

ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ (ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ)

Ε. ΚΕΛΕΠΕΡΤΖΗΣ

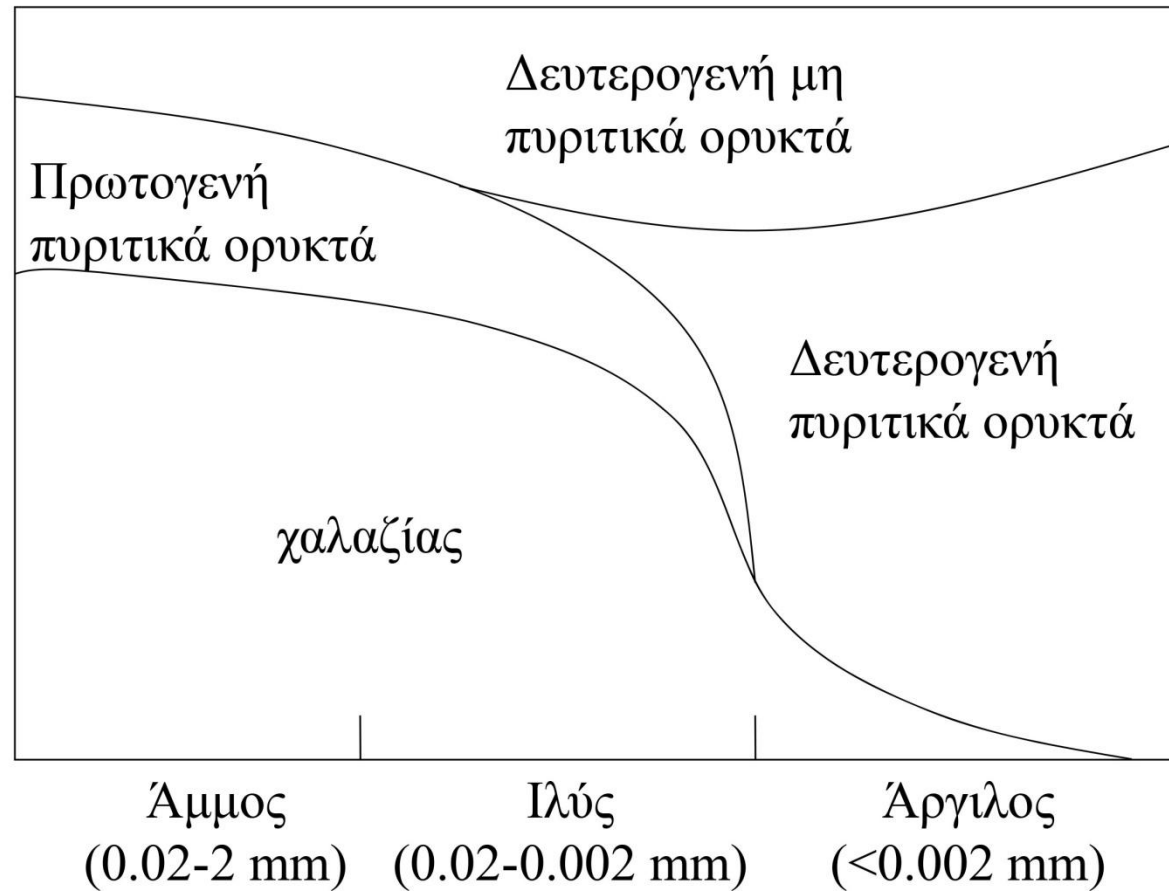
Συλλογή δειγμάτων - Προετοιμασία

- Συλλογή σύνθετου δείγματος εδάφους (σημαντική παράμετρος το βάθος)
- Συλλογή ιζήματος ρέματος (ενεργό ή μη ενεργό)
- Νερό: Μετρήσεις υπαίθρου (pH, Eh, θερμοκρασία, TDS), διήθηση (0.45 μm), οξύνιση
- Λήψη των θέσεων δειγματοληψίας με GPS
- Επί τόπου αναλύσεις με χρήση φορητού εξοπλισμού (π.χ. φορητό XRF)
- Καλός καθαρισμός εργαλείων – αποφυγή μόλυνσης
- Καλές σημειώσεις υπαίθρου - φωτογραφίες

Συλλογή δειγμάτων - Προετοιμασία

- Έδαφος/ίζημα: Ξήρανση, αποσβόλωση, κοσκίνισμα , ομογενοποίηση ± κονιοποίηση. Το **λεπτόκοκκο** κλάσμα χρησιμοποιείται για τη χημική ανάλυση
- Νερό: Διήθηση (0.45 μm), μέτρηση ευαίσθητων χημικών παραμέτρων (π.χ. αλκαλικότητα, NO_3^-), φύλαξη σε ψυγείο
- Οργάνωση αναλυτικού συστήματος: Δοκιμαστικοί σωλήνες, δείγματα ποιοτικού ελέγχου, λίστα ζύγισης
- Ζύγιση στερεών σε ζυγό ακριβείας (4 δεκαδικά)

Σχέση κοκκομετρίας και ορυκτών σε εδάφη - ιζήματα



Μορφές εμφάνισης ιχνοστοιχείων σε στερεές φάσεις

- ✓ ως κύριο στοιχείο σε κάποιο ορυκτό (π.χ. ο Pb στον αγκλεσίτη (PbSO_4), ο Zn στο σμιοθονίτη (ZnCO_3), ο Cu στο χαλκοπυρίτη (CuFeS_2)
- ✓ ως ιχνοστοιχείο στην κρυσταλλική δομή ενός καλά κρυσταλλωμένου ορυκτού (π.χ. ο Zn στο μαγνητίτη, το Ni στον ολιβίνη, ο Cu στο βιοτίτη) λόγω αντικατάστασης

Ιοντικές ακτίνες:

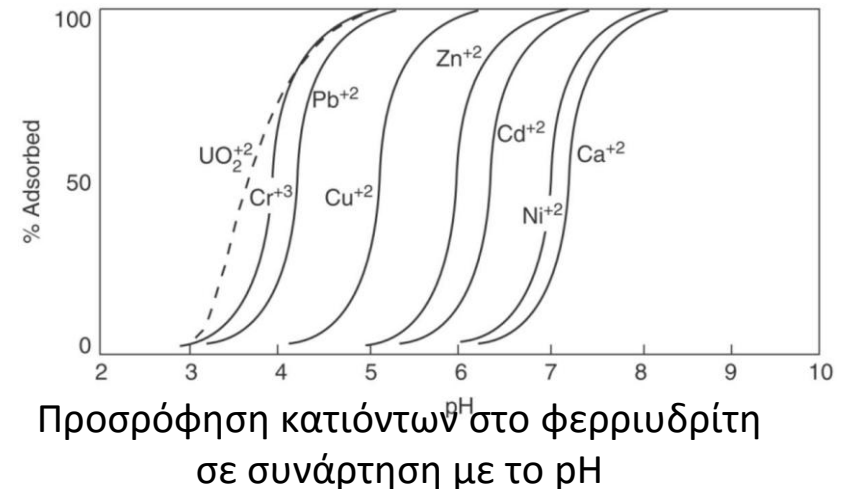
$\text{Fe}^{+3}=0.65\text{\AA}$,	$\text{Fe}^{+2}=0.78\text{\AA}$,	$\text{Mg}^{+2}=0.72\text{\AA}$,
$\text{Ni}^{+2}=0.69\text{\AA}$,	$\text{Cu}^{+2}=0.73\text{\AA}$,	$\text{Co}^{+2}=0.75\text{\AA}$,
$\text{Zn}^{+2}=0.74\text{\AA}$,	$\text{As}^{+3}=0.58\text{\AA}$,	$\text{Cr}^{+3}=0.62\text{\AA}$

- ✓ ενσωματωμένο στη δομή ορυκτών (co-precipitation=**συγκαταβύθιση**) που έχουν σχηματιστεί λόγω καταβύθισης ιόντων από υπερκορεσμό του διαλύματος ως προς τα στοιχεία αυτά (π.χ. το Mn στον ασβεσίτη, το As στα οξυ-υδροξείδια του τρισθενού σιδήρου)

Μορφές εμφάνισης ιχνοστοιχείων σε στερεές φάσεις

✓ ως ιχνοστοιχείο προσροφημένο σε οξείδια Fe και Mn (π.χ. το Co στα οξείδια Mn, ο Cu στα οξείδια Fe)

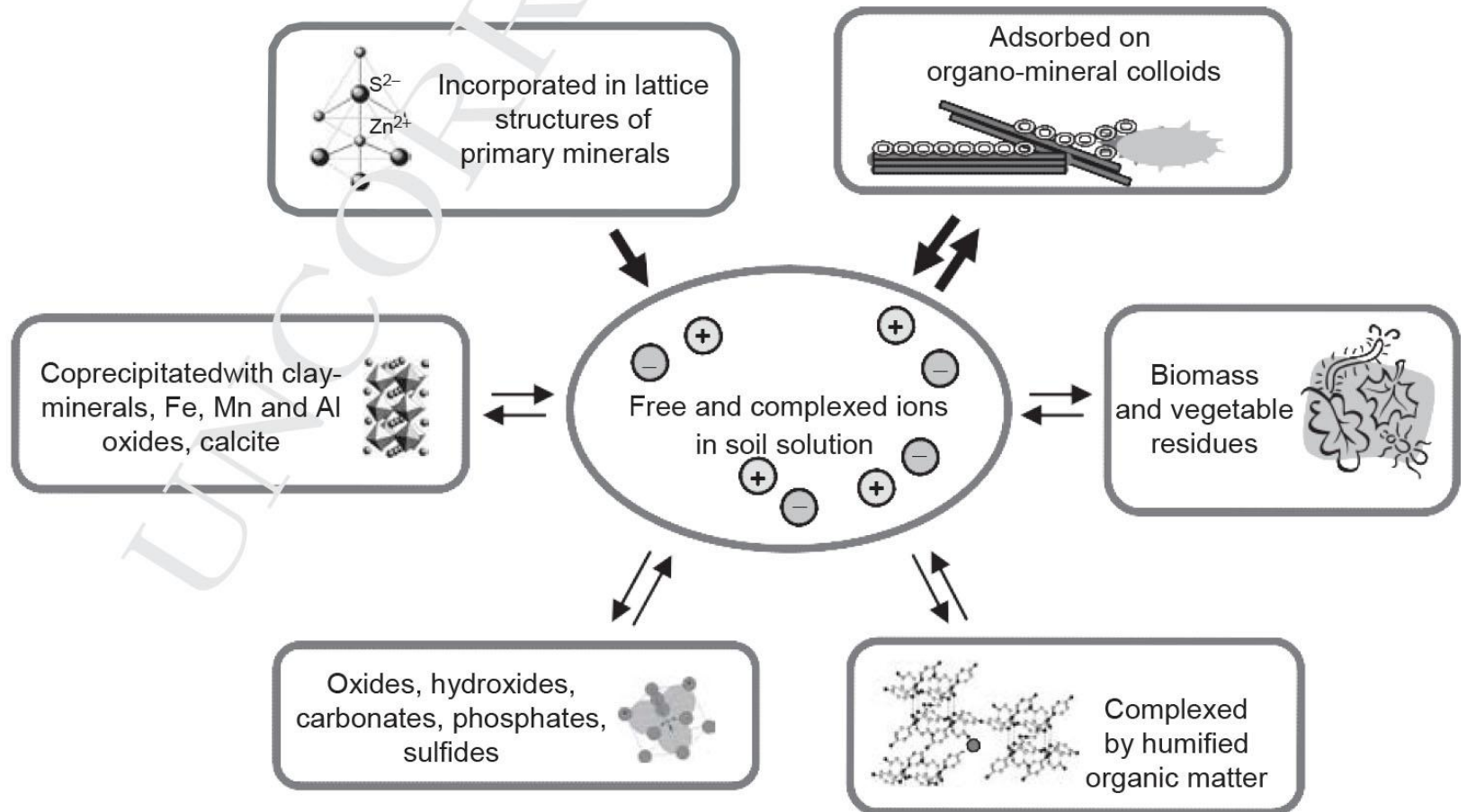
Προσρόφηση (adsorption) ορίζεται η απομάκρυνση ενός ιόντος στην επιφάνεια ενός στερεού σωματιδίου, χωρίς τη δημιουργία μιας τυπικής τρισδιάστατης μοριακής δομής, χαρακτηριστικής για ένα ορυκτό.



✓ ως ιχνοστοιχείο που έλκεται στην επιφάνεια κολλοειδών σωματιδίων (οξείδια Fe-Mn, αργιλικών ορυκτών, οργανικού υλικού) - Τα κολλοειδή σωματίδια έχουν διάμετρο από 10 Å έως 100 000 Å (μέλη της ομάδας των σμεκτιτών, υδροξείδια του Fe και Al)

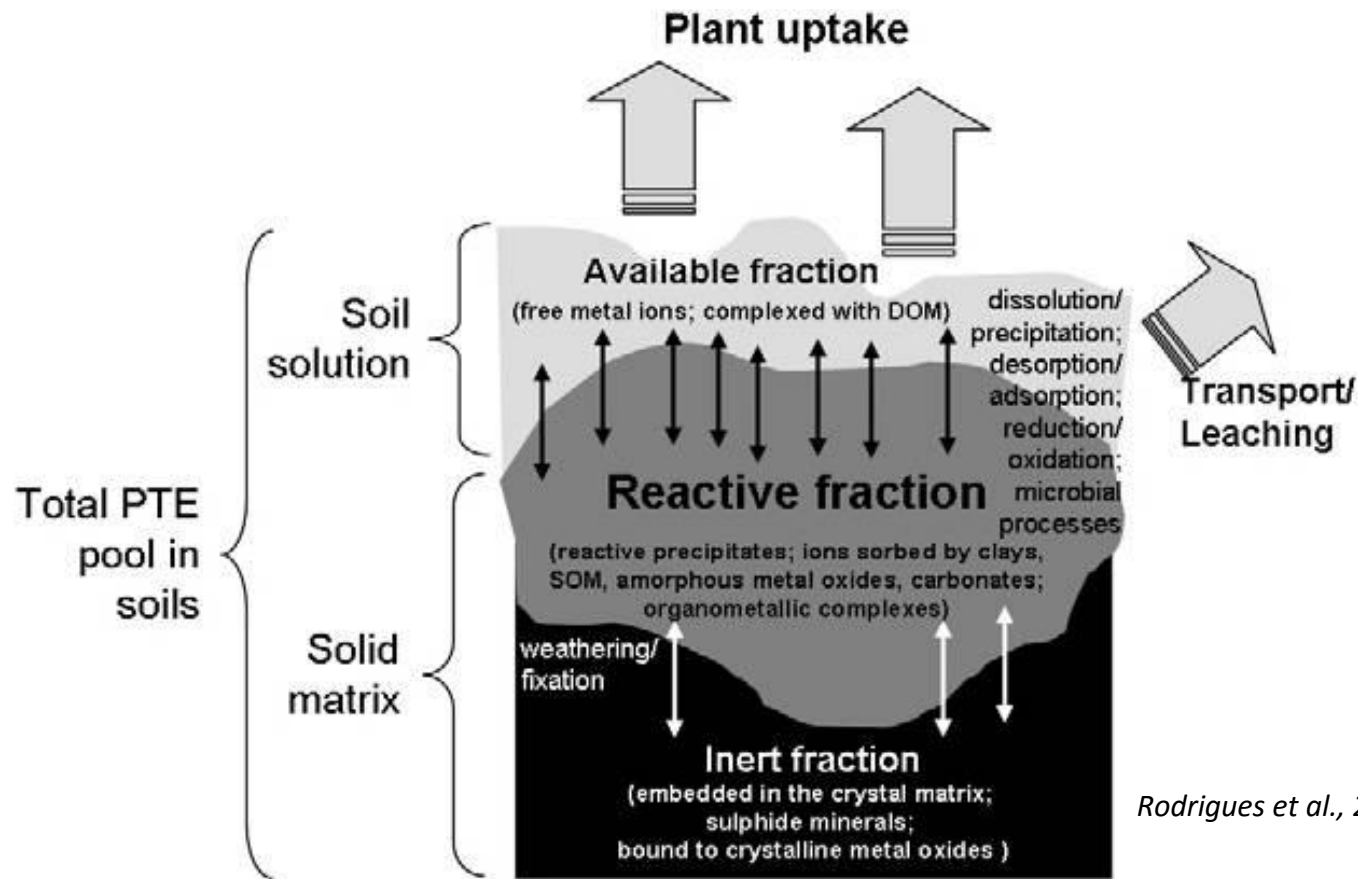
Οι γεωχημικές μορφές με τις οποίες τα ιχνοστοιχεία απαντούν στα εδάφη καθορίζουν τη χημική τους συμπεριφορά σε σχέση με το φυσικό περιβάλλον όπου απαντούν και τις εργαστηριακές αναλυτικές δοκιμές

Σύνοψη: Μορφές ιχνοστοιχείων σε εδάφη



3 κύριες μορφές: 1) ιόντα στο εδαφικό διάλυμα, 2) προσροφημένα σε στερεές φάσεις, 3) συμμετοχή στη δομή στερεών φάσεων

Σχέση των μορφών με τις οποίες απαντούν τα ιχνοστοιχεία στα εδάφη με την περιβαλλοντική διαθεσιμότητα



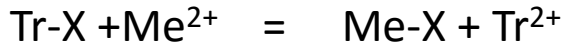
Γεωχημική αντιδραστικότητα των στοιχείων σε συνάρτηση με τα κλάσματα συμμετοχής τους και τις κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα εδάφη

Μέθοδοι προσδιορισμού στοιχείων σε εδάφη

- Ολική διαλυτοποίηση– χρήση μείγματος 4 οξέων (HNO_3 - HClO_4 - **HF**- HCl)

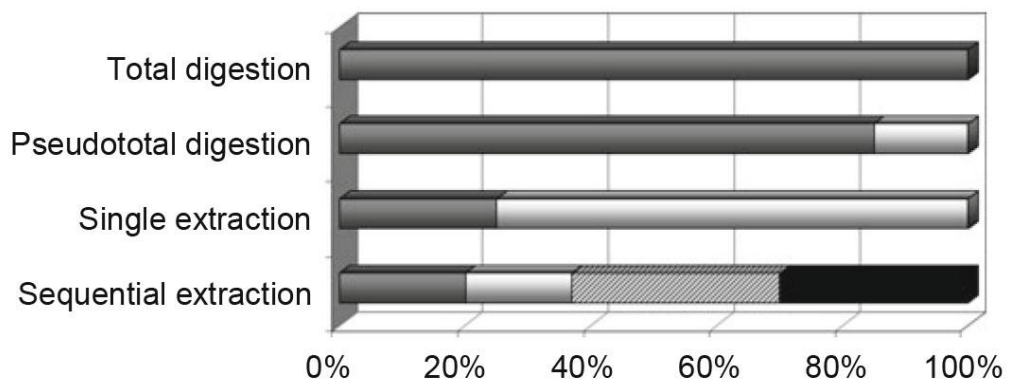
- Μερική διαλυτοποίηση – χρήση ασθενών οξέων (πχ. HNO_3 - HCl - H_2O_2)

Απλές εκχυλίσεις –εξαγωγές (χρήση ασθενών οξέων (πχ. CH_3COOH) ή οργανικών οξέων (EDTA)



Tr=trace cation, Me=a major cation, X = solid substrate

- Διαδοχικές εκχυλίσεις (προσφέρουν περισσότερες πληροφορίες για τις γεωχημικές φάσεις που φιλοξενούν τα στοιχεία)

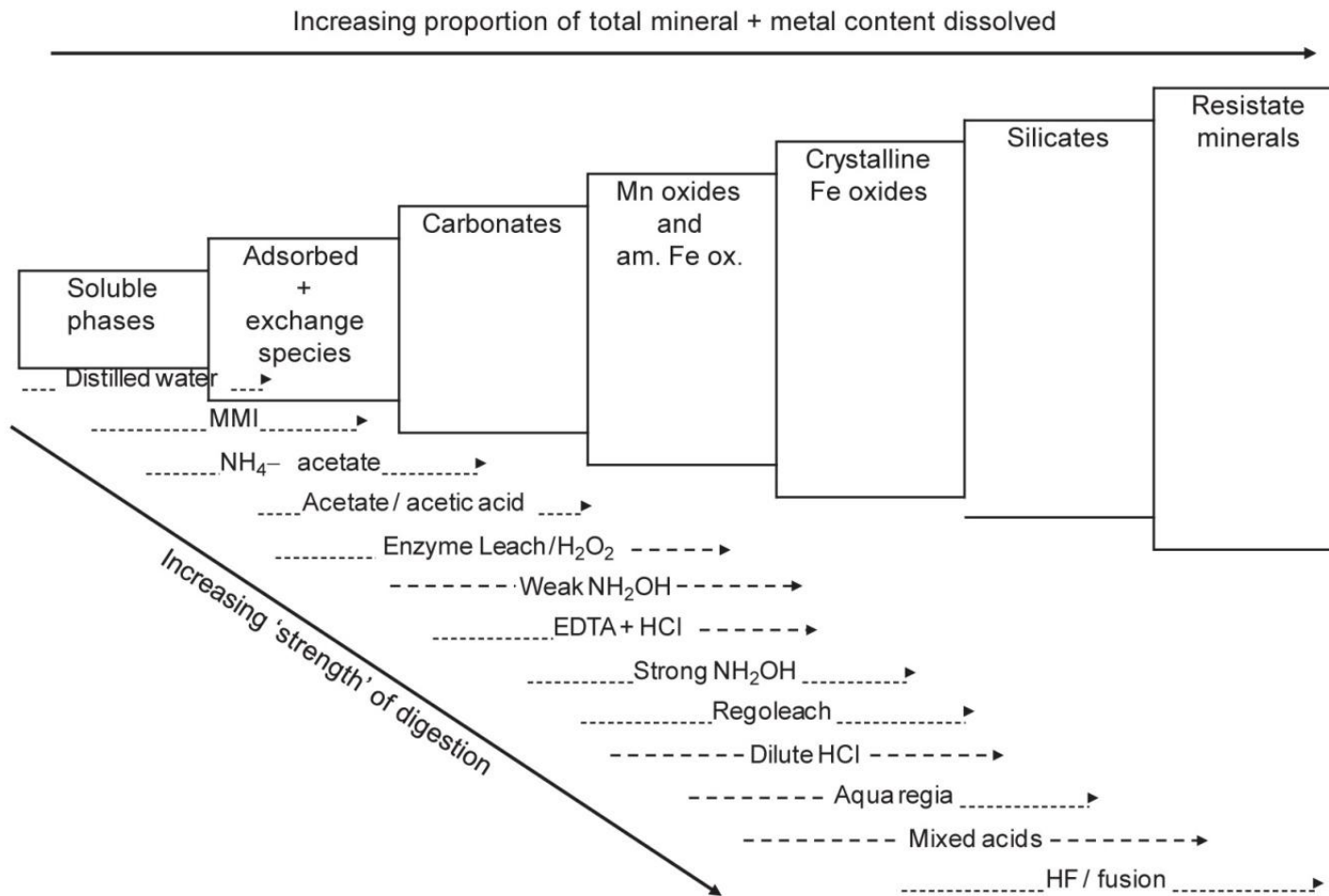


Διαφορετικά αντιδραστήρια διαλυτοποιούν διαφορετικά συστατικά του εδάφους

Η επιλογή της αναλυτικής μεθόδου εξαρτάται κυρίως από τους **στόχους της έρευνας και το είδος των πληροφοριών που αναμένεται να αντληθούν**. Άλλοι παράγοντες περιλαμβάνουν:

- κόστος αναλύσεων
- διαθέσιμος χρόνος
- διαθεσιμότητα χημικών αντιδραστηρίων
- τα χημικά στοιχεία που πρόκειται να αναλυθούν

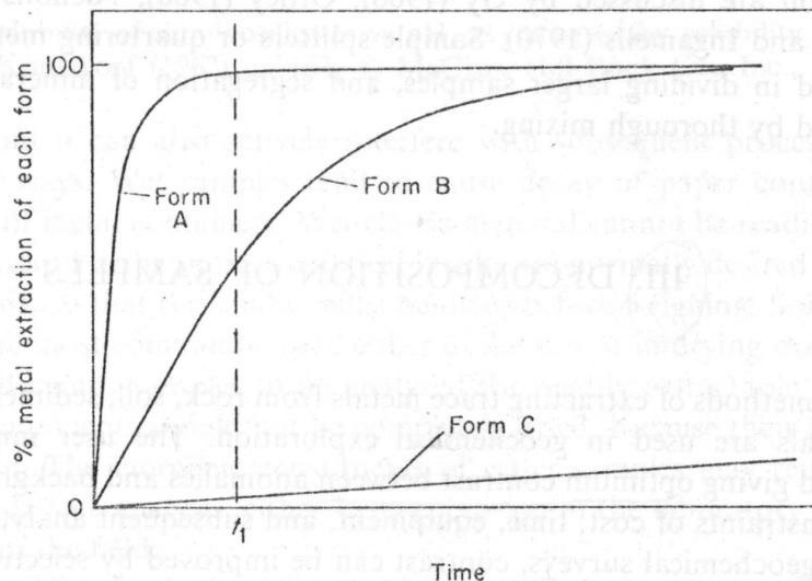




Συσχετισμοί μεταξύ διαφόρων τρόπων διαλυτοποίησεως και των γεωχημικών-ορυκτολογικών φάσεων στις οποίες επιδρούν (Cohen et al., 2010)

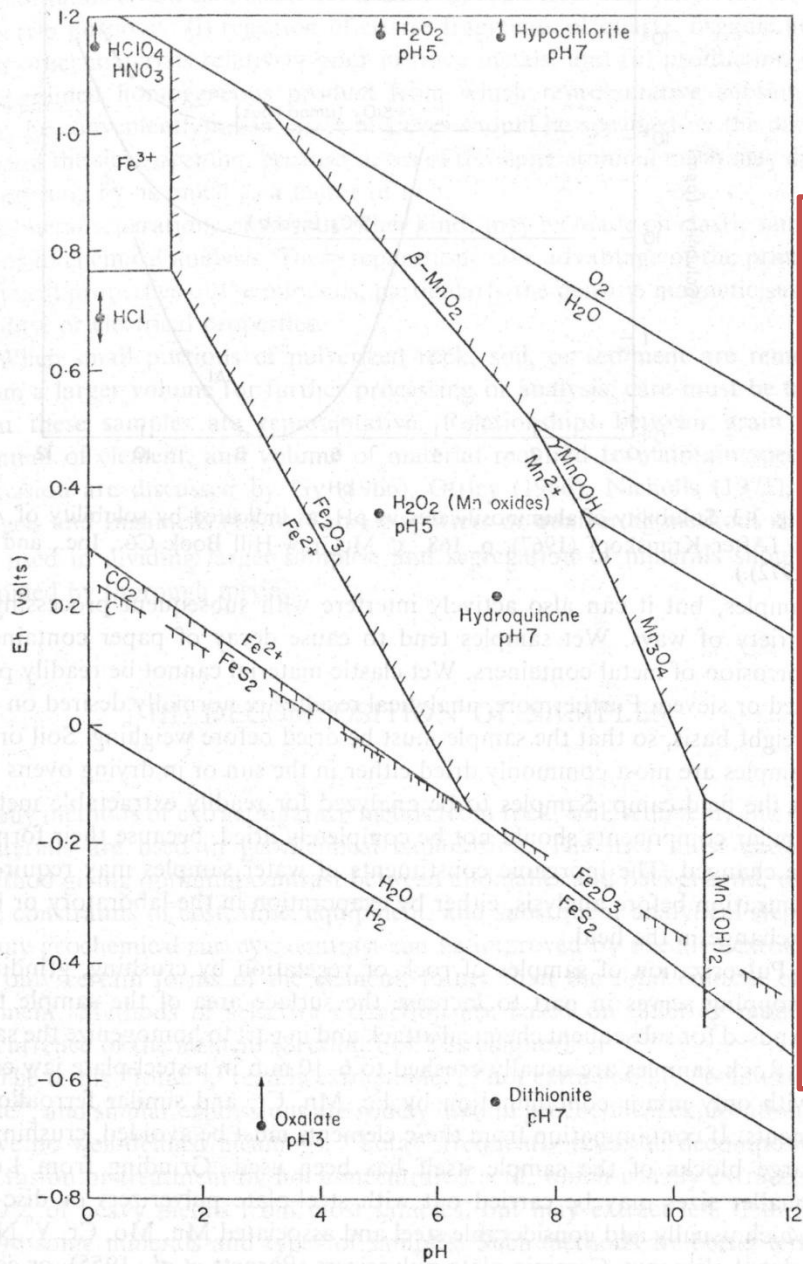
Παράγοντες που καθορίζουν το ρυθμό διάσπασης ορυκτών

- 1) *Χρονική διάρκεια της αναλυτικής διαδικασίας:* Οι χημικές αντιδράσεις (π.χ. ιοντοανταλλαγή, διάλυση) προχωράνε σχετικά με γρήγορο αρχικό ρυθμό και στη συνέχεια ο ρυθμός ελαττώνεται



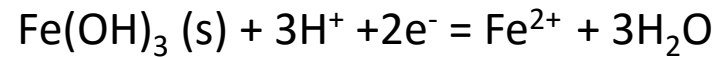
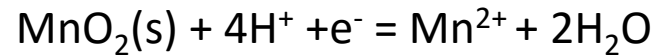
Ρυθμός εξαγωγής ενός μετάλλου το οποίο εμφανίζεται στο έδαφος σε 3 διαφορετικές γεωχημικές φάσεις.

- 2) *Θερμοκρασία:* Ο ρυθμός των αντιδράσεων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας



3) Χημική σταθερότητα των ορυκτών:

Η σταθερότητα των οξειδίων Fe και Mn εξαρτάται από τις συνθήκες pH και Eh. Η κατάλληλη επιλογή είτε ενός όξινου είτε ενός αναγωγίμου αντιδραστηρίου θα προσβάλλει τα οξείδια αυτά απελευθερώνοντας και τα ιχνοστοιχεία που συνδέονται με αυτά:



Τα θειούχα ορυκτά είναι σταθερά κάτω από αναγωγικές συνθήκες οπότε επιβάλλεται η χρήση ενός οξειδωτικού αντιδραστηρίου για τη διαλυτοποίησή τους.

Σταθερότητα οξειδίων Fe, οξειδίων Mn και σιδηροπυρίτη σε συνάρτηση με το pH και το Eh, συγκριτικά με τις χημικές συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια απλών εκχυλίσεων

Μέθοδος διαδοχικών εκλεκτικών εκχυλίσεων (Tessier et al., 1979)

5 στάδια

α) Ανταλλάξιμη φάση (θέσεις ιοντοανταλλαγής και ειδικής προσρόφησης) → π.χ. $MgCl_2$, $CaCl_2$

β) ανθρακική φάση (κλάσμα συνδεδεμένο με ανθρακικά ορυκτά) → CH_3COOH , CH_3COONa

γ) αναγώγιμη φάση (κλάσμα συνδεδεμένο με οξείδια Fe-Mn) → $NH_2.OH.HCl$

δ) οξειδώσιμη φάση (κλάσμα συνδεδεμένο με οργανικό υλικό και θειούχα ορυκτά) → H_2O_2

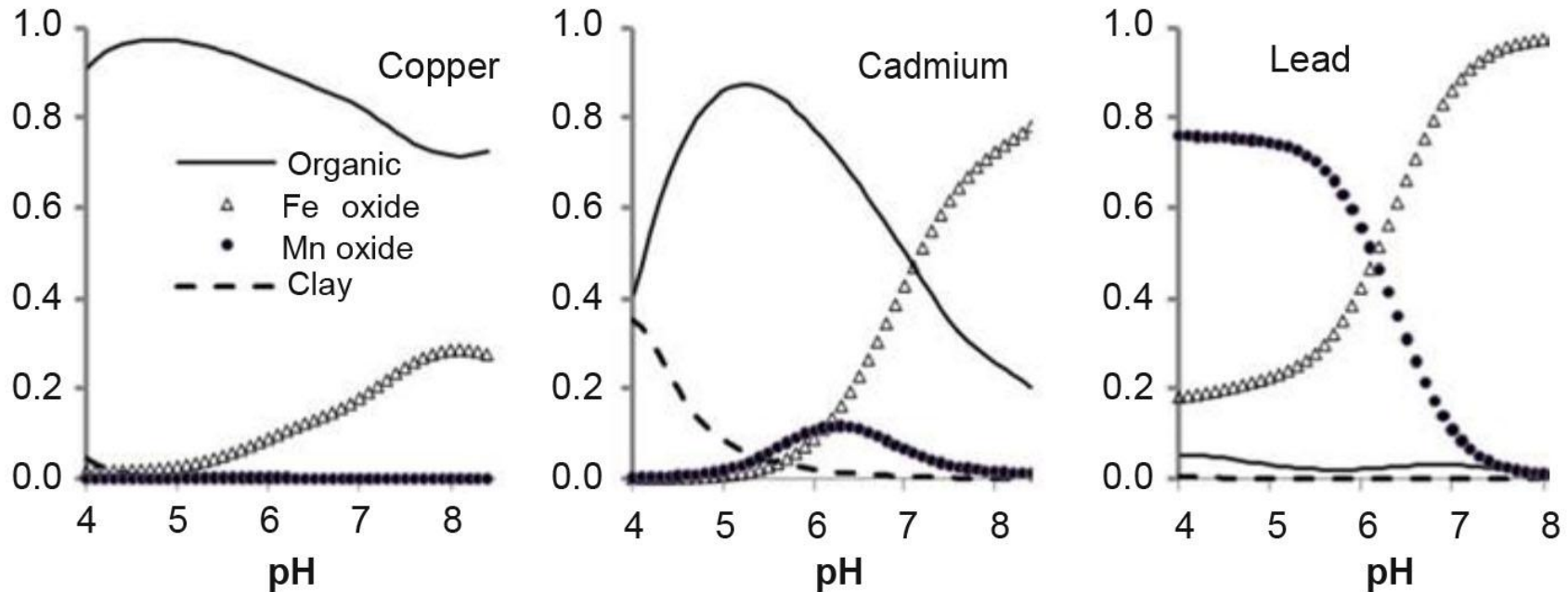
ε) υπολλειματική φάση (κλάσμα συνδεδεμένο με το πλέγμα πρωτογενών και δευτερογενών αργιλοπυριτικών ορυκτών → μείγμα από HF , HNO_3 και $HClO_4$)

Μειονεκτήματα των διαδοχικών εκλεκτικών εκχυλίσεων:

- 1) Τα χημικά αντιδραστήρια δεν είναι εκλεκτικά ως προς τις γεωχημικές φάσεις που προσβάλλουν
- 2) Λαμβάνουν χώρας φαινόμενα ανακατανομής και προσρόφησης των μετάλλων σε άλλες στερεές φάσεις

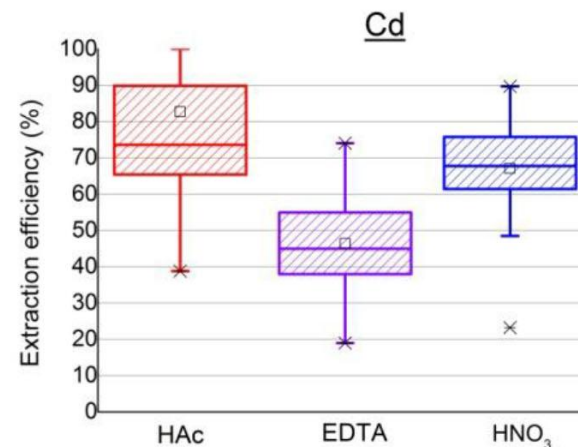
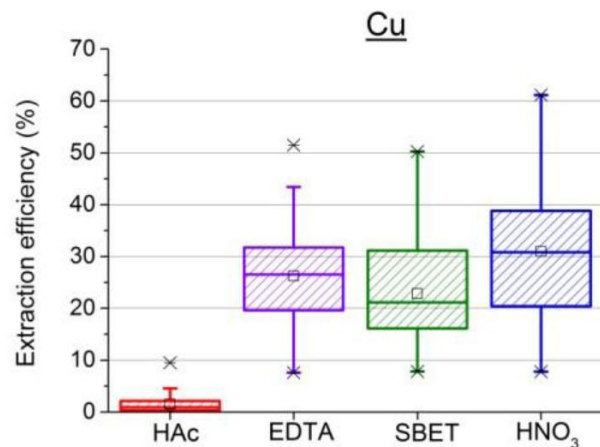
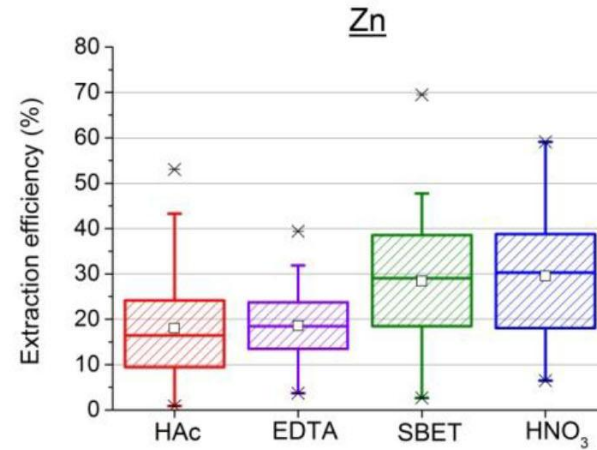
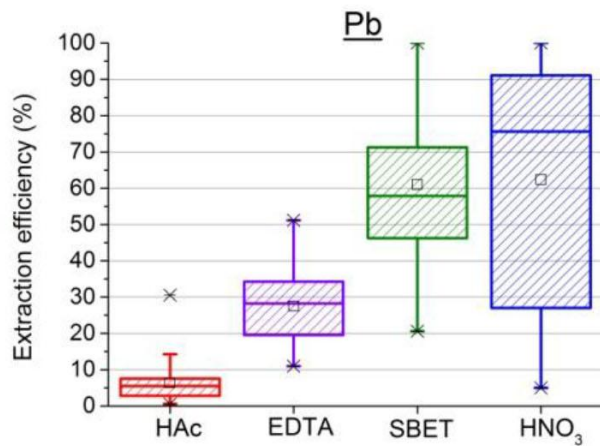
Τα χημικά αντιδραστήρια εφαρμόζονται με αυξανόμενη ισχύ (αντιδραστικότητα) ώστε τα ανακτώμενα κλάσματα να αντιστοιχούν σε χημικές μορφές των στοιχείων με μικρότερη κινητικότητα

Κάθε στοιχείο χαρακτηρίζεται από διαφορετικό ποσοστό συμμετοχής στις διάφορες γεωχημικές φάσεις

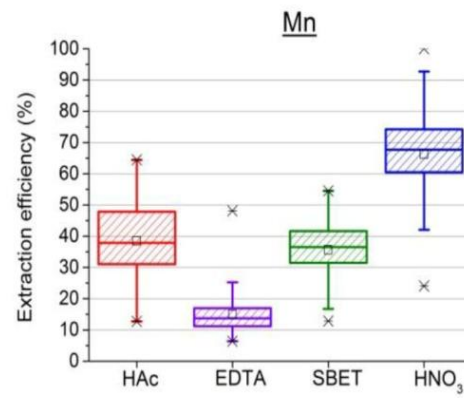
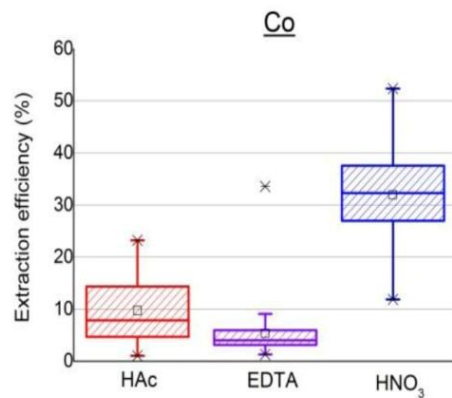
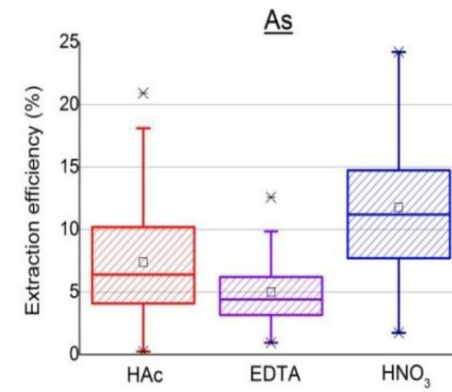
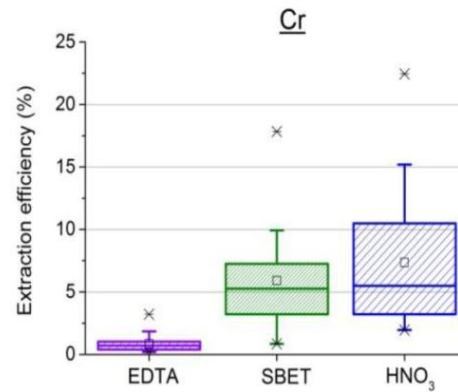
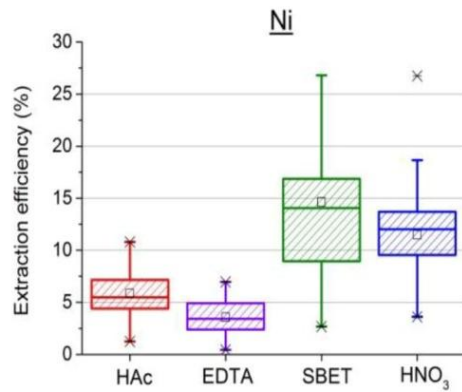


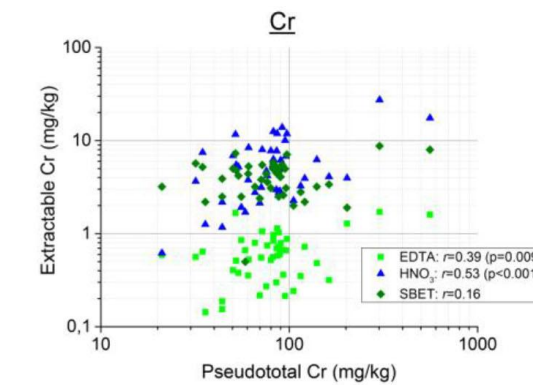
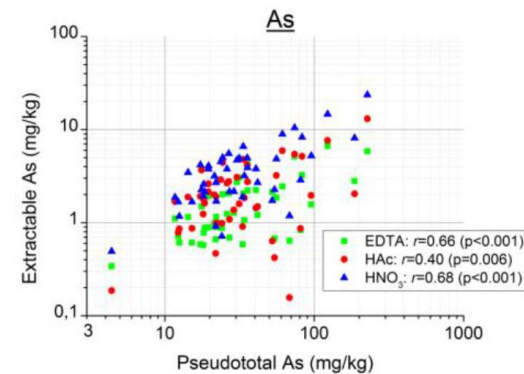
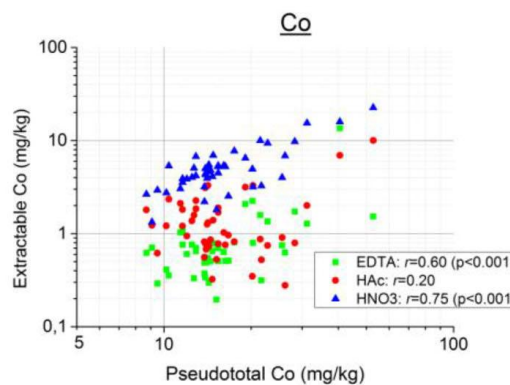
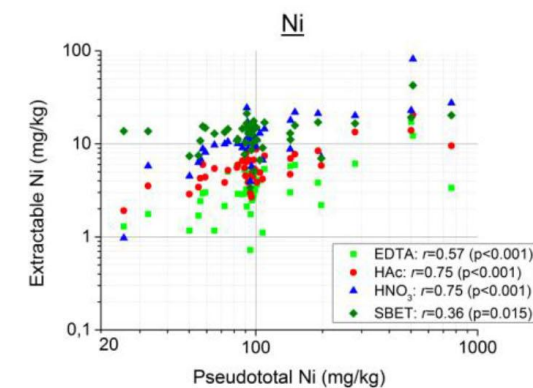
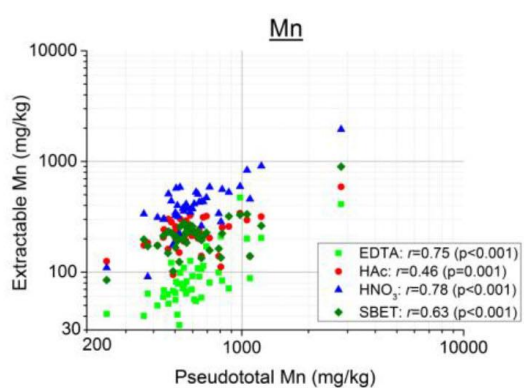
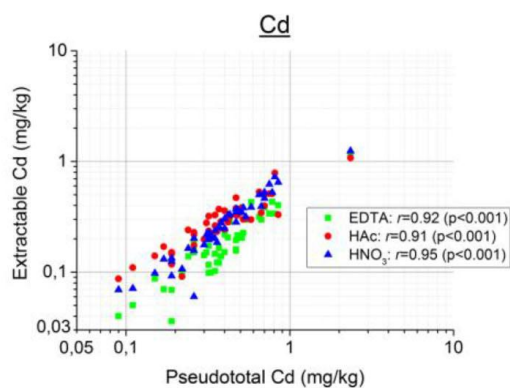
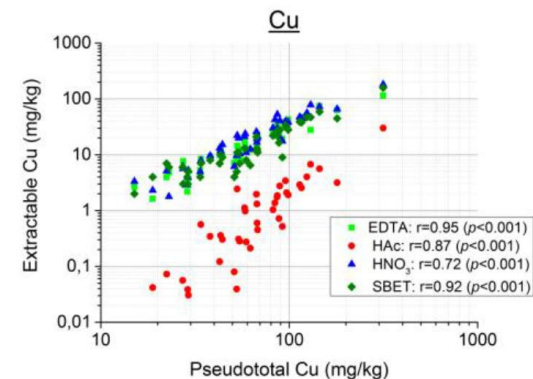
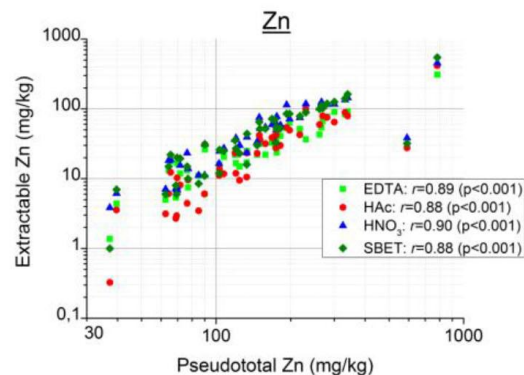
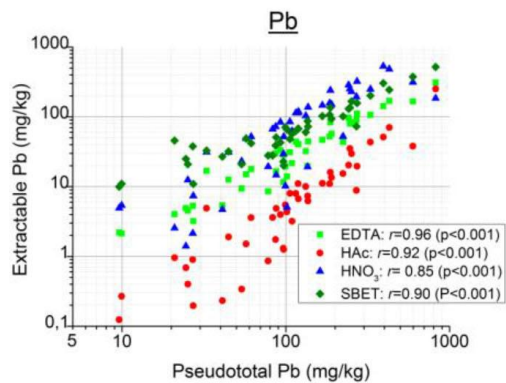
Ποσοστιαία κατανομή Cu, Cd και Pb μεταξύ του οργανικού υλικού, οξειδίων Fe και Mn και αργιλικών ορυκτών για εδάφη ολικών συγκεντρώσεων 135, 3 και 300 mg/kg αντίστοιχα.

Παραδείγματα εφαρμογών απλών εξαγωγών σε εδάφη από την Αθήνα



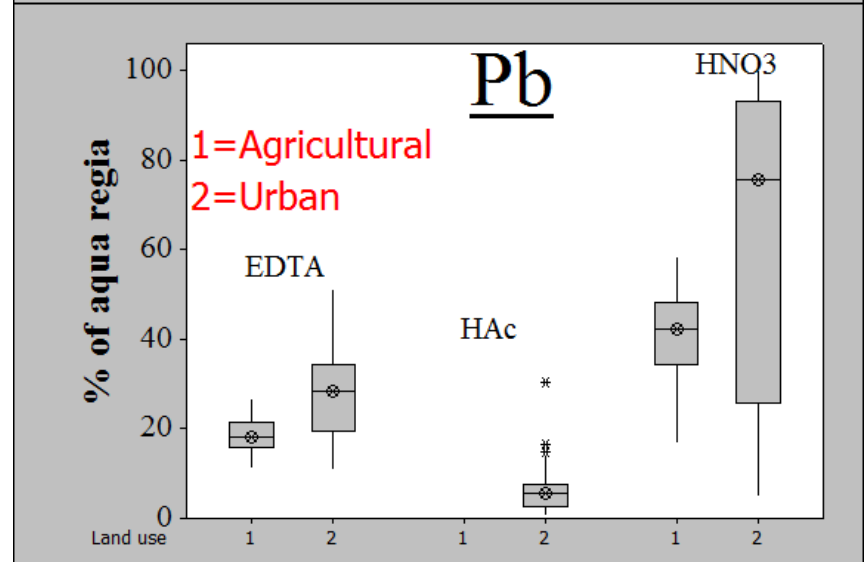
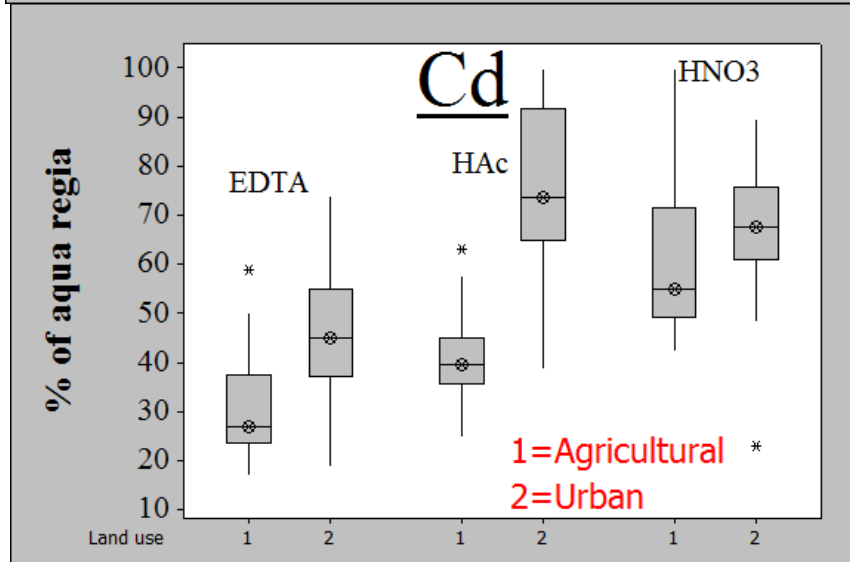
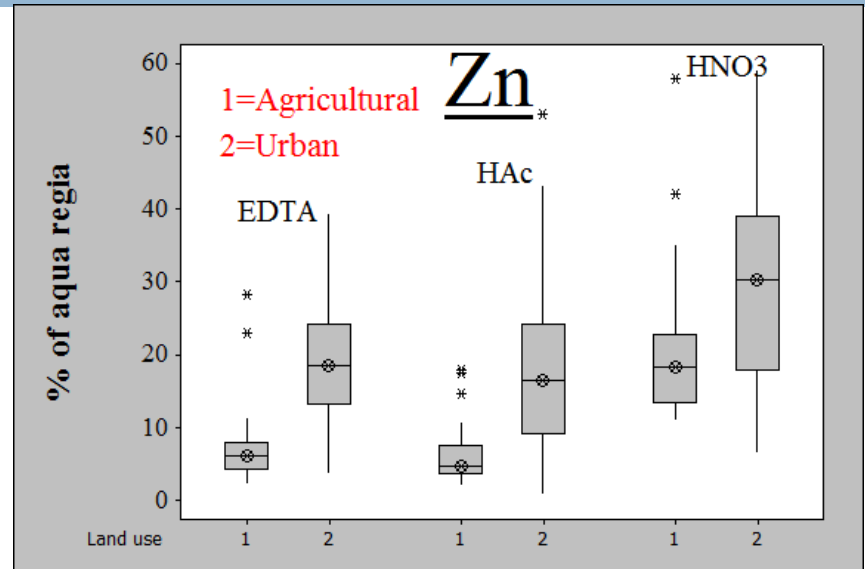
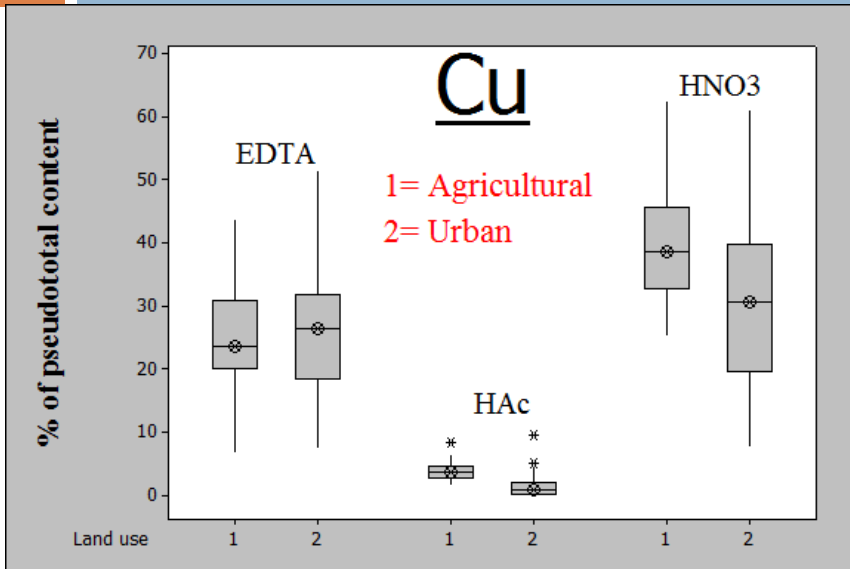
Παραδείγματα εφαρμογών απλών εξαγωγών σε εδάφη από την Αθήνα





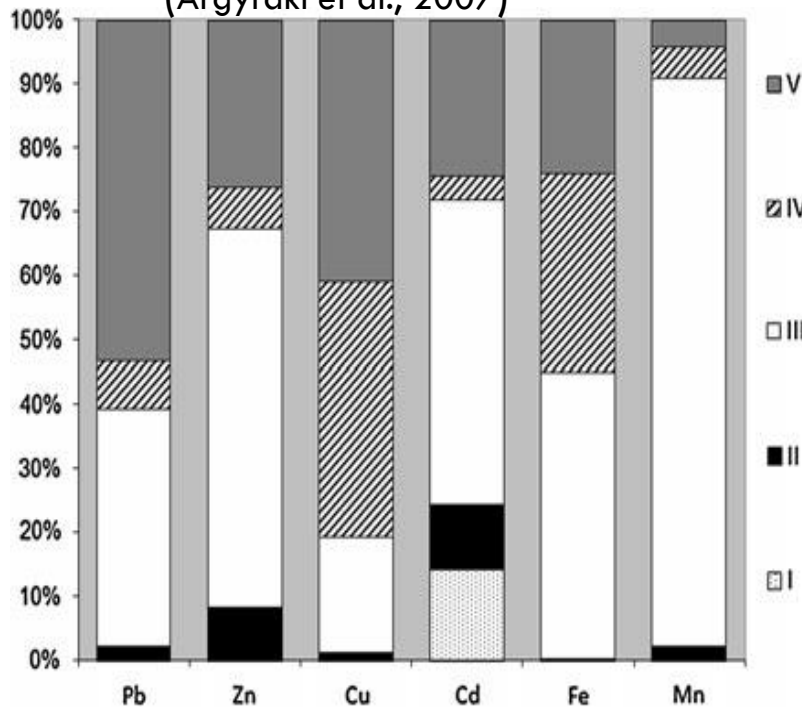
Συσχέτιση μεταξύ συγκεντρώσεων των στοιχείων (EDTA, Hac και HNO₃) και ολικού κλάσματος (Kelepertzis and Argyraki, 2015)

Αστικά και αγροτικά εδάφη

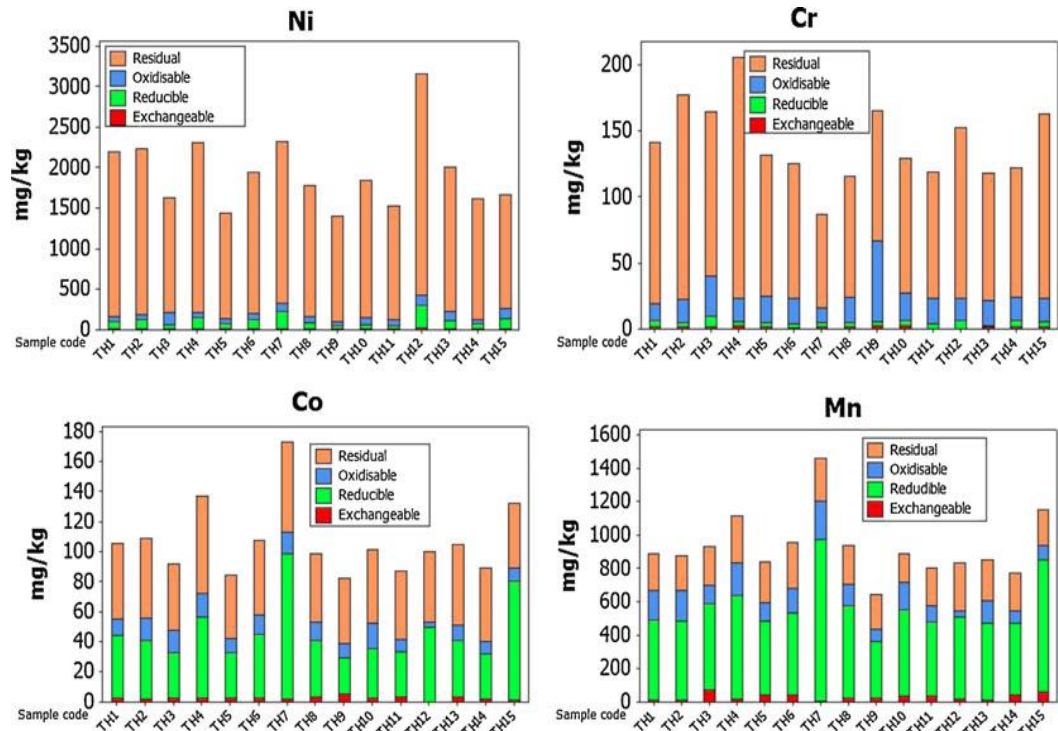


Παραδείγματα εφαρμογών διαδοχικών εκχυλίσεων

Εδάφη από το Στρατώνι
(Argyraiki et al., 2007)

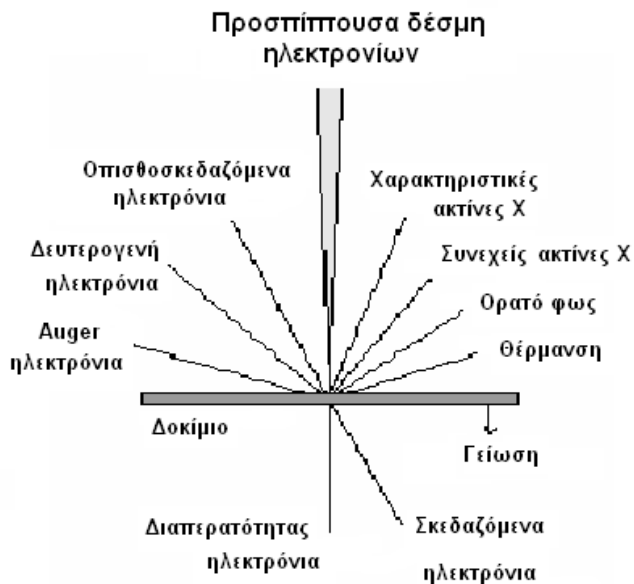


Εδάφη από τη Θήβα
(Kelepertzis and Stathopoulou, 2013)



(I ανταλλάξιμη, II ανθρακικά ορυκτά, III αναγωγή, IV οξειδώσιμη, V υπολειμματική)

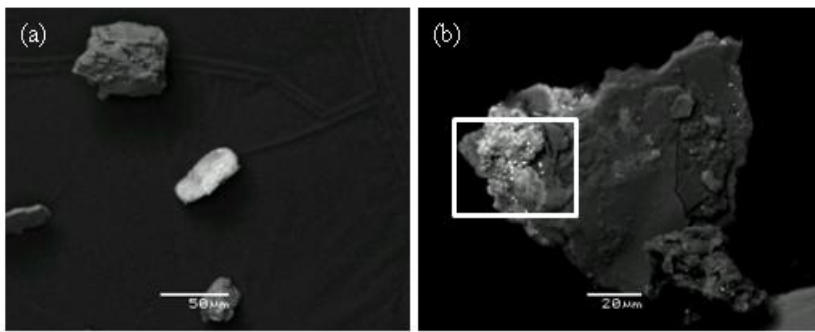
Τεχνικές μικροανάλυσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης



- ✓ Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για να εξετάσει γεωχημικά δείγματα σε λεπτομερή κλίμακα
- ✓ Πλεονεκτήματα είναι η υψηλή μεγέθυνση, το μεγάλο βάθος εστίασης και η υψηλή ανάλυση
- ✓ Από τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το δείγμα εκπέμπονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary), οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) καθώς και ακτίνες X
- ✓ Πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση και τη μορφολογία της επιφάνειας

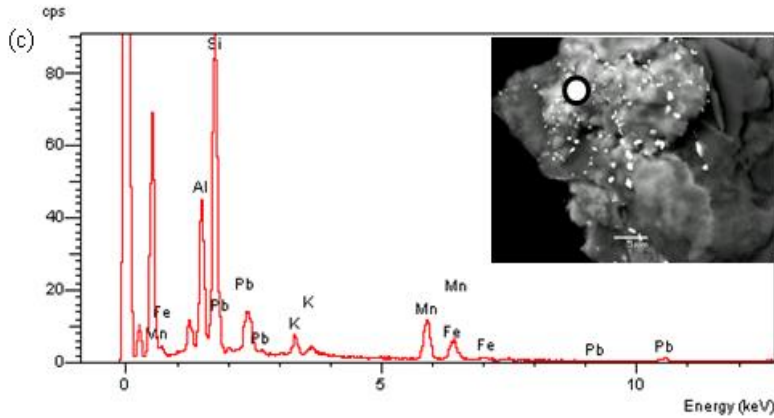
Τεχνικές μικροανάλυσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

- ✓ Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του δείγματος - πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος
- ✓ Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δίνουν πληροφορίες για τη μορφολογία
- ✓ Κρύσταλλος Si (με Li) απορροφά ακτίνες X και παράγει ηλεκτρική τάση ανάλογα με την ενέργεια
- ✓ Οι φασματικές γραμμές παίρνουν τον κύριο συμβολισμό τους από τη στοιβάδα που μεταπίπτει το ηλεκτρόνιο

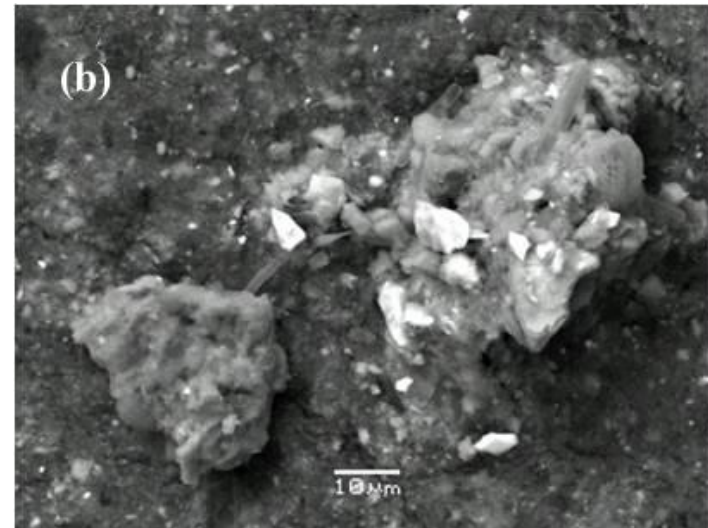
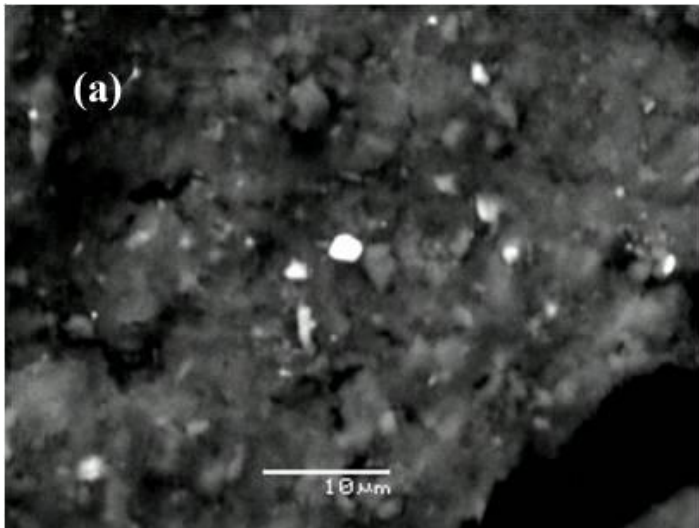


SEM microphotographs in back scatter mode showing PHE enriched soil grains from Athens soil
 (a) bright Pb (1.41 wt %), Zn (2.32 wt %) - bearing iron oxide phase,

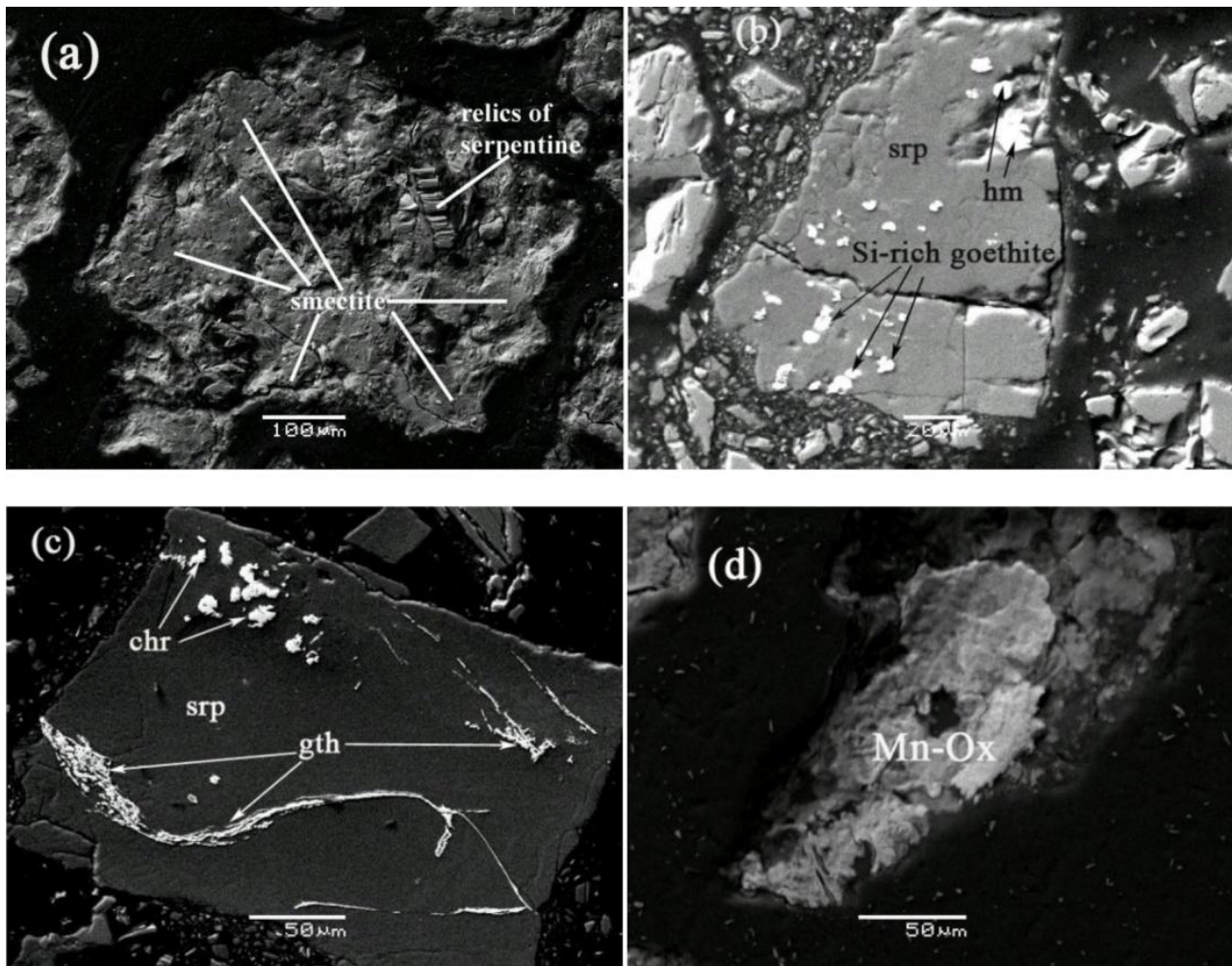
(b) Aluminosilicate grain encrusted by Mn-Fe oxide coating on its edge (white frame).



(c) Detail of (b) showing Mn-Fe oxide phase (bright) which is enriched in Pb (14.2 wt%) and Sb (2 wt %) and the respective EDS spectrum.



Back-scattered microphotographs from retained filters (stream water from Stratoni):
 a) Pb-Fe-S particle containing traces of Cu and Zn, b) Grains of Fe and S, enriched in Pb and As



Backscattered electron images of Ni- and Cr- bearing minerals in the investigated soil horizons (Kelepertzis et al., 2013):

a) smectite occurrence with up to 0.8 wt.% of NiO replacing serpentine

b) Si-rich goethite with 1.0 wt.% of NiO and hematite with traces of Cr_2O_3

c) Si-poor goethite containing up to 0.6 wt.% of NiO

d) Mn oxide containing up to 3.8 wt% of NiO

Abbreviations: srp→serpentine, chr→chromite, gth: goethite, hm: hematite, Mn-Ox: Mn-oxide.