημένες γεωργικές εκτάσεις οι οποίες βρίσκονται σε κοντινή ακτίνα από οικιστική ζώνη με οδικό δίκτυο και από την Βιομηχανική περιοχή. Στην Βιομηχανική περιοχή περιλαμβάνονται βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, επεξεργασίας μετάλλων, παραγωγής απορρυπαντικών και χημικών προϊόντων, λιπασμάτων και γεωργικών φαρμάκων. Μέσω της οικιστικής ζώνης και του οδικού δικτύου είναι πιθανός ο εμπλουτισμός του ανώτερου εδαφικού στρώματος με αυξημένες συγκεντρώσεις Pb λόγω αερίων καύσης αλλά και από τα λύματα της Βιομηχανικής περιοχής.

4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων με όρια ποιότητας εδάφους

Η ποιότητα του εδάφους αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την έρευνα. Ένα ποιοτικά καλό - μη ρυπασμένο έδαφος που χρησιμοποιείται για γεωργικές δραστηριότητες, έχει ως αποτέλεσμα τα γεωργικά προϊόντα που παράγονται να μην επιβαρύνουν τον ανθρώπινο οργανισμό. Για αυτό υπάρχουν όρια ποιότητας εδάφους, όπως τα Ολλανδικά και τα Καναδικά όρια και χρησιμοποιούνται ως όρια σύγκρισης με τις συγκεντρώσεις των δειγμάτων.

Για αυτό τον σκοπό, έγινε σύγκριση των συγκεντρώσεων των μετάλλων που βρέθηκαν στα δείγματα με τα Ολλανδικά και τα Καναδικά όρια Ποιότητας εδάφους. Πιο αναλυτικά, οι τιμές των ορίων αναφέρονται στον Πίνακα 4.4. Σύμφωνα με τα Ολλανδικά όρια Ποιότητας εδάφους οι τιμές που υπερβαίνουν τα όρια είναι του Cr, Ni. Συγκεκριμένα, όλα τα δείγματα υπερβαίνουν τα όρια του Ni και του Cr.

Τα Καναδικά όρια κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες, τα γεωργικά εδάφη και τα βιομηχανικά. Οι θέσεις δειγματοληψίας 7 έως 10 εντάσσονται πλησίον της Βιομηχανικής περιοχής, για αυτό και γίνεται σύγκριση με τα όρια βιομηχανικών εδαφών. Τα υπόλοιπα δείγματα συγκρίνονται βάσει των ορίων σε γεωργικά εδάφη. Για τα γεωργικά εδάφη, οι τιμές που υπέρκεινται των ορίων είναι του Cr, Ni για όλα τα δείγματα. Ομοίως και για τα βιομηχανικά εδάφη. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως για το Cr υπάρχουν τιμές ορίων για το Cr⁶⁺ και Cr³⁺, ενώ στην έρευνα μελετήθηκε το ολικό Cr.

Η υπέρβαση των συγκεκριμένων ορίων εξηγείται από την γεωλογία της περιοχής και την παρουσία υπερβασικών πετρωμάτων. Όπως φάνηκε στην

ενότητα 4.4.1, υπάρχει συσχέτιση Cr-Ni η οποία οφείλεται σε υπερβασικές λιθολογίες.

4.6 Σύγκριση με προηγούμενες έρευνες

Ως προς τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, θα μπορούσε να γίνει σύγκριση με την έρευνα της Maria A. Lilli «Mobility of geogenic chromium in Asoros river basin», 2018. Στην συγκεκριμένη έρευνα γίνεται ανάλυση επιφανειακού εδαφικού υλικού και ιζήματος από τον Ασωπό ποταμό, σε κοντινή απόσταση από την περιοχή μελέτης και τις θέσεις δειγματοληψίας (από τις θέσεις δειγματοληψίας 5 έως 13). Η δειγματοληψία στην έρευνα της Lilli M. A. (2018) ξεκινά πιο νοτιοδυτικά συγκριτικά με την περιοχή μελέτης της παρούσας έρευνας, πλησίον σε υπερβασικές εμφανίσεις.

Η μέθοδος διαλυτοποίησης που χρησιμοποιήθηκε είναι η EPA 3051 A, ανάλογη με την EPA 3050 B. Η 3051 A, χαρακτηρίζεται ως μία βελτιωμένη εναλλακτική της 3050 B. Η μέθοδος EPA 3051 A χρησιμοποιεί σύστημα αυτόκλειστου στο οποίο αναπτύσσονται μεγάλες πιέσεις και θερμοκρασίες με εύρος 150-180°C, με αποτέλεσμα την πληρέστερη διαλυτοποίηση του εδαφικού υλικού. Η μέθοδος EPA 3050 B διεξάγεται με πιο ήπιες πειραματικές συνθήκες με ανοιχτό σύστημα θερμοτράπεζας και θερμοκρασιακό εύρος 90°C (± 5). Τέλος, η Lilli M. A. (2018), έκανε διαλυτοποίηση σε κοσκινισμένα δείγματα και όχι κονιοποιημένα. Επομένως τα δείγματα της Lilli M. A. (2018) ήταν πιο εμπλουτισμένα σε πρωτογενές λεπτόκοκκο εδαφικό υλικό συγκριτικά με τα δείγματα της παρούσας έρευνας που περιείχαν περισσότερα και αδρόκοκκα μέρη. Επομένως οι συγκεντρώσεις ολικού Cr στα αποτελέσματα της Lilli M. A. (2018) είναι υψηλότερες (100-2500 mg/kg) συγκριτικά με τις τιμές της παρούσας έρευνας (113-271 mg/kg). Αντιθέτως, οι τιμές Ni έχουν παρόμοιο εύρος, συγκεκριμένα οι τιμές της Lilli M. A. (2018) κυμαίνονται μεταξύ με ~50-450 mg/kg, ενώ οι τιμές από τα δείγματα AS1-AS13 κυμαίνονται μεταξύ 172-511 mg/kg.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα έρευνας

Ο στόχος της παρούσης έρευνας είναι η γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε δείγματα επιφανειακού εδάφους από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού και η διερεύνηση πιθανής μόλυνσης της περιοχής από βιομηχανικές δραστηριότητες που εντοπίζονται στην περιοχή της Τανάγρας. Μέσω της διαλυτοποίησης, τον προσδιορισμό του ψευδο-ολικού περιεχομένου των δειγμάτων και την σύγκριση των αποτελεσμάτων με όρια ποιότητας εδάφους (Ολλανδικά και Καναδικά), έγινε αντιληπτή η υπέρβαση των τιμών Cr, Ni. Αυτό οφείλεται στο γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής και πιο συγκεκριμένα στα υπερβασικά πετρώματα, καθώς ο συντελεστής συσχέτισης Cr-Ni είναι υψηλός (0,933). Συγκριτικά με προηγούμενες έρευνες, επιβεβαιώθηκε η γεωλογία της περιοχής και η αναμενόμενη ορυκτολογία μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (X-ray Diffraction-XRD), με υπερβασικά πετρώματα όπως ο αντιγορίτης και ο τάλκης και ανθρακικά πετρώματα ασβετίτη και δολομίτη

Επιπλέον, μέσω της παραγοντικής ανάλυσης έγινε εμφανές ότι τα υπερβασικά πετρώματα της περιοχής αποτελούν γεωγενή παράγοντα για τις συγκεντρώσεις και άλλων στοιχείων όπως ο Cu και ο Fe. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις Pb έχουν ανθρωπογενή πηγή προέλευσης με χαρακτηριστικό παράδειγμα οι θέσεις δειγματοληψίας 7 και 9. Τα δείγματα AS7 και AS9 αποτελούν δείγματα επιφανειακού εδάφους από γεωργικές εκτάσεις οι οποίες βρίσκονται κοντά σε οικιστική ζώνη με οδικό δίκτυο και στην Βιομηχανική περιοχή. Για αυτούς τους λόγους, πιθανά αίτια για την αυξημένη συγκέντρωση του Pb είναι τα καυσαέρια και τα βιομηχανικά λύματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία:

- Αντωνοπούλου, Μ. (2020). Μελέτη της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα εδαφών αστικών πάρκων της Θήβας, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Αντιβάχη, Δ.Ν. (2010). Περιβαλλοντική - Γεωχημική Έρευνα Εδαφών Περιοχών Βοιωτίας. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος.
- Ατσάρου, Α. (2011). Κατανομή χρωμίου και άλλων βαρέων μετάλλων στον υδροφόρο ορίζοντα, έδαφος και καλλιέργειες στην περιοχή Αυλώνας Αττικής: Παράγοντες που ελέγχουν τη βιοδιαθεσιμότητά τους. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος.
- Βαζάκας, Μ. (2014). Εκτίμηση της παρουσίας υπολειμματικών συγκεντρώσεων οργανοχλωριωμένων ενώσεων σε νερά του Ασωπού ποταμού. Διατριβή εξειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Επιστήμης της Θάλασσας.
- Βλαχόπουλος Ν., (2016). Υδροδυναμική ανάλυση υφάλμυρων καρστικών πηγών Αγίων Αποστόλων. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος.
- Γκούσης, Κ., Κονιοπολιάτης, Ν. Κ. (2005). Γεωχημική περιβαλλοντική μελέτη εδαφών της περιοχής Οινοφύτων, Ν. Βοιωτίας. Bulletin of the Geological Society of Greece.
- Θεοδωράτου, Χ. (2011). Εκτίμηση της ρύπανσης λόγω εξασθενούς χρωμίου και άλλων βαρέων μετάλλων στην περιοχή του Ωρωπού: Αλληλεπίδραση στο σύστημα έδαφος-φυτό-νερό. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος.
- Καραγιώργη, Β. (2013). Χαρακτηρισμός - Μοντελοποίηση και προσομοίωση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) στην περιοχή του Ασωπού ποταμού στην Βορειοανατολική Αττική. (Διπλωματική εργασία), Χανιά: Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Καραπαναγιώτη, Χ. (2015). Ενότητα 4: Ρύπανση, σημειώσεις μαθήματος Χημείας Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Κατριβάνος, Ε. (2017). Η γεωλογική δομή η κινηματική της παραμόρφωσης και η γεωτεκτονική εξέλιξη των ορεινών όγκων Παϊκού και Τζένας (Κεντρική Μακεδονία). Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας.
- Κατοίκης, Ι. (2017). Διπλωματική Εργασία Ειδίκευσης «Προσδιορισμός κινητικότητας βαρέων μετάλλων σε φυσικά εδάφη: Παραδείγματα από μεταλλοφόρες και μη περιοχές της Ελλάδας. Διπλωματική Εργασία

Ειδίκευσης. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος.

- Κελεπερτζής, Α. (2000). Εφαρμοσμένη Γεωχημεία, Μακεδονικές Εκδόσεις.
- Κουρούτου, Π. (2019). Χαρτογράφηση των βιομηχανικών μονάδων της περιοχής των Οиноφύτων του Δήμου Τανάγρας και κατηγοριοποίηση τους με βάση την περιβαλλοντική επιβάρυνση. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Ιατρική σχολή.
- Κυπριτίδου, Ζ. : Μέθοδοι Ανάλυσης Μεταλλευμάτων - Ρευστά εγκλείσματα.
- Μήτσης, Ι. : Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) ως ορυκτοδιαγνωστική μέθοδος.
- Μασούρα, Γ. (2008). Ρυπαντική υδροχημεία της Λεκάνης του ποταμού Ασωπού Νομού Βοιωτίας, Αθήνα: Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Οικονόμου, Μ. (2008). Αλληλεπίδραση του εξασθενούς χρωμίου στο σύστημα έδαφος - υδροφόρος ορίζοντας- φυτά της λεκάνης του Ασωπού: Δυνατότητες αντιμετώπισης. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος.
- Παπαδάκη, Δ. : Σημειώσεις μαθήματος «Φυσική περιβάλλοντος», Τμήμα Αγροτικής Ανάπτυξης, Αγροδιατροφής και Διαχείρισης Φυσικών Πόρων.
- Σαββίδης, Σ. (2019). Θεωρητική, Εφαρμοσμένη και Αναλυτική Γεωχημεία. Εκδόσεις Αλέξανδρος Ι.Κ.Ε.
- Σωφρονίου, Χ. Γ. (2012). Περιβαλλοντικές επιπτώσεις απόρριψης βιομηχανικών αποβλήτων στην περιοχή των εκβολών της λεκάνης του Ασωπού (Οινόφυτα- Συκάμινο- Ωρωπός- Χαλκούτσι). Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών.
- Τσιραμπίδης, Α. (2008). Ιζηματογενή Πετρώματα. Εκδόσεις Γιαχούδη. Κεφάλαιο 4.
- Τσουμάνη, Ζ. (2021). Διερεύνηση της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα των εδαφών των περιοχών των Οινόφυτων-Οινόης-Σχηματαρίου. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Φυτιάνος, Κ., Σαμαρά - Κωνσταντίνου, Κ., (2009). Χημεία Περιβάλλοντος. Εκδόσεις University Studio Press.

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία:

- Abioye, O. P. (2011). Biological remediation of hydrocarbon and heavy metals contaminated soil.
- Adriano, D. C. (2001). Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Springer Science & Business Media.
- Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019, 1-14.
- Bradl, H. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), 1-18.
- Hartemink, A. E. (2016). The definition of soil since the early 1800s. In *Advances in Agronomy* (pp. 73-126).
- Hong, S. M., Candelone, J. P., Soutif, M., & Boutron, C. F. (1996). A reconstruction of changes in copper production and copper emissions to the atmosphere during the past 7000 years. *Science of the Total Environment*, 188(2-3), 183-193.
- ILZSG. (2008). Lead and zinc statistics. *Monthly Bulletin of the International Lead and Zinc Study Group* 48(4).
- Lide, D. R. (2009). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition. CRC Press.
- Lilli, M. A. (2018). Ph.D. Thesis. Mobility of geogenic chromium in Asopos river basin.
- Lilli, M. A., Moraetis, D., Nikolaidis, N. P., Karatzas, G. P., & Kalogerakis, N. (2015). Characterization and mobility of geogenic chromium in soils and river bed sediments of Asopos basin. *Journal of Hazardous Materials*, 281, 12-19.
- Mackey, E. A., Johnson, C., Lindstrom, R. M., Long, S. E., Marlow, A. F., Murphy, K. E., Paul, R. L., Popelka-Filcoff, R. S., Rabb, S. A., Sieber, J. R., Oflaz, R., Tomlin, B. E., Wood, L. J., Yen, J. H., Yu, L. L., Zeisler, R., Wilson, S., Adams, M., Brown, Z., . . . Nebelsick, J. H. (2010). Certification of three NIST Renewal Soil Standard Reference Materials® for element content: SRM 2709A San Joaquin Soil, SRM 2710A Montana Soil I, and SRM 2711A Montana Soil II. <https://doi.org/10.1002/https://dx.doi.org/10.6028/nist.sp.260-172>
- Megremi, I., Vasilatos, C., Vassilakis, E., & Economou-Eliopoulos, M. (2019). Spatial diversity of Cr distribution in soil and groundwater sites in relation with land use management in a Mediterranean region: The case of C. Evia and Assopos-Thiva Basins, Greece. *Science of the Total Environment*, 651, 656-667.
- Neina, D. (2019). The role of soil pH in plant nutrition and soil remediation. *Applied and Environmental Soil Science*, 2019, 1-9.
- Nriagu, J. O. (1983). Occupational exposure to lead in ancient times. *Science of the Total Environment*, 31(2), 105-116.
- Panagopoulos, I., Karayannis, A., Kollias, K., Xenidis, A., & Papassiopi, N. (2015). Investigation of potential soil contamination with Cr and Ni in four

metal finishing facilities at Asopos industrial area. *Journal of Hazardous Materials*, 281, 20–26.

- Salunkhe, P. B., Dhakephalkar, P. K., & Paknikar, K. M. (1998). Bioremediation of hexavalent Cr in soil microcosms. *Biotechnology Letters*, 20, 749–751.
- Shanker, A. K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., & Avudainayagam, S. (2005). Chromium toxicity in plants. *Environment International*, 31(5), 739–753.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. In *EXS* (pp. 133–164).
- Τόθ, G., Hermann, T., Szatmári, G., & Pásztor, L. (2016). Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment. *Science of the Total Environment*, 565, 1054–1062.

Ηλεκτρονικές βάσεις δεδομένων:

- Βαρέα Μέταλλα: <https://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm>
- Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία (Κλιματικά δεδομένα για επιλεγμένους σταθμούς στην Ελλάδα): http://www.emy.gr/emyl/el/climatology/climatology_city
- Ευρωπαϊκός οργανισμός Περιβάλλοντος: <https://www.eea.europa.eu/el/themes/soil>
<https://www.eea.europa.eu/el/simata-eop-2010/simata-2020/grafikes-pliorefories/ti-einai-i-rypanisi/view>
- Καναδικά όρια ποιότητας εδάφους: <https://ccme.ca/en/current-activities/canadian-environmental-quality-guidelines>
- Ολλανδικά όρια ποιότητας εδάφους: <http://enviroeng.eu/wp-content/uploads/2022/01/LISTA-HOLANDESA-2013.pdf>
- Ρύποι ΡΑΗ: <https://www.scienceshop.gr/analysis.php?id=1049>
- Διοξίνες: http://195.134.76.37/chemicals/chem_dioxin.htm
- Ραδιενεργά ισότοπα: <http://www.geo.auth.gr/106/theory/radioactivity.htm>
- Χαρτογραφική πύλη ΙΓΜΕ: <http://www.igme.gr/geoportal/>
- European copper institute. (2010). <http://www.eurocopper.org/copper/copper-information.html>
- EPA 3050B Method: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παράρτημα 1: Χαρακτηριστικές φωτογραφίες από τις θέσεις δειγματοληψίας



Γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε επιφανειακά εδάφη από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού



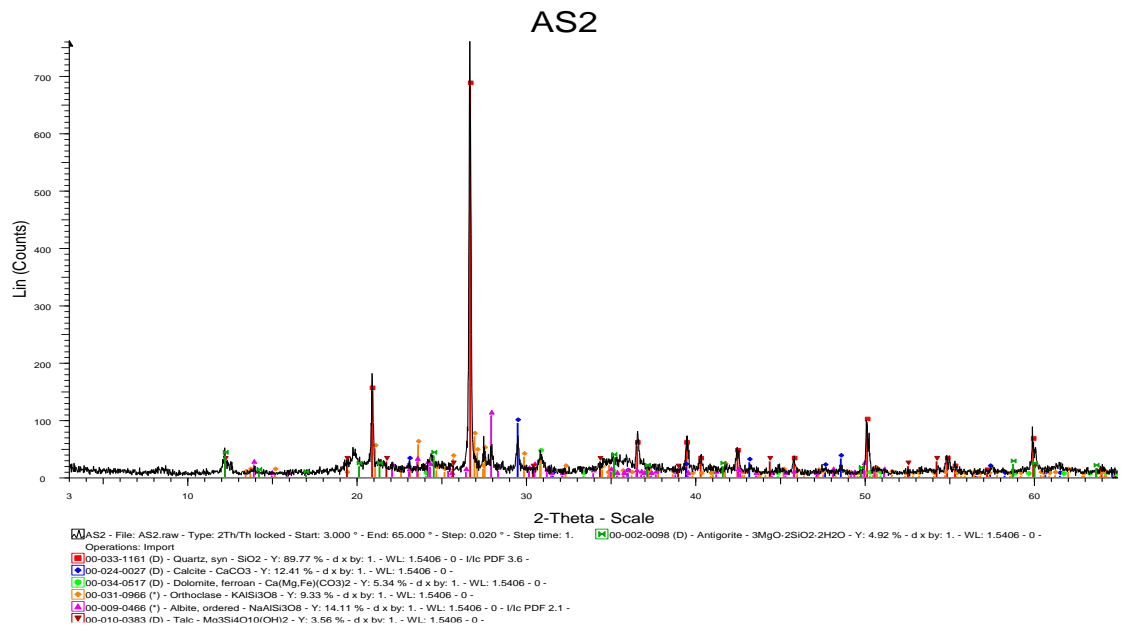
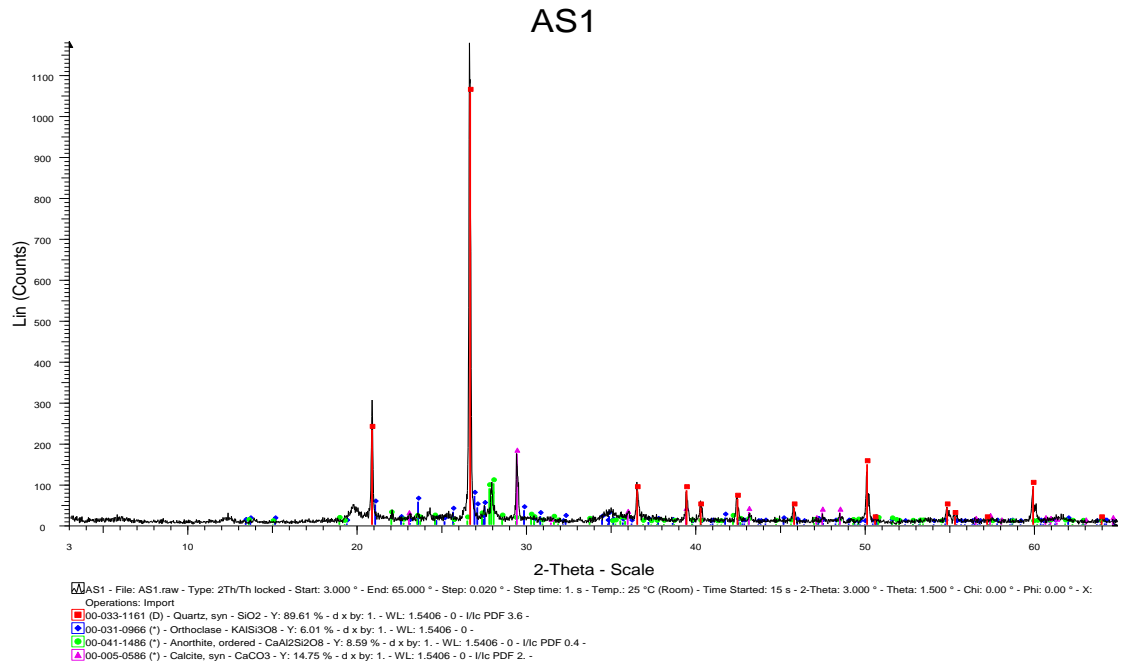
Γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε επιφανειακά εδάφη από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού



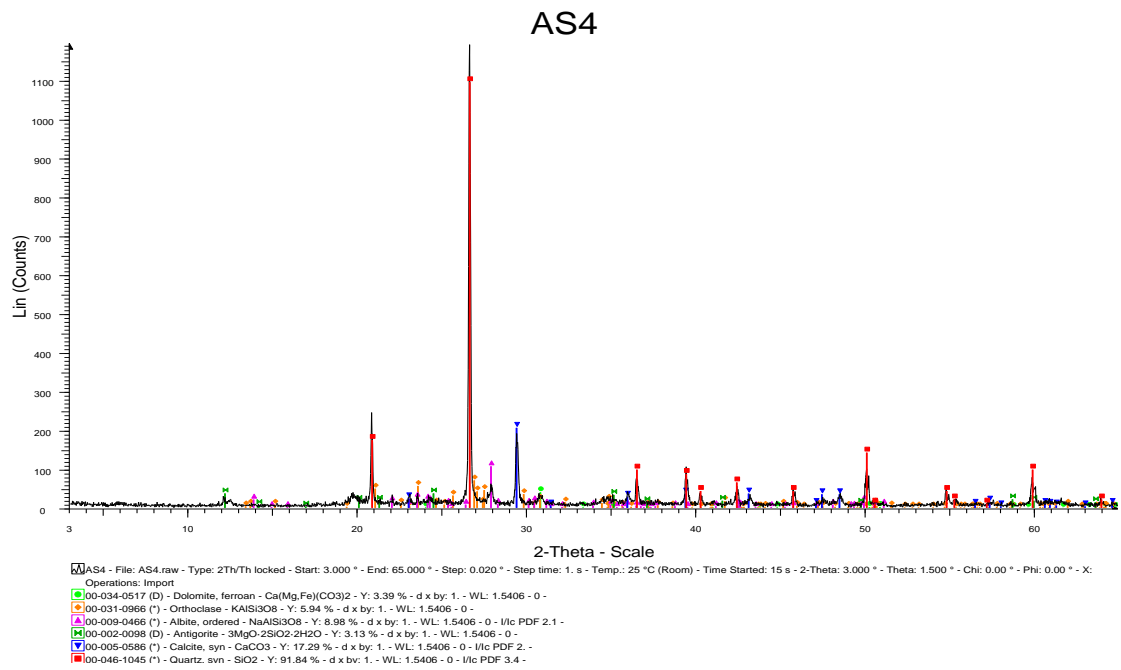
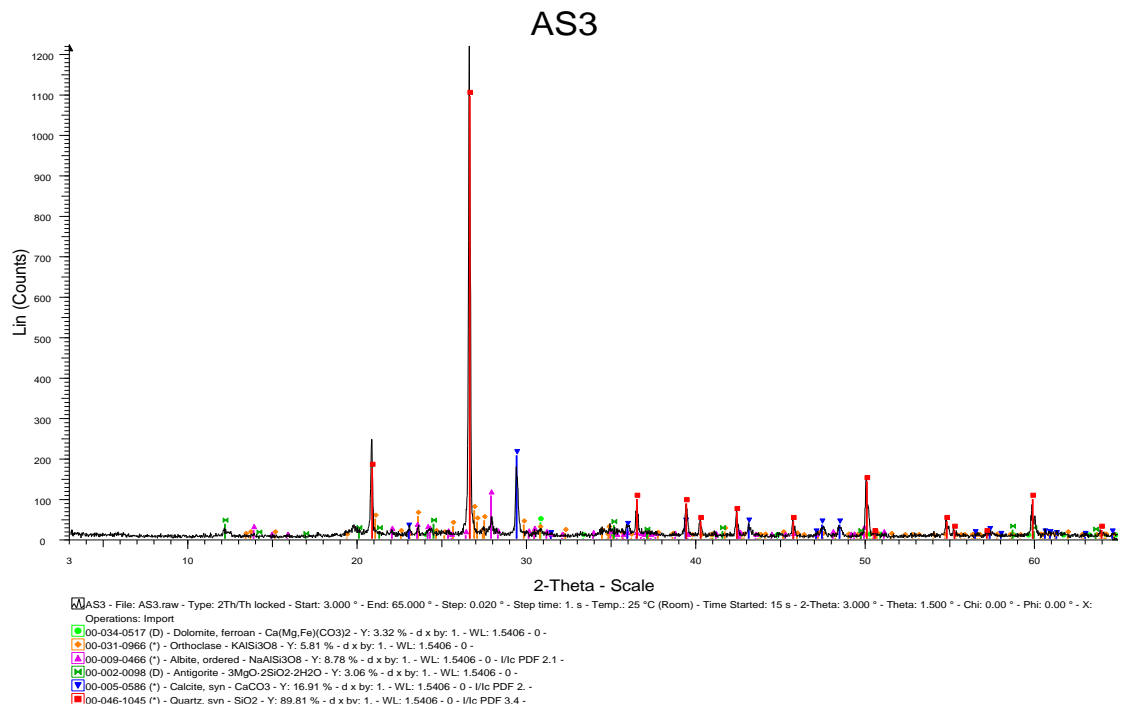
Γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε επιφανειακά εδάφη από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού



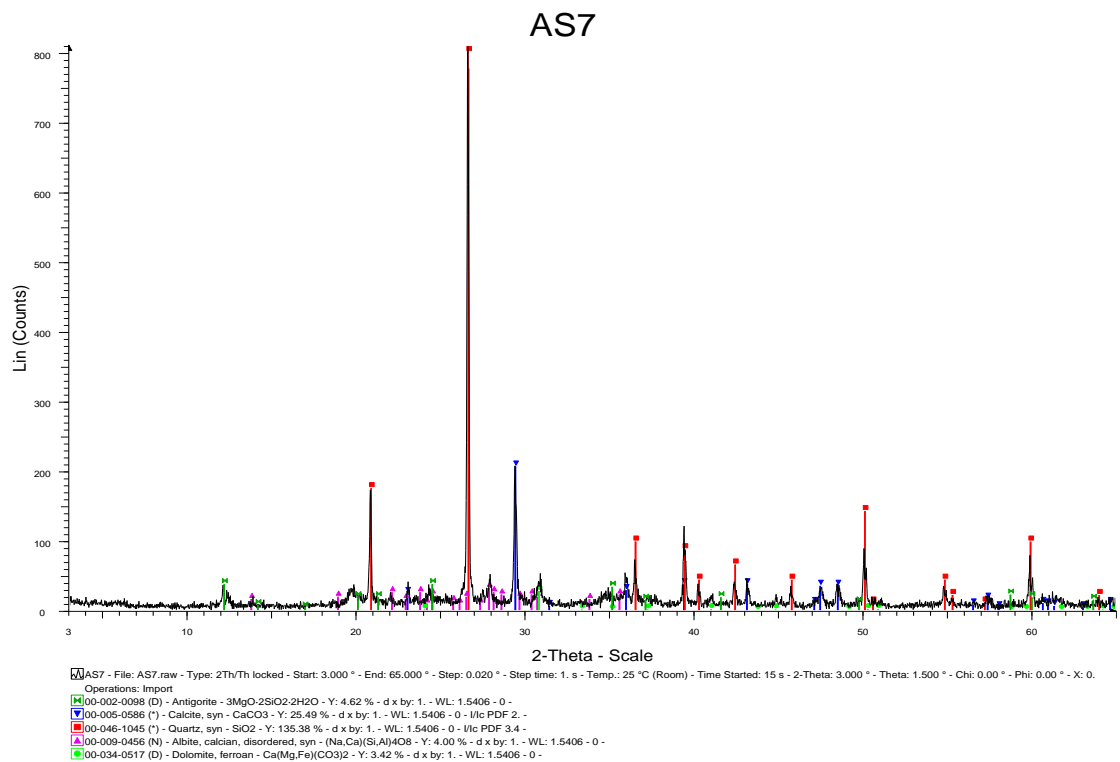
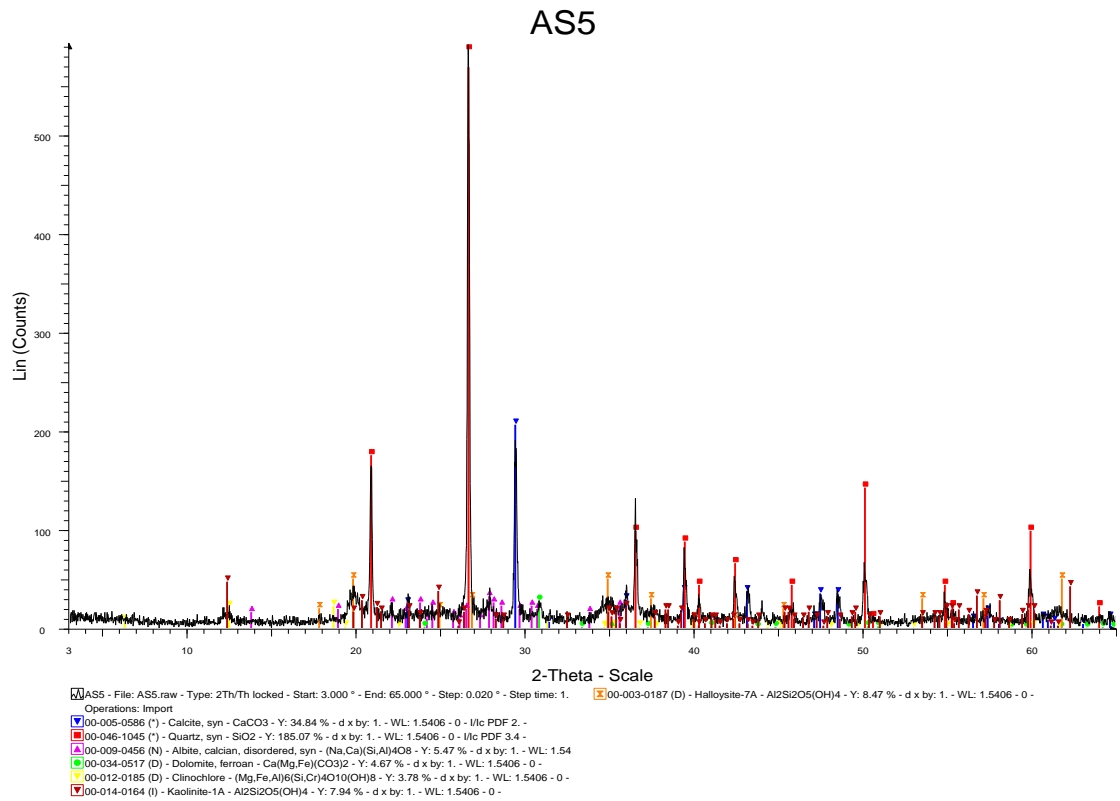
Παράρτημα 2: Διαγράμματα ορυκτολογίας έπειτα από επεξεργασία στο πρόγραμμα EVA



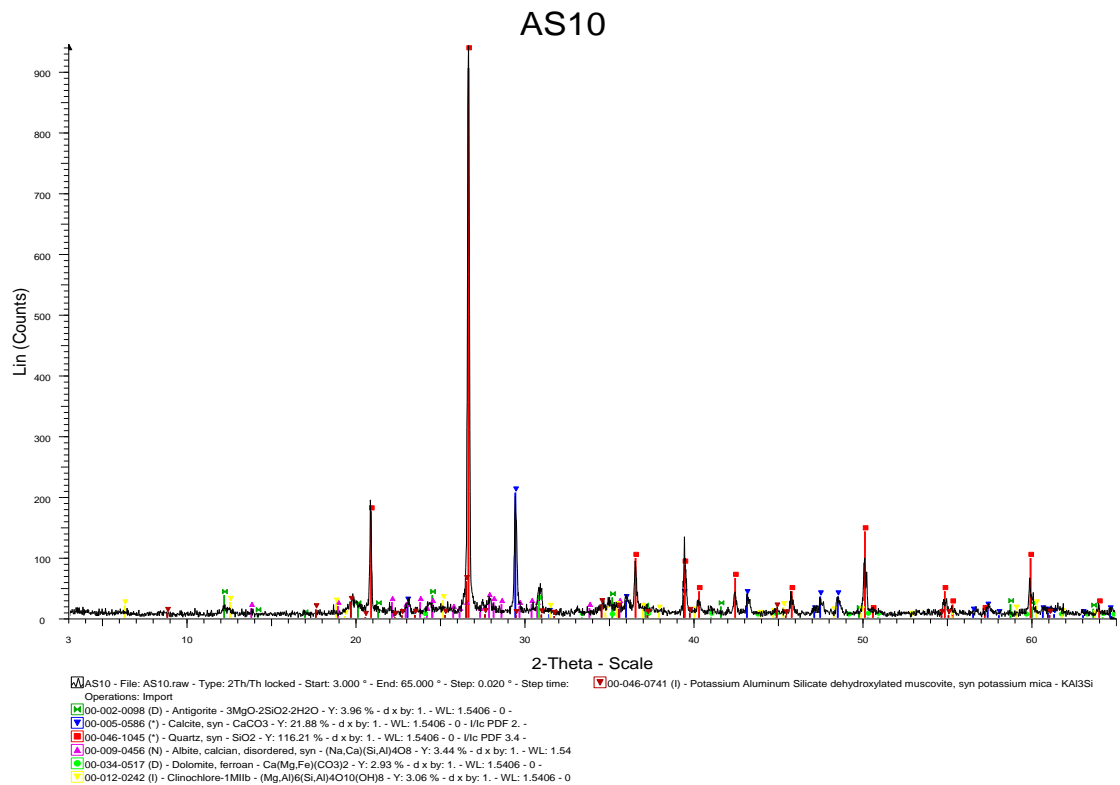
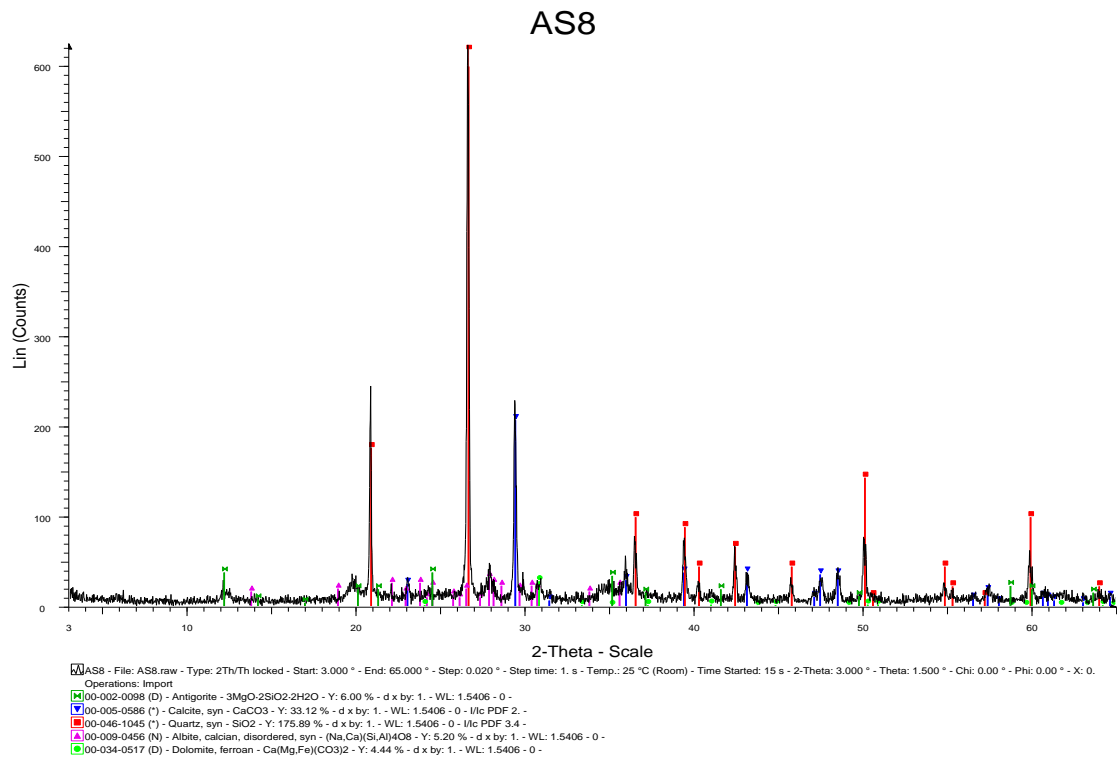
Γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε επιφανειακά εδάφη από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού



Γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε επιφανειακά εδάφη από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού



Γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε επιφανειακά εδάφη από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού



Γεωχημική ανάλυση μετάλλων (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Fe) σε επιφανειακά εδάφη από την λεκάνη του Ασωπού ποταμού

