



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΠΟ
ΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΒΟΛΟΥ**

Άγγελος Φούσκας

ΑΜ: 1114201500114

Επιβλέπων

Δρ. Ευστράτιος Κελεπερτζής

Ε.ΔΙ.Π

Αθήνα 2020

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αναφέρεται στη γεωχημική μελέτη της αστικής και περιαστικής περιοχής του Βόλου. Στόχος της είναι ο προσδιορισμός και η ερμηνεία των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων (Ca, Fe, Al) και ιχνοστοιχείων (Pb, Zn, Cu, Cr, Mn, Ni, Cd, As και Sb), καθώς και ο διαχωρισμός των πηγών προέλευσης των χημικών στοιχείων, όπου είναι δυνατό, σε γεωγενείς και ανθρωπογενείς. Για τον σκοπό αυτό συλλέχθηκε το επιφανειακό έδαφος (0 - 10 cm) από 41 θέσεις δειγματοληψίας, δεδομένου ότι είναι ο κυριότερος αποδέκτης της αστικής ρύπανσης, αφού λειτουργεί ως συλλέκτης και ταμιευτήρας τοξικών ή μη ουσιών. Η περιοχή μελέτης αποτελείται από ένα εργοστάσιο χαλυβουργίας στα δυτικά (N=8), ένα εργοστάσιο τοιμέντου στα ανατολικά (N=12), έναν βιομηχανικό χώρο (N=10) και το κέντρο της πόλης του Βόλου (N=15). Η περιοχή αυτή μελετήθηκε επειδή θεωρήθηκε ως μια πιθανή επικίνδυνη περιοχή μόλυνσης από δυνητικά τοξικά στοιχεία. Η έρευνα αυτή επικεντρώνεται στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των εξής χημικών στοιχείων: Pb (19 - 662 ppm), Zn (72 - 1651 ppm), Cu (15 - 206 ppm), Cr (91 - 401 ppm), As (7 - 1853 ppm), Sb (1 - 31 ppm), Ni (38 - 169 ppm), Mn (391 - 2247 ppm), Cd (0,1 - 3 ppm), Fe (11257 - 57584 ppm), Ca (24367 - 223102 ppm) και Al (25393 - 68284 ppm). Βρέθηκαν σημαντικοί ανθρωπογενείς εμπλουτισμοί των στοιχείων Cd (median EF ~ 7), Pb (median EF ~ 15) και Zn (median EF ~ 8) σε σχέση με το γεωχημικό υπόβαθρο γύρω από τη χαλυβουργία στην περιοχή του Βελεστίνου. Το υψηλό περιεχόμενο σε As (median EF ~ 57) και Sb (median EF ~ 3) στα εδαφικά δείγματα γύρω από το εργοστάσιο ΑΓΕΤ αποδίδεται σε φυσικές πηγές που συσχετίζονται με γειτονική μεταλλοφορία. Τα δείγματα εδάφους στο κέντρο της πόλης παρουσιάζουν ήπιο εμπλουτισμό όσον αφορά τους τοπικούς δείκτες (Pb median EF ~ 5 και Zn median EF ~ 3) της ρύπανσης σε αστικές περιοχές. Τα εδάφη μέσα στη βιομηχανική περιοχή του Βόλου χαρακτηρίζονται από χαμηλούς συντελεστές εμπλουτισμού όσον αφορά τα περισσότερα μέταλλα με την εξαίρεση του μέτριου εμπλουτισμού του Cd (median EF ~3). Τα αποτελέσματα της έρευνας συμβάλλουν στην αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των εδαφών στον Βόλο και αποδεικνύουν ότι η γεωχημική κατανομή των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, καθώς και οι συγκεντρώσεις τους έχουν άμεση σχέση με τη γεωλογία-κοιτασματολογία της περιοχής.

Λέξεις κλειδιά: αστικά εδάφη, βιομηχανικά εδάφη, δυνητικά τοξικά στοιχεία, ρύπανση εδάφους, χαλυβουργία, τοιμεντοβιομηχανία

ABSTRACT

The present work is referred to geochemical study in urban and suburban areas of Volos, central Greece. The major objective of this geochemical research is the determination and interpretation of major elements concentrations (Ca, Fe, Al) and trace elements concentrations (Pb, Zn, Cu, Cr, Mn, Ni, Cd, As and Sb), as well as the source apportionment, whenever possible, to natural and anthropogenic factors. For that purpose, the topsoil was collected (0 - 10 cm) from 41 sampling sites, since it is the major recipient of urban contamination, after operating as a collector and reservoir of toxic or non-toxic substances. The area surrounding one steel factory (N=8), a cement plant (N=12), an industrial area (N=10) and the city core (N=15) were considered as potential hot spots of metal(loid) contamination. This study focuses on identifying the concentrations of the following metal(loid): Pb (19 - 662 ppm), Zn (72 - 1651 ppm), Cu (15 - 206 ppm), Cr (91 - 401 ppm), As (7 - 1853 ppm), Sb (1 - 31 ppm), Ni (38 - 169 ppm), Mn (391 - 2247 ppm), Cd (0,1 - 3 ppm), Fe (11257 - 57584 ppm), Ca (24367 - 223102 ppm) και Al (25393 - 68284 ppm). Significant anthropogenic enrichments of Cd (median EF ~ 7), Pb (median EF ~ 15) and Zn (median EF ~ 8) in relation to local baseline were identified for the soil around the steel factory located at Velestino area. The high contents of As (median EF ~ 57) and Sb (median EF ~ 3) in the soil around the cement plant are attributed to natural sources of contamination associated with adjacent mineralization. The soil samples in the city core exhibited moderate enrichments with respect to typical tracers (Pb median EF ~ 5 and Zn median EF ~ 3) of anthropogenic contamination in urban areas. The soils within the industrial area of Volos are characterized by low enrichments factors in relation to the most metal(loid) with the exception to the moderate enrichment of Cd (median EF ~3). The research outcome contributes to the evaluation of quality characteristics of soils in Volos and demonstrate that the geochemical distribution of major and trace elements, as well as their concentrations are directly associated with the geology - mineralization of this area.

Keywords: urban soil, industrial soil, potentially toxic elements, environmental contamination, steel plant, cement plant

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τον καθηγητή μου κ. Ευστράτιο Κελεπερτζή για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια τη διπλωματικής μου. Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω επίσης, στη κ. Φωτεινή Μπότσου, μέλος Ε.ΔΙ.Π του Τμήματος Χημείας για την σημαντική της βοήθεια στην εκπαίδευσή μου στο χώρο του εργαστηρίου καθώς και στην ανάλυση των εργαστηριακών δειγμάτων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

| | |
|--|----|
| 1.1 <u>Εισαγωγή</u> | 7 |
| 1.2 <u>Γεωχημικές εδαφικές μελέτες σε συγκεκριμένες πόλεις της Ελλάδας</u> | 9 |
| 1.3 <u>Σκοπιμότητα και στόχοι της εργασίας</u> | 17 |
| 1.4 <u>Περιγραφή της περιοχής</u> | 18 |
| 1.5 <u>Γεωλογία ευρύτερης περιοχής</u> | 20 |
| 1.6 <u>Γεωλογία περιοχής μελέτης</u> | 22 |
| 1.7 <u>Κοιτασματολογία- Μεταλλοφορίες</u> | 24 |

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

| | |
|---|----|
| 2.1 <u>Γενικά χαρακτηριστικά εδαφών</u> | 26 |
| 2.2 <u>Ρύπανση εδάφους</u> | 28 |
| 2.3 <u>Παράμετροι που επηρεάζουν τις γεωχημικές εδαφικές διεργασίες</u> | 30 |
| 2.4 <u>Δυνητικά τοξικά στοιχεία και περιβάλλον</u> | 32 |
| 2.4.1 <u>Πηγές δυνητικά τοξικών στοιχείων σε εδάφη</u> | 38 |
| 2.4.2 <u>Εμφάνιση δυνητικά τοξικών στοιχείων σε αστικά περιβάλλοντα</u> | 44 |
| 2.5 <u>Επιπτώσεις δυνητικών τοξικών στοιχείων στην υγεία</u> | 46 |

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

| | |
|--|----|
| 3.1 <u>Στοιχεία έρευνας</u> | 49 |
| 3.2 <u>Δειγματοληψία δειγμάτων</u> | 50 |
| 3.3 <u>Μεθοδολογία προετοιμασίας εργαστηριακών δειγμάτων</u> | 53 |
| 3.4 <u>Πλήρης διαλυτοποίηση και χημική ανάλυση</u> | 55 |
| 3.5 <u>Επιλογή κατάλληλης μεθόδου</u> | 55 |

| | |
|--|----|
| 3.5.1 Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος ως πηγή διέγερσης (ICP-AES)..... | 56 |
| 3.5.2 Φασματομετρία μαζών με επαγωγή ιονιζόμενου πλάσματος (ICP-MS)..... | 57 |
| 4. <u>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ</u> | |
| 4.1 Ποιοτικός έλεγχος..... | 58 |
| 4.1.1 Επαναληψιμότητα..... | 58 |
| 4.1.2 Ακρίβεια..... | 60 |
| 4.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων σε πετρώματα..... | 59 |
| 4.3 Περιγραφικά στατιστικά για όλα τα δείγματα ανά περιοχή..... | 63 |
| 4.4 Σχολιασμός αποτελεσμάτων..... | 65 |
| 4.4.1 Διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων ανά περιοχή..... | 66 |
| 4.4.2 Υπολογισμός του συντελεστή εμπλουτισμού (EF) για τα εδαφικά δείγματα..... | 68 |
| 4.4.3 Σύγκριση των τωρινών αποτελεσμάτων με άλλες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί στην ευρύτερη περιοχή του Βόλου..... | 72 |
| 5. <u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</u> | |
| 5.1 Συμπεράσματα..... | 79 |
| 5.2 Προτάσεις συνέχισης της έρευνας..... | 80 |
| <u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u> | 82 |
| <u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α</u> | 88 |
| <u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β</u> | 91 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

1.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, η ολοένα μεγαλύτερη συγκέντρωση πληθυσμού στα αστικά κέντρα καθώς και η συνεχής ανάπτυξη των πόλεων, όπως η κατασκευή οικιών, τα εργοστάσια, οι βιοτεχνίες, τα πρατήρια υγρών καυσίμων, τα οχήματα (όπου η αυξημένη χρήση τους επιφέρει δυνητικά τοξικούς ρύπους), η χρήση διαφόρων τύπων καυσίμων, τα αστικά απορρίμματα κ.ά., είναι δραστηριότητες που ρυπαίνουν ποικιλοτρόπως το αστικό περιβάλλον. Καθώς καινούργια αναλυτικά δεδομένα για εδάφη γίνονται διαθέσιμα στη παγκόσμια βιβλιογραφία, γίνεται σαφές ότι πολλές περιοχές ανά τον κόσμο είναι επιβαρυνμένες με υψηλές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων. Από την άλλη πλευρά, ανεπάρκεια απαραίτητων ιχνοστοιχείων (Zn, Cu, Mn) σε αγροτικά εδάφη επηρεάζουν την παραγωγικότητα των εδαφών. Η συσσώρευση των χημικών στοιχείων και ενώσεων στο έδαφος, στη σκόνη δρόμων και σπιτιών προξενούν αρνητικές επιπτώσεις στο αστικό περιβάλλον και κατά συνέπεια στους ζώντες οργανισμούς (Johnson et al. 2011). Το έδαφος στις αστικές και τις περιαστικές περιοχές επιβαρύνεται από τοξικά στοιχεία και ενώσεις, με αποτέλεσμα να υποβαθμίζει την ποιότητα των αστικών περιβαλλόντων (έδαφος, νερό και ατμόσφαιρα). Τα αστικά εδάφη επηρεάζονται έντονα από την επίδραση των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στο περιβάλλον. Δραστηριότητες όπως οικοδομικές και βιομηχανικές, εκπομπές ρύπων από μηχανοκίνητα οχήματα και πολλοί άλλοι παράγοντες είναι υπεύθυνοι για την απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών και ανόργανων ρυπαντών στο περιβάλλον. Στην αστική κλίμακα, τα ιχνοστοιχεία είναι αυτά που αποτελούν τους πιο διαδεδομένους ρυπαντές και τα εδάφη όπως έχει παρατηρηθεί είναι οι κύριοι αποδέκτες αυτών των μετάλλων (Albanese et al., 2008). Σημαντικά βήματα προόδου αναφορικά με τα επίπεδα των συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων στο έδαφος τα τελευταία 30 χρόνια οφείλονται στις πολυστοιχειακές αναλύσεις των εδαφών, στη δημοσίευση εδαφο-γεωχημικών αναλύσεων εκτεταμένων δειγμάτων από διάφορες χώρες και στη θεσμοθέτηση ορίων ποιότητας εδαφών από διάφορους οργανισμούς. Από περιβαλλοντική άποψη, οι αστικές-περιαστικές περιοχές, μπορούν να θεωρηθούν περιοχές υψηλού κινδύνου σε ότι αφορά τα ιχνοστοιχεία μετάλλων και άλλων ρυπαντών, τα οποία συσσωρεύονται στο έδαφος. Σύμφωνα με τις προβλέψεις διαφόρων επιστημόνων (Johnson et al. 2011), η ρύπανση του αστικού

εδάφους θα συνεχίσει να υφίσταται, λόγω της αθροιστικής επίδρασης της ανθρωπογενούς επιβάρυνσης.

Τα δυνητικά τοξικά στοιχεία βρίσκονται στο επιφανειακό έδαφος σε μικρές σχετικά συγκεντρώσεις σαν συστατικά ανόργανων ή οργανικών ενώσεων και σαν προσροφημένα ιόντα στα κolloειδή του. Η χρήση του όρου έχει επικεντρωθεί στα μεταλλικά στοιχεία τα οποία έχουν αντίκτυπο στα φυτά, στα ζώα ή στον άνθρωπο και που όταν εκχέονται στο φυσικό περιβάλλον σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις, εμφανίζουν τις αρνητικές τους επιδράσεις. Μεγαλύτερο ενδιαφέρον στην περιβαλλοντική επιστήμη παρουσιάζουν ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), ο χαλκός (Cu), το μαγγάνιο (Mn), το νικέλιο (Ni), ο ψευδάργυρος (Zn), ο άργυρος (Ag), το αρσενικό (As), το αργίλιο (Al) και ο σίδηρος (Fe).

Τα δυνητικά τοξικά στοιχεία που υπάρχουν στο έδαφος είναι καλό να ελέγχονται και να μελετώνται, διότι σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξικά και συνεπώς να απειλούν την υγεία του ανθρώπου. Το θέμα αυτό τίθεται για τον απλούστατο λόγο ότι ο άνθρωπος έρχεται καθημερινά σε άμεση επαφή με το περιβάλλον και κυρίως τα παιδιά που απασχολούνται στα πάρκα και στα σχολεία. Στις αστικές περιοχές, τα ιχνοστοιχεία που βρίσκονται στο έδαφος μπορούν να συσσωρευτούν στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της απευθείας εισπνοής και της δερματικής επαφής (Wei και Yang, 2010, Abrahams, 2002). Τα δυνητικά τοξικά στοιχεία, που καταλήγουν στον άνθρωπο, δεν αφομοιώνονται, ούτε όμως και αποβάλλονται από το σύστημα των ιστών με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται εκλεκτικά σε ορισμένους ιστούς (συκώτι, νεφρά) εμφανίζοντας έτσι υψηλές συγκεντρώσεις. Οι επιπτώσεις τους, ανάλογα με το είδος και τη συγκέντρωση του μετάλλου αλλά και τον τρόπο εισόδου τους στον ανθρώπινο οργανισμό, είναι αρκετά επικίνδυνες καθώς μπορεί να προκαλέσουν νεφρικές/ηπατικές βλάβες, καρδιαγγειακές παθήσεις, παράλυση νευρικού συστήματος, καρκινογένεση, κ.α.

Γνωρίζοντας τις κύριες πηγές προέλευσης των δυνητικά τοξικών στοιχείων και με δεδομένο ότι η κυκλοφορία των αυτοκινήτων είναι υπεύθυνη για την εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων αυτών των μετάλλων στο αστικό περιβάλλον (Albanese et al., 2008) επιτάσσεται η εξέταση των αστικών εδαφών.

1.2. Γεωχημικές εδαφικές μελέτες σε συγκεκριμένες πόλεις της Ελλάδας

➤ Δημοσίευση Αθήνας (Argyaki and Kelepertzis , 2014)

Μια συστηματική γεωχημική εδαφική έρευνα πραγματοποιήθηκε γύρω από την Αθήνα και τον Πειραιά. Επιφανειακά εδαφικά δείγματα (0-10 cm) συλλέχθηκαν από 238 σημεία δειγματοληψίας σε κάμμα 1 x 1 km και επεξεργάστηκαν με ένα μείγμα από HNO_3 - HCl - HF - HClO_4 . Η πόλη της Αθήνας βρίσκεται μέσα στην Αθηναϊκή λεκάνη, η οποία είναι ιδιαίτερα αστικοποιημένη. Δεν υπάρχει μεγάλης κλίμακας βιομηχανία στην Αθήνα.

Η περιοχή όπου έγινε η δειγματοληψία εδάφους καταλάμβανε πάνω από 220 km² και χωρίστηκε σε 218 κελιά των 1 × 1 km σε έκταση. Η πυκνότητα δειγματοληψίας ενός δείγματος ανά km² υιοθετήθηκε και το κέντρο του κελιού καθορίστηκε κατά προτίμηση ως το σημείο δειγματοληψίας. Εάν δεν υπήρχε κάποιο εύκολα προσβάσιμο σημείο εδάφους για συλλογή δείγματος, τότε το σημείο δειγματοληψίας μετακινήθηκε στο κοντινότερο διαθέσιμο χώρο. Ένα σύνολο από 218 σύνθετα επιφανειακά εδαφικά εδάφη (0-10 cm) συλλέχθηκαν την άνοιξη και το καλοκαίρι του 2012. Χρησιμοποιώντας πλαστική σπάτουλα, πέντε υποδείγματα συλλέχθηκαν από το κέντρο και τις γωνίες από 10 τ.μ. για να παρθεί ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα από κάθε θέση δειγματοληψίας. Αν αυτό δεν ήταν πιθανό, το σύνθετο δείγμα πάρθηκε μαζεύοντας υλικό από 5 σημεία με τουλάχιστον 5m απόσταση από το κάθε ένα. Σε 20 τυχαίες επιλεγμένες τοποθεσίες δειγματοληψίας, ένα δεύτερο δείγμα ανακτήθηκε σε περίπου 200m απόσταση από την αυθεντική θέση δειγματοληψίας, αλλά μέσα στο ίδιο 1 × 1 km κελί δειγματοληψίας.

Ένας συνδυασμός από διάφορες στατιστικές μεθόδους και GIS (Geographical Information System) πραγματοποιήθηκε για να διαχωριστούν οι φυσικές από τις ανθρωπογενείς πηγές χρησιμοποιώντας 4 κύρια μέταλλα, 9 ιχνοστοιχεία και 2 μεταλλοειδή. Με βάση αυτές τις αναλύσεις, η έλλειψη της βαριάς βιομηχανίας στην Αθήνα καταδεικνύεται από την επιρροή της γεωλογίας στην τοπική εδαφική χημεία με την οποία αιτιολογείται το 49% της μεταβλητότητας στα κύρια στοιχεία, καθώς και στο Cr, Ni, Co, και πιθανότατα στο As (οι τιμές της διαμέσου είναι 102, 141, 16 and 24 mg * kg⁻¹ αντίστοιχα). Η συνεισφορά στο χημικό έδαφος από κλασικούς αστικούς ρύπους συμπεριλαμβανομένου του Pb, Cu, Zn, Sn, Sb, και Cd (με διάμεσο 45, 39, 98, 3.6, 1.7 and 0.3 mg/kg αντίστοιχα) έχει επίσης διαπιστωθεί. Σημαντική συσχέτιση έχει πιστοποιηθεί μεταξύ συγκέντρωσης και αστικοποιημένων δεικτών, συμπεριλαμβανομένου της κίνησης των

οχημάτων, της αστικής χρήσης γης, της πυκνότητας του πληθυσμού και του συγχρονισμού των δεικτών.

Το υπόβαθρο της γεωλογίας της Αθήνας αποτελείται από 4 διαφορετικές γεωτεκτονικές ενότητες, οι οποίες σχηματίζονται και εμφανίζονται επιφανειακά στα βουνά που περιβάλλουν την πόλη, καθώς και στους λόφους εντός της Αθηναϊκής λεκάνης (Paranikolaou et al., 2004a) : (a) η χαμηλότερη ενότητα βάσης συνίσταται από μεταμορφωμένα πετρώματα, όπως μάρμαρα, δολομίτες και μαρμαρυγιακούς σχιστολίθους (b) η ενότητα Αλεποβούνι, στην οποία περιέχεται ένα τεκτονικό κάλυμμα, που επίσης αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα, συμπεριλαμβανομένου του κρυσταλλικού ασβεστόλιθου, σχιστόλιθου και ενός πρασινωπού πυριγενές πετρώματος (c) η ενότητα της Αθήνας, η οποία εμφανίζεται επιφανειακά στους λόφους της δυτικής και κεντρικής Αθηναϊκής λεκάνης, είναι ένα Άνω Κρητιδικό *mélange*, το οποίο περιέχει πελαγικά ιζήματα που αποτελούνται από μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, σχιστόλιθους, ψαμμίτες, τόφους και οφιολιθικά τεμάχια και νεριτικούς ασβεστόλιθους (Paranikolaou et al. 2004b) και (d) η Υπό-Πελαγονική ενότητα, η οποία αποτελείται κυρίως από ασβεστόλιθους και δολομιτικούς ασβεστόλιθους.

Η επιρροή της γεωλογίας είναι εμφανής αναφορικά με τη χωρική κατανομή των κύριων στοιχείων Ca, Al, Fe και Mn. Η υψηλότερη συγκέντρωση Ca εμφανίζεται κυρίως στα βόρεια και δυτικά κομμάτια της περιοχής μελέτης, τα οποία επηρεάζονται από αμεταμόρφωτα ανθρακικά πετρώματα. Οι υψηλότερες τιμές των Al, Fe και Mn παρατηρούνται στα κεντρικά και ανατολικά μέρη της λεκάνης που είναι επηρεασμένα από την αποσάθρωση πλούσιων αργιλοπυριτικών *mélange* της Αθηναϊκής λεκάνης και τα μεταμορφωμένα πετρώματα της Πεντέλης και του Υμηττού. Το Cr και το Ni είναι εμπλουτισμένα κυρίως σε δείγματα που τοποθετούνται στην περίμετρο της Αθηναϊκής λεκάνης. Ωστόσο, λίγα απομονωμένα δείγματα με ανεβασμένη συγκέντρωση των δύο στοιχείων (Cr και Ni) πιθανά υποδεικνύει την ανθρωπογενή προέλευση των υψηλών συγκεντρώσεων. Αυτά τα δείγματα βρίσκονται στην περιοχή του Ελαιώνα, όπου μικρής κλίμακας βιομηχανικές δραστηριότητες λαμβάνουν χώρα. Αναφορικά με το As, η συγκέντρωση του ξεπερνάει τα 100 mg/kg σε αρκετά δείγματα σε λοφώδη περιοχές που έχουν χτιστεί από αλπικά πετρώματα της Αθηναϊκής ενότητας στο κέντρο της λεκάνης. Παρόλο τη γνωστή γεωχημική σχέση μεταξύ του As και Sb, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα δύο αυτά ιχνοστοιχεία δεν συσχετίζονται χωρικά στα εδάφη της Αθήνας. Οι μέγιστες τιμές της συγκέντρωσης των Cu, Zn, Pb, Sn, και Sb μετρήθηκαν στο κέντρο της πόλης. Σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις επεκτείνονται

επίσης προς το δυτικό μέρος της πόλης στην περιοχή του Ελαιώνα, ενώ κάποιες απομονωμένες υψηλές τιμές παρατηρήθηκαν στην περίμετρο της περιοχής μελέτης. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις προέκυψαν στο βόρειο και βορειοανατολικό προάστιο της πόλης όπου η αστικοποίηση έχει σχεδόν αποκλειστικά κατοικήσιμο χαρακτήρα. Στα Αθηναϊκά επιφανειακά εδάφη, η συγκέντρωση του Cd αρκετά χαμηλή, κοντά στο όριο ανίχνευσης. Ωστόσο το As βρέθηκε να είναι εμπλουτισμένο σε ένα αριθμό δειγμάτων φτάνοντας σε μια μέγιστη τιμή των 204 mg/kg.

Όλα τα στοιχεία παρουσιάζουν ευρεία μεταβλητότητα στις συγκεντρώσεις τους, αντικατοπτρίζοντας την ποικιλία στους λιθολογικούς τύπους καθώς επίσης και στις ανθρωπογενείς επιδράσεις. Οι συγκεντρώσεις από τα κύρια στοιχεία αντικατοπτρίζουν την συνεισφορά της υποκείμενης γεωλογίας στην χημεία του εδάφους. Τα εδάφη της Αθήνας είναι πλούσια σε Ca (διάμεσος 13%, η μέγιστη τιμή 38%) εξαιτίας του υψηλού περιεχομένου σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) των αλπικών και μετά-αλπικών λιθολογιών. Αυτό εξακριβώνεται από το αλκαλικό pH του εδάφους, που κυμαίνεται από 7,1 μέχρι 9,2. Οι συγκεντρώσεις του Al και Fe δείχνουν το υψηλό περιεχόμενο σε αργιλικό πυριτικό άλας σε υποκείμενα πετρώματα, ειδικότερα αυτών από την ενότητα της Αθήνας και των μεταμορφωμένων πετρωμάτων που εμφανίζονται επιφανειακά κυρίως στο κεντρικό και δυτικό μέρος της λεκάνης. Από τα PHEs (Potential Harmful Elements), το Cr και Ni παρουσίασαν τη μεγαλύτερη διάμεσο από 141 mg/kg και 102 mg/kg αντίστοιχα, καθώς και για την ευρεία εξάπλωση του εύρους της συγκέντρωσης. Παρόλα αυτά, η μεγαλύτερη μεταβολή στις συγκεντρώσεις εμφανίστηκε από το μόλυβδο (Pb) που κυμαίνεται στα 2761 mg *kg⁻¹, υποδεικνύοντας ότι εκτός από την διασκορπισμένη μόλυνση των στοιχείων μέσα σε αστικό περιβάλλον, χαρακτηριστικά σημεία πηγών όπως το υλικό της κατεδάφισης κτηρίων και το μεταφερόμενο μολυσμένο έδαφος προκαλούν υψηλές συγκεντρώσεις. Ανθρωπογενείς επιρροές είναι εξίσου σημαντικές, ελέγχοντας το φάσμα των στοιχείων που είναι τυπικές στις ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως Pb, Zn, Cu, Cd, Sb, and Sn. Η υψηλότερη συγκέντρωση από κλασικούς αστικούς ρύπους έχει παρατηρηθεί στο επιφανειακό έδαφος από την άκρη του δρόμου και σε παλαιότερα σημεία της πόλης, καθώς και σε πυκνοκατοικημένες περιοχές. Ένα διακεκριμένο χαρακτηριστικό της χημείας του εδάφους σε όλη την πόλη είναι ο εμπλουτισμός σε Pb και As σε πάρκα και δασικές περιοχές.

➤ **Δημοσίευση Θήβας (Kelepertzis, 2014)**

Η παρούσα εργασία ερευνά την πιθανή επιρροή των ανθρώπινων δραστηριοτήτων σε μεταλλικά φορτία των επιφανειακών εδαφών σε μια τυπική αγροτική περιοχή της κεντρικής Ελλάδας και την χημική ποιότητα του νερού της βρύσης σε περιβάλλοντα χωριά. Επιπρόσθετα, η έρευνα είχε σαν στόχο να εξετάσει τους πιθανούς κινδύνους της υγείας από τα φυσικά εμπλουτισμένα βαρέα μέταλλα σε εκτεθειμένους πληθυσμούς λαμβάνοντας υπόψιν το έδαφος και το πόσιμο νερό ως οδούς έκθεσης. Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων Ni, Cr, Co, Mn, Pb, Cu, Zn και Cd στα εδάφη είναι 1777, 285, 99, 946, 30, 26, 78 και 0.67 mg/kg αντίστοιχα. Οι ακριβείς στόχοι αυτής της επιστημονικής μελέτης ήταν αρχικά να ερευνηθεί η πιθανή επιρροή της ανθρώπινης δραστηριότητας στην ποιότητα των εδαφών από την πόλη της Θήβας, εφαρμόζοντας στατιστικές τεχνικές και συγκριτική αξιολόγηση της χημικής σύστασης των εδαφών ενάντια στα δεδομένα που προέρχονται από το υπόβαθρο του εδάφους. Ένας περαιτέρω στόχος ήταν η εξέταση της χημικής ποιότητας του πόσιμου νερού της Θήβας και των περιβαλλόντων χωριών σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις του NO₃ και Cr(VI) και τέλος, να χαρακτηριστεί ο πιθανός κίνδυνος υγείας σε ενήλικους και παιδιά και να αξιολογηθεί ο πιο σημαντικός ρύπος και ο τρόπος με τον οποίο ένας άνθρωπος έρχεται σε επαφή με μια επικίνδυνη ουσία σε σχέση με την υγεία του ανθρώπου.

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται στην κεντρική Ελλάδα και εμφανίζει ένα μεσογειακό τύπο κλίματος με βροχερούς χειμώνες και ζεστά καλοκαίρια. Η πόλη της Θήβας έχει πληθυσμό γύρω στους 25000 κάτοικους και περιβάλλεται από μικρά χωριά που ονομάζονται Παλατάκια, Ελαιώνας, Μουρίκι κ.ά. Το υλικό του εδάφους της ευρύτερης περιοχής αποτελείται από Πλειοκαινικά - Πλειστοκαινικά ιζήματα (μάργες, άργιλος και ψαμμίτες) και αλλουβιακά κοιτάσματα. Τα αλλουβιακά εδάφη είναι αντιπροσωπευτικά της αποσάθρωσης των περίπλοκων λιθολογικών σχηματισμών που περιλαμβάνουν σχιστόλιθους, ανθρακικά πετρώματα και υπερμαφικά πετρώματα. Όσον αφορά τη δειγματοληψία, τον Μάιο του 2012 ένας συνολικός αριθμός από 23 επιφανειακά δείγματα (0-10 cm) συλλέχθηκαν εντός της πόλης της Θήβας από ανοιχτούς χώρους, πάρκα και κήπους αναμειγνύοντας 5 υπο-δείγματα εντός 5 m² σε κάθε θέση. Άλλα 6 δείγματα εδάφους πάρθηκαν από τις περιοχές Μουρίκη και Ελαιώνα με στόχο να εξακριβωθεί αν οι κάτοικοι που μένουν στα χωριά γύρω από Θήβα είναι εκτεθειμένοι στα υλικά των εδαφών από την ίδια χημική σύσταση. Επιπλέον, 8 εδαφικά δείγματα αναφοράς, που αναπτύχθηκαν πάνω από το πέτρωμα που εμφανίζεται επιφανειακά και το οποίο μένει ανεπηρέαστο από κάθε είδους ανθρωπογενή δραστηριότητα, έχουν επίσης συλλεχθεί τον Ιούνιο του 2013 για να συγκριθούν οι

χημικές τους συγκεντρώσεις με τα δεδομένα από την Θήβα. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι παρακάτω συγκεντρώσεις :

Πίνακας 1-1 : Μέτρηση εδαφικών συγκεντρώσεων από διαφορετικά σημεία της ευρύτερης περιοχής της Θήβας (όλα τα αποτελέσματα μετριοούνται σε ppm, εκτός από τα Ca,Fe που μετριοούνται σε %)

| | Ni | Cr | Co | Mn | Fe | Ca | Cu | Pb | Zn | Sr | Cd |
|--|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| Reference soils (n=8) | | | | | | | | | | | |
| Minimum | 316 | 104 | 27 | 675 | 2,41 | 0,19 | 15 | 5 | 44 | 7 | 0,07 |
| Maximum | 3732 | 640 | 222 | 1953 | 10,82 | 17,24 | 24 | 43 | 100 | 61 | 1,02 |
| Soils from Mouriki & Eleonas villages (n=6) | | | | | | | | | | | |
| Mean | 1436 | 248 | 85 | 1175 | 4,87 | 5,65 | 33 | 24 | 93 | 42 | 0,68 |
| Median | 1563 | 255 | 90 | 1248 | 4,91 | 4,68 | 31 | 24 | 76 | 44 | 0,75 |
| Standard Deviation | 707 | 79,4 | 38,2 | 433 | 1,16 | 5,19 | 12,75 | 9,03 | 47,7 | 18,2 | 0,27 |
| Minimum | 650 | 130 | 39 | 580 | 2,14 | 0,71 | 22 | 13 | 54 | 18 | * |
| Maximum | 2539 | 354 | 143 | 1698 | 8,19 | 14,8 | 55 | 38 | 184 | 69 | 0,9 |
| Soils from Thiva town (n=23) | | | | | | | | | | | |
| Mean | 1777 | 285 | 99 | 946 | 4,46 | 5,81 | 26 | 30 | 78 | 65 | 0,67 |
| Median | 1664 | 272 | 95 | 910 | 4,24 | 5,87 | 30 | 26 | 62 | 64 | 0,6 |
| Standard Deviation | 552 | 72 | 30 | 205 | 0,99 | 2,12 | 9,55 | 18,41 | 59,1 | 30,41 | 0,25 |
| Minimum | 634 | 174 | 42 | 561 | 2,84 | 1,27 | 7 | 4 | 14 | 22 | * |
| Maximum | 2992 | 437 | 180 | 1577 | 7,1 | 11,36 | 40 | 71 | 273 | 161 | 1,1 |

Η παρούσα εργασία λαμβάνει υπόψιν το έδαφος και το πόσιμο νερό ως οδούς έκθεσης για να χαρακτηρίσει έναν κίνδυνο καρκινικό η μη-καρκινικό στους κατοίκους που μένουν στην Θήβα και στα γύρω χωριά. Το εφαρμοζόμενο μοντέλο θεωρεί δεδομένο ότι οι άνθρωποι εκτίθενται σε εδαφικά σωματίδια μέσω της κατάποσης, της εισπνοής και της δερματικής επαφής (De Miguel et al., 2007; Chabukdhara and Nema, 2013). Τα μέταλλα Ni, Cr, Co και Mn θεωρήθηκαν για την οδό έκθεσης του εδάφους μέσω του ανεβασμένου περιεχομένου τους και την πιθανή τους τοξικότητα και τα επίπεδα του εξασθενές Cr θεωρήθηκαν για το μονοπάτι του πόσιμου νερού. Στην περίπτωση του πόσιμου νερού, η κατάποση λήφθηκε υπόψιν μόνο επειδή έχει αποδειχθεί ότι η λήψη τροφής του Cr(VI) που μολύνει το νερό εκπροσωπεί την κύρια διαδρομή της έκθεσης που παρουσιάζει την βασική απειλή της υγείας σε σύγκριση με την εισπνοή και την δερματική επαφή (Paustenbach et al., 2003). Ο καρκινικός κίνδυνος αξιολογήθηκε μόνο για το Cr(VI) (Hu et al., 2011; Kurt-Karakus, 2012) μέσω του μοντέλου έκθεσης της κατάποσης των οδών του εδάφους και του νερού. Υπό το πρίσμα του κινδύνου της ανθρώπινης υγείας, κάποια στοιχεία υποστηρίζουν ότι η συχνότητα του καρκίνου των νεφρών, του πνεύμονα, του συκωτιού και της ουροδόχου κύστης είναι ιδιαίτερα υψηλή στους κατοίκους της Θήβας και στις διπλανές περιοχές, τα Οινόφυτα και το Σχηματάρι (Linos et al., 2011; Stamatiou et al., 2011; Stamatiou, 2012).

Πίνακας 1-2 : Εδαφικά δείγματα από την περιοχή των Θηβών (Υπερβάσεις των ορίων ποιότητας των εδαφών από την περιοχή της Θήβας για τα στοιχεία Ni και Cr)

| | Pb | Zn | Ni | Cr | Cu | Mn | Co |
|---|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|
| Μέση τιμή στη Θήβα | 24 | 67 | 1591 | 277 | 32 | 1010 | 54 |
| Μέση σύσταση εδαφών | 10 | 50 | 40 | 100 | 20 | 850 | 10 |
| Επιθυμητή τιμή (Ολλανδική νομοθεσία) | 85 | 140 | 35 | 100 | 36 | * | 20 |
| Όριο ανάγκης παρέμβασης (Ολλανδική νομοθεσία) | 530 | 720 | 210 | 380 | 190 | * | 240 |

➤ **Παλαιότερη γεωχημική έρευνα στην περιοχή του Βόλου (Antoniadis et al. 2019)**

Υπάρχουν κάποιες περιοχές, οι οποίες είναι πιθανόν να είναι ρυπασμένες αλλά δεν έχουν προηγουμένως ελεγχθεί. Μία από αυτές τις περιοχές είναι η βιομηχανική περιοχή του Βόλου. Η περιοχή αυτή έχει τα μοναδικά χαρακτηριστικά να χρησιμοποιείται συνεχώς για αιώνες για παραγωγή καλλιέργειας φαγητού, κυρίως για σιτάρι και καλαμπόκι και σε περιοχές γύρω από διάφορες δραστηριότητες που θα οδηγούσε σε εμπλουτισμό ιχνοστοιχείων. Αυτοί οι 2 παράγοντες αυξάνουν την πιθανότητα του κινδύνου της ανθρώπινης υγείας. Ανθρωπογενείς δραστηριότητες, που ενδεχομένως να επηρεάζουν την περιοχή σχετικά με τη μόλυνση ιχνοστοιχείων, είναι κυρίως η λειτουργία ενός κύριου εργοστασίου χάλυβα, ένα από τα δύο παρόμοια μεγαλύτερα εργοστάσια στη χώρα, καθώς και ο κύριος αυτοκινητόδρομος προς τα δυτικά και ένας πολυσύχναστος διπλός δρόμος κυκλοφορίας προς τα βόρεια που συνδέει τον αυτοκινητόδρομο με την βιομηχανική περιοχή του Βόλου και με το κέντρο της πόλης.

Τα εδάφη είναι κυρίως αλκαλικά (7.96 average pH value) και ασβεστολιθικά, με χαμηλό οργανικό άνθρακα (average 1.42%), τυπικό των μεσογειακών περιβαλλόντων, αργιλώδη (average άργιλος 45% και άμμος 21%), αλλά επίσης και πλούσια σε οξείδια του σιδήρου (average total free were 2351.03). Για την έρευνα αυτή, μετρήθηκαν 18 ιχνοστοιχεία (Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V, και Zn) στα εδάφη και στο καλαμπόκι (φύλλα και σπόροι) για να ταυτοποιηθεί το επίπεδο της μόλυνσης στη περιοχή μελέτης. Σκοπός ήταν να συγκριθούν με κάποιες τιμές αναφοράς, έτσι ώστε να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα. Σαν τιμές υποβάθρου έχουν επιλεγεί να χρησιμοποιηθούν οι μέσες τιμές των παγκόσμιων εδαφών “World soil average” από Kabata – Pendias, 2011). Οι τιμές που μετρήθηκαν καθώς και οι τιμές αναφοράς παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (mg/kg) :

Πίνακας 1-3 : Εδαφικά δείγματα από την περιοχή του Βόλου (mg/kg), Antoniadis et al. 2019

| Trace Elements | Average value (mg/kg) | World soil average (mg/kg) | MAC | EU |
|----------------|-----------------------|----------------------------|-----|-----|
| Ag | 0,49 | 0,13 | - | - |
| As | 100,33 | 6,83 | 20 | - |
| Co | 34,85 | 11,3 | 50 | - |
| Cr | 438,29 | 59,5 | 200 | - |
| Mo | 10,68 | 1,1 | 10 | - |
| Ni | 327,46 | 29 | 60 | 75 |
| Mn | 762,02 | 480 | - | - |
| Sb | 18,47 | 0,67 | - | - |
| Sn | 10,49 | 2,5 | - | - |
| Se | 14,4 | 0,44 | - | - |
| Tl | 17,51 | 0,5 | - | - |
| Cd | 0,34 | 0,41 | 5 | 3 |
| Pb | 2,45 | 27 | 300 | 300 |
| V | 75,06 | 129 | 150 | - |
| Cu | 39,78 | 38,9 | 150 | 140 |
| Zn | 69,23 | 70 | 300 | 300 |
| Al | 39,23 | - | - | - |
| Fe | 31,488 | - | - | - |

Διαπιστώθηκε από τον παραπάνω πίνακα ότι υπάρχει μια διακύμανση μεταξύ των μετρούμενων μέσων τιμών και των τιμών αναφοράς. Πρέπει να σημειωθεί ότι η πλειοψηφία των ιχνοστοιχείων εμφανίζει υψηλότερες μέσες τιμές από τις μέσες τιμές των παγκόσμιων εδαφών, εκτός του Pb, Cd και V που οι τιμές τους είναι αρκετά χαμηλότερες από τις τιμές του υποβάθρου, ενώ άλλα 2 ιχνοστοιχεία, ο Cu και ο Zn (39,78 και 69,23 mg kg⁻¹ αντίστοιχα) έχουν παρόμοια επίπεδα αναφοράς (38,9 και 70 mg kg⁻¹ αντίστοιχα).

Το As που μετρήθηκε (100,33 mg/kg) ήταν υψηλότερο από τη μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση που ήταν 20 mg/kg (MAC = Maximum value of the range of Maximum Allowable Concentrations, όπως καταγράφηκε από Kabata - Pendias, 2011; p.24), όπως και η μέση τιμή του Cr (438,29 mg/kg) ήταν μεγαλύτερη από τη μέγιστη τιμή (200 mg/kg). Επιπλέον, το Ni που μετρήθηκε (327,46 mg/kg) σε σύγκριση με αυτό της MAC (60 mg/kg) ήταν υψηλότερο. Ωστόσο, στα στοιχεία Cd, Co, Cu η τιμή της MAC (5, 50, 150 αντίστοιχα mg/kg) είναι μεγαλύτερη από την μετρούμενη μέση τιμή (0,34, 34,85, 39,78 αντίστοιχα mg/kg), καθώς επίσης και στα στοιχεία του Pb, Zn, η μετρούμενη τιμή (2,45 και 69,23 mg kg⁻¹ αντίστοιχα) εμφανίζεται αρκετά χαμηλότερη από τη μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση (300 mg kg⁻¹ και για τα δύο χημικά στοιχεία). Τέλος, στα στοιχεία : Mn, Sb, Al, Fe δεν μετρήθηκε η παράμετρος MAC, οπότε δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί σύγκριση τιμών. Επιπρόσθετα στο παραπάνω πίνακα, παρατηρείται και η στήλη με τα όρια σύμφωνα με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EU). Το όριο αυτό εμφανίζεται

μόνο σε 5 περιπτώσεις, στα εξής χημικά στοιχεία : Zn, Cu, Pb, Cd και Ni. Όσον αφορά τα στοιχεία του Zn, Cu, Pb, Cd, βρίσκονται αρκετά κάτω από το όριο (300, 140, 300, 3 αντίστοιχα) που έχει δοθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (CEC, 1986), ενώ στην περίπτωση του Ni, η μέση τιμή είναι σημαντικά μεγαλύτερη από το όριο των 75 mg/kg. Αυτό επιδεικνύει ισχυρό εμπλουτισμό των εδαφών με ιχνοστοιχεία, καθορίζοντας μια κατάσταση πολυστοιχειακής μόλυνσης.

Η έρευνα ενός αγροτικού πεδίου δίπλα στην βιομηχανική περιοχή του Βόλου, ενδείκνυται για ρύπανση και παρόλο που δεν είχε ερευνηθεί ποτέ, έδειξε ότι τα εδάφη ήταν ιδιαίτερα εμπλουτισμένα σε Tl, ένα εξαιρετικά τοξικό μέταλλο. Επιπλέον, άλλα λιγότερα αναμενόμενα στοιχεία βρέθηκαν επίσης εξαιρετικά εμπλουτισμένα, όπως Se, Sb, και Mo. Τα εδάφη περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις από As, Ni και Cr. Ωστόσο, τα εδάφη χαρακτηρίζονται ως αλκαλικά, ασβεστολιθικά και αργιλώδη και είναι πλούσια σε οξείδια του Fe. Επομένως, οι κόκκοι καλαμποκιού δεν βρέθηκαν με υψηλό περιεχόμενο σε ιχνοστοιχεία. Η εκτίμηση του κινδύνου της υγείας της ανθρώπινης έκθεσης μέσω του εδάφους έδειξε σημαντικό ρίσκο (HI = 3.24), ενώ μέσω της κατανάλωσης του καλαμποκιού ήταν αποδεκτό (HI < 1), με τη κύρια πηγή κινδύνου και στις δύο περιπτώσεις να είναι το Tl. Το όριο για την πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου ήταν κάτω από 1×10^{-4} για το Pb και το As. Η έρευνα αυτή έδειξε, ότι στις περιοχές με μεγάλη ιστορία στην βιομηχανική δραστηριότητα μπορεί να υπάρξει εμπλουτισμός με μη αναμενόμενα ιχνοστοιχεία, όπως για παράδειγμα το Tl. Βρέθηκε ότι τα πιο εμπλουτισμένα στοιχεία στα εδάφη είναι Tl (συντελεστής εμπλουτισμού = 19), Se (17.68), Sb (14.81), As (7.89), Ni (6.91), Mo (5.22) and Cr (4.33), οπότε η σειρά των ιχνοστοιχείων της περιοχής μελέτης είναι : Tl > Se > Sb > As > Ni > Mo > Cr > Sn > Ag > Co. Αυτό υποδεικνύει ότι σε μια περιοχή όπου υπάρχουν ανθρωπογενείς δραστηριότητες για αρκετές δεκαετίες, η πιθανότητα του εμπλουτισμού της περιοχής μπορεί να προκύψει με διάφορα, λιγότερο αναμενόμενα ιχνοστοιχεία. Η πολυστοιχειακή περίπτωση μόλυνσης, όπως αυτή που βρέθηκε εδώ, είναι πολύπλοκη, δηλαδή ο εμπλουτισμός πολλών στοιχείων ταυτοχρόνως προκαλεί περισσότερες σοβαρές επιδράσεις αθροιστικά από τον εμπλουτισμό από οποιοδήποτε στοιχείο που δοθεί από μόνο του.

Όσον αφορά τη δειγματοληψία και περιοχή περιγραφής, η περιοχή βρίσκεται μεταξύ ενός εργοστασίου χάλυβα και του χωριού του Αγίου Γεωργίου. Το εργοστάσιο αυτό βρίσκεται σε λειτουργία για δεκαετίες και είναι η πιο πιθανή πηγή εμπλουτισμού ιχνοστοιχείων στην περιοχή. Ο λόγος που επιλέχθηκε η περιοχή ήταν λόγω της πολύ έντονης αγροτικής δραστηριότητας που πραγματοποιείται αν και η περιοχή γύρω από αυτή που αναφέρθηκε παραπάνω υποπτεύεται ότι

μολύνεται από τις δραστηριότητες. Το Σεπτέμβριο του 2017, το μήνα όπου γίνεται η ωρίμανση και η συγκομιδή της καλλιέργειας του καλαμποκιού, μαζεύτηκαν από αυτή τη περιοχή 20 δείγματα καλαμποκιού από κόκκους και φύλλα. Η δειγματοληψία αποφασίστηκε, ώστε να καλυφθεί η καλλιέργεια του καλαμποκιού της περιοχής. Με αυτό τον τρόπο εξαπλώθηκε ομοιόμορφα σε όλη περιοχή. Αυτά τα 20 σύνθετα εδαφικά δείγματα πάρθηκαν από βάθος 0-5 cm. Η περιοχή έχει ένα τυπικό μεσογειακό κλίμα με υγρό και ψυχρό χειμώνα και ξηρό και ζεστό καλοκαίρι, με μέση θερμοκρασία 18°C ετησίως και η μέση κατακρήμνιση είναι 450mm ετησίως.

Οι πιθανοί κίνδυνοι της υγείας περιλαμβάνουν κατανάλωση καλαμποκιού και απευθείας επαφή με εργαζομένους και αγρότες από τα μολυσμένα εδάφη της βιομηχανικής περιοχής του Βόλου μέσω της κατάποσης. Και τα δύο μονοπάτια μπορούν να προκαλέσουν κινδύνους και συνεπώς η επίδραση τους πρέπει να ερευνηθεί και να αντιμετωπιστεί. Αναφορικά με την έκθεση του εδάφους, η ανάλυση αποκάλυψε ότι το Tl ήταν το στοιχείο με τον μεγαλύτερο κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου (HQS = 2.399). Τόσο υψηλό HQs για το Tl δεν έχει καταγραφεί στη βιβλιογραφία. Παραδείγματος χάριν σε μια μολυσμένη περιοχή με Tl, Tl HQ ήταν αρκετά χαμηλό το όριο του κινδύνου της ενότητας (Liu et al., 2017). Ακόμα επίσης και βιομηχανικά ατυχήματα που απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες ιχνοστοιχείων στα εδάφη, δεν έχουν αναγνωρισθεί ως πηγή σημαντικής έκθεσης Tl στον κίνδυνο της υγείας (Nadal et al., 2016). Μετά το Tl, ως πηγή κινδύνου ήταν το As (HQS = 0.458). Η επιστημονική πρόταση που ερευνάται είναι ότι στις αγροτικές περιοχές με καλλιέργεια φαγητού, στις γύρω περιοχές στις οποίες έντονη βιομηχανική δραστηριότητα λαμβάνει χώρα για δεκαετίες, πολλά ιχνοστοιχεία, μερικά από τα οποία μη αναμενόμενα, μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα υγείας σε ανθρώπους. Συνεπώς, η έρευνα αυτής της περιοχής μπορεί να εξυπηρετηθεί ως μοντέλο σε άλλες παρόμοιες έρευνες, όπου η ενσωμάτωση των ιχνοστοιχείων μέσα στη ανθρώπινη διατροφική αλυσίδα είναι πιθανή.

1.3. Σκοπιμότητα και στόχοι της εργασίας

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η έρευνα και η μελέτη των αστικών εδαφών και περιαστικών επιφανειακών εδαφών της ευρύτερης περιοχής του Βόλου με σκοπό την εκτίμηση της ρύπανσης από μέταλλα και μεταλλοειδή. Πιο συγκεκριμένα, στη μελέτη εξετάζονται τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων (Ca, Al, Fe) και ιχνοστοιχείων (Pb, Zn, Cu, As, Ni, Cd, Cr, Mn, και Sb) σε τέσσερις (4) περιοχές μελέτης: στη περιοχή της χαλυβουργίας κοντά

στο Βελεστίνο, στη βιομηχανική περιοχή, την αστική περιοχή Βόλου και την περιοχή γύρω από το εργοστάσιο της ΑΓΕΤ. Οι συγκεντρώσεις αυτές προκύπτουν από τη χημική ανάλυση των δειγμάτων επιφανειακού εδάφους (0–10 cm), έτσι ώστε να συμβάλλουν στον διαχωρισμό, όπου είναι δυνατό, των πηγών προέλευσης των αναλυθέντων χημικών στοιχείων σε γεωγενείς και ανθρωπογενείς. Επιπροσθέτως, εξετάζονται οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε χαρακτηριστικούς τύπους πετρωμάτων που εμφανίζονται στην περιοχή μελέτης. Με τον τρόπο αυτό διερευνάται ο εμπλουτισμός που οφείλεται στο γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής και στα παραπροϊόντα της κύριας βιομηχανικής δραστηριότητας, αντίστοιχα. Η εκτίμηση της ανθρωπογενούς επιβάρυνσης γίνεται με τον υπολογισμό του συντελεστή εμπλουτισμού ως προς το τοπικό γεωλογικό υπόβαθρο. Τέλος, τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συγκρίνονται με εκείνα προηγούμενων επιστημονικών ερευνών στην περιοχή μελέτης. Στον Βόλο είχε πραγματοποιηθεί από το ΙΓΜΕ η πρώτη συστηματική γεωχημική χαρτογράφηση της εικόνας του ανάγλυφου, η οποία προκύπτει από τη γεωχημική ανάλυση των συλλεχθέντων δειγμάτων επιφανειακού εδάφους ως προς τα διάφορα μακρο- και ιχνο-στοιχεία.

Απώτερος στόχος της μελέτης είναι να συμβάλει στην αποτύπωση της ρύπανσης από δυνητικά τοξικά στοιχεία σε αστικά περιβάλλοντα και κατ' επέκταση στην αξιολόγηση των πιθανών κινδύνων που απορρέουν από την παρουσία τους, τόσο για το περιβάλλον, όσο και για την υγεία των ανθρώπων.

1.4. Περιγραφή της περιοχής

Στην παρούσα εργασία μελετώνται εδαφικά δείγματα στην ευρύτερη περιοχή του Βόλου. Πιο συγκεκριμένα, οι περιοχές μελέτης της συγκεκριμένης διπλωματικής είναι οι εξής (από Δυτικά προς Ανατολικά):

- 1) Χαλυβουργία κοντά στο Βελεστίνο
- 2) Βιομηχανική περιοχή (δυτικό περιθώριο πόλης)
- 3) Αστική περιοχή Βόλου (κέντρο της πόλης)
- 4) Περιοχή γύρω από το εργοστάσιο της ΑΓΕΤ Ηρακλής

Η λειτουργία της χαλυβουργίας στη περιοχή του Βελεστίνου ανήκει στην κατηγορία της υψηλής βιομηχανικής δραστηριότητας και εντοπίζεται περίπου 20 km από το δυτικό κομμάτι της πόλης. Το εργοστάσιο παραγωγής τοιμέντου (ΑΓΕΤ Ηρακλής) απέχει 3 km ανατολικά από το κέντρο της πόλης. Στο δυτικό περιθώριο της πόλης παρατηρείται πιο χαμηλή βιομηχανική δραστηριότητα και είναι λιγότερο αστικοποιημένο.

Η Θεσσαλία βρίσκεται στο κέντρο του ανατολικού τμήματος της Ηπειρωτικής Ελλάδας. Έχει έκταση 13.904 Km² και πληθυσμό 734.846 κατοίκους. Η περιφέρεια της Θεσσαλίας περιβάλλεται από ψηλά βουνά, από τα οποία ξεχωρίζει ο Όλυμπος, το ψηλότερο βουνό της Ελλάδας (2.917 m). Στην Ανατολική Θεσσαλία από Β. προς Ν. υψώνονται τα βουνά Όσσα (ή Κίσαβος, 1.978 m), Μαυροβούνι(1.054 m) και Πήλιο (1.547 m).

Ο Νομός Μαγνησίας βρίσκεται στο ανατολικό τμήμα της Θεσσαλίας και έχει πληθυσμό 206.995 κατοίκους (2001). Αποτελεί το 1,89% του πληθυσμού της Ελλάδας. Η γεωγραφική του θέση και η μορφολογία του συνθέτουν ένα ιδιαίτερο οικιστικό, φυσικό και παραγωγικό περιβάλλον με την παρουσία του Πηλίου, του Παγασητικού Κόλπου και των Βορείων Σποράδων. Στο οικιστικό δίκτυο του Νομού είναι σαφής η κυριαρχία του Π.Σ. Βόλου το οποίο συγκεντρώνει το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού, αλλά και των οικονομικών δραστηριοτήτων και αποτελεί μια από τις σημαντικότερες πόλεις μεσαίου μεγέθους της χώρας. Η πόλη του Βόλου αποτελεί την πρωτεύουσα του Νομού Μαγνησίας και τοποθετείται γεωγραφικά στην περιοχή της κεντρικής Ελλάδας, ειδικότερα δε στο πεδινό τμήμα του νομού. Χαρακτηρίζεται από έντονες αστικές λειτουργίες, μια σημαντική παρουσία της βιομηχανίας και του τουρισμού, αλλά και από ένα αξιοσημείωτο αριθμό νέων ανθρώπων, κυρίως λόγω της ύπαρξης της πλειονότητας των τμημάτων του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Σε τοπικό επίπεδο, το Π.Σ. Βόλου βρίσκεται στο μυχό του Παγασητικού κόλπου, σε μικρή απόσταση από τον κύριο οδικό άξονα της χώρας (ΠΑΘΕ), με τον οποίο συνδέεται σε δύο σημεία, στις Μικροθήβες και στο Βελεστίνο και σε απόσταση 330 χλμ. από την πρωτεύουσα Αθήνα και 214 χλμ. από τη συμπρωτεύουσα Θεσσαλονίκη. Η περιοχή που καταλαμβάνει ο οικιστικός ιστός περιβάλλεται βορειοανατολικά από τον ορεινό όγκο του Πηλίου, νότια από το υγρό στοιχείο της θάλασσας και δυτικά από τις πεδινές εκτάσεις της Θεσσαλίας. Είναι κτισμένη με μέτωπο κυρίως στον Παγασητικό κόλπο και εκτείνεται ως τις παρυφές του Πηλίου. Η σχέση της πόλης με το βουνό και τη θάλασσα έχει επιδράσει διαχρονικά δραστικά στην οικονομική, κοινωνική και πολιτιστική ζωή των κατοίκων και έχει διαμορφώσει καθοριστικά την εξέλιξη του επιπέδου οικονομικής ανάπτυξης του Βόλου. Όσον αφορά στην ηλικιακή κατανομή του

πληθυσμού του Π.Σ. Βόλου και των Δήμων στους οποίους συνίσταται, διαπιστώνεται ότι το ποσοστό του πληθυσμού που βρίσκεται μεταξύ 0-24 είναι το 31% του πληθυσμού της πόλης, μεταξύ 25-54 το 43% και μεταξύ 55 και πάνω από 85 το 26%. Το κλίμα του Βόλου είναι μεσογειακού τύπου και χαρακτηρίζεται από ήπιους βροχερούς χειμώνες και ζεστά ξηρά καλοκαίρια. Οι επικρατέστεροι άνεμοι πνέουν από βορρά στις αρχές της άνοιξης, του φθινοπώρου και χειμώνα και από νότο στο τέλος της άνοιξης, του καλοκαιριού και στην αρχή του φθινοπώρου (Papaioannou et al., 2010)

1.5. Γεωλογία ευρύτερης περιοχής

Η περιοχή μελέτης της αστικής περιοχής του Βόλου αποτελεί τμήμα της Μεταμορφωμένης Πελαγονικής Ζώνης, η οποία περιλαμβάνει σχηματισμούς, από το Παλαιοζωϊκό μέχρι το Ηώκαινο.

Η Πελαγονική ζώνη αποτελεί ένα τεκτονικό κάλυμμα που τοποθετήθηκε κατά το Ηώκαινο πάνω στην αλπική (Τριαδικό-Ηώκαινο) ανθρακική ενότητα του Ολύμπου. Τα πετρώματα της Πελαγονικής ζώνης έχουν ηλικία Παλαιοζωϊκή έως Ιουρασική (500 έως 150 εκατομμύρια χρόνια) και περιλαμβάνουν ένα κρυσταλλοσχιτώδες υπόβαθρο, γνευσιωμένους γρανίτες, ημιμεταμορφωμένα πετρώματα Πέρμιο -Τριαδικής ηλικίας, δύο ανθρακικά καλύμματα Τριαδικής-Ιουρασικής ηλικίας, οφιολίθους και Άνω Κρητιδικά επικλυσιογενή ιζήματα (Μουντράκης, 1985). Στα πετρώματα της Πελαγονικής ζώνης έδρασαν δύο μεταμορφώσεις. Η πρώτη έλαβε χώρα κατά το Παλαιοζωϊκό, πριν το Άνω Λιθανθρακοφόρο και μεταμόρφωσε το κρυσταλλοσχιτώδες υπόβαθρο σε συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής φάσης. Η δεύτερη, αλπική μεταμόρφωση, έλαβε χώρα το Ανώτερο Ιουρασικό έως Κάτω Κρητιδικό και μεταμόρφωσε μαζί τους γρανίτες του Λιθανθρακοφόρου, τις μετά-κλαστικές σειρές Περμίου - Κάτω Τριαδικού και τα Τριαδικά - Ιουρασικά ανθρακικά καλύμματα σε συνθήκες άνω πρασινοσχιστολιθικής φάσης (Μουντράκης, 1985). Η προ-ανω-κρητιδική μεταμόρφωση της Αλμωπίας (ή Πελαγονικής) έχει προσδιοριστεί σε πίεση άνω των 12 kbars και σε θερμοκρασία 450-500 °C ως προς την αρχική κυανοσχιστολιθική φάση και 4-5 kbars και 280-380 °C ως προς την ανάδρομη πρασινοσχιστολιθική (Kílias et al., 2010). Ένα άλλο σημαντικό φαινόμενο που παρατηρείται στην Πελαγονική ζώνη είναι οι αλλεπάλληλες ζώνες μυλονιτώσεως. Τα έντονα αυτά μυλονιτικά φαινόμενα συνδέονται πιθανόν με τις μεγάλες επωθητικές κινήσεις της Πελαγονικής ζώνης και

ίσως μάλιστα με τη βύθιση του ωκεάνιου φλοιού της δυτικής λεκάνης και την επώθηση των οφιολίθων της Υποπελαγονικής ζώνης πάνω στο ηπειρωτικό περιθώριο της Πελαγονικής (Caruto, 1990, Koukouvelas, 1994, Reischman et al., 2001).

Το Παλαιοζωϊκό υπόβαθρο χαρακτηρίζεται από σχιστολίθους, με αμφιβολίτες και ενστρώσεις μαρμάρων, σιπολινών και μεταβασιτών, καθώς και από διάσπαρτη μεταλλοφορία μικτών θειούχων μεταλλευμάτων. Οι προαναφερθέντες σχηματισμοί, του Ανώτερου Παλαιοζωϊκού, βρίσκονται σε τεκτονική επαφή και συγκεκριμένα, σε κατάσταση αποκόλλησης (detachment), από τα υπερκείμενα μάρμαρα του Τριαδικού-Ιουρασικού, η οποία δημιουργήθηκε κατά το Ανώτερο Μειόκαινο.

Σύμφωνα με τον Παπανικολάου (βιβλίο: Γεωλογία Ελλάδος, εκδόσεις Πατάκη), η Πελαγονική ζώνη (ή Αλμωπία όπως την αναφέρει εκείνος) περιλαμβάνει στρωματογραφικά:

- i. Έναν κατώτερο σχηματισμό από φυλλιτικά πετρώματα, κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους, συχνά φάσης ammonitico rosso, μετα-κλαστικά πετρώματα, λάβες και τόφους, ο οποίος φαίνεται χαρακτηριστικά στους βόρειους πρόποδες του Άσκιου, στην περιοχή του χωριού Νάματα (Paranikolaou, 1984). Είναι ένα ηφαίστειο-ιζηματογενές σύμπλεγμα, που μοιάζει με τα στρώματα Τυρού της Τρίπολης, μόνο που εδώ είναι χαρακτηριστική η φάση ammonitico rosso. Η ηλικία του είναι προσδιορισμένη, κυρίως με κωνόδοντα, σαν Κατώτερο - Μ. Τριαδικό (Paranikolaou & Zampetakis - Lekkas, 1980, Μαυρίδης & Ματαράγκας, 1979).
- ii. Έναν παχύ σχηματισμό από κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους έως μάρμαρα με φύκη και με κωνόδοντα, ιδιαίτερα στη βάση του, που δίνουν ηλικία Ανώτερο Τριαδικό, αλλά δεν ξέρουμε την ηλικία στην οροφή του, η οποία πιθανόν να φτάνει το Μέσο Ιουρασικό. Πρόκειται γενικά για μεταμορφωμένα ιζήματα ρηχής ανθρακικής τράπεζας.
- iii. Έναν ανώτερο σχιστολιθικό σχηματισμό, οποίος αποτελεί ένα τεκτονικό mélange (Mercier & Vergely, 1972), με ψαμμίτες, κερατόλιθους, αργιλικούς σχιστολίθους, ασβεστόλιθους και οφιολιθικά σώματα, που υπόκειται της μεγάλης τεκτονικής επαφής των οφιολίθων, η οποία είναι έντονα τεκτονισμένη με ισοκλινείς πτυχές, όπως και οι υποκείμενοι σχηματισμοί (Vergely, 1976, 1984).

1.6. Γεωλογία περιοχής μελέτης

Η περιοχή που μελετάται από την συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, αποτελείται από 4 μέρη : i) Χαλυβουργία κοντά στο Βελεστίνο, ii) Βιομηχανική περιοχή iii) Αστική περιοχή Βόλου, iv) Περιοχή γύρω από το εργοστάσιο της ΑΓΕΤ. Παρακάτω παρατίθεται η γεωλογία ξεχωριστά για κάθε περιοχή δειγματοληψίας :

- Στη χαλυβουργία, που βρίσκεται κοντά στο Βελεστίνο (το πιο δυτικό κομμάτι) εμφανίζεται η Πελαγονική ενότητα, καθώς και το Ηωελληνικό τεκτονικό κάλυμμα, το οποίο είναι ένα σύμπλεγμα πολυφασικών μεταμορφωμένων οφιολιθικών πετρωμάτων, που συνοδεύεται από μεταϊζηήματα, επωθημένο μεταξύ τέλους Αν. Ιουρασικού - αρχές Κάτ. Κρητιδικού πάνω στην έντονα διαβρωμένη προανωκρητιδική πελαγονική σειρά σχηματισμών. Οι σχηματισμοί του συμπλέγματος αυτού έχουν υποστεί μια μεταμόρφωση πρασινοσχιστολιθικής φάσης που έγινε κατά την τεκτονική τοποθέτηση του καλύμματος, μια μεταμόρφωση υψηλών πιέσεων και χαμηλών θερμοκρασιών στη γλαυκοφανιτική φάση (ηλικία μετακρητιδική - προανωηκαινική), καθώς και μια επιζωνική μεταμόρφωση (ηλικίας μεταμεσοηκαινικής). Στην περιοχή που έλαβε χώρα η δειγματοληψία διακρίνονται: 1) Ένα στρώμα από αλλουβιακές αποθέσεις που αποτελούνται από ποταμολιμναία υλικά από ιλύ, καθώς και προσχώσεις περιοχών και χειμάρρων (ηλικίας Ολόκαινο), 2) Κώνοι κορημάτων και πλευρικά κορήματα από ασύνδετες λατόπες ποικίλου μεγέθους και λιθολογικής σύστασης (ηλικίας Ολόκαινο - Πλειστόκαινο), 3) Γνεύσιους - σχιστογνεύσιους (από το Ηωελληνικό τεκτονικό κάλυμμα), το χρώμα των οποίων είναι υποπράσινο μέχρι υπόλευκο με χαλαζιακές φλέβες. Τα κύρια ορυκτολογικά χαρακτηριστικά τους είναι άστριοι, μοσχοβίτης, βιοτίτης, επίδοτα, χλωρίτης και χαλαζίας, 4) Μοσχοβιτικοί σχιστόλιθοι - φυλλίτες, ηλικίας Αν. Ιουρασικό, που φέρουν ενστρώσεις αδροκρυσταλλικών μαρμάρων. Τα κύρια ορυκτολογικά χαρακτηριστικά τους είναι μαρμαρυγίες,, χαλαζίας, άστριοι, επίδοτα, χλωρίτης και σερίκητης, 5) Μάρμαρα ηλικίας Μέσο Τριαδικό - Αν. Ιουρασικό, είναι συνήθως μεσοστρωματώδη.
- Ένα μεγάλο μέρος στο δυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης (δυτικό περιθώριο πόλης) καταλαμβάνουν οι αμφιβολιτικοί-επίδοτιτικοί χλωριτικοί σχιστόλιθοι, οι οποίοι ανήκουν στο ονομαζόμενο «Ηωελληνικό τεκτονικό κάλυμμα», το οποίο περιλαμβάνει ένα σύμπλεγμα μεταμορφωμένων οφιολιθικών πετρωμάτων που συνοδεύονται από

μεταϊζηήματα και είναι επωθημένο πάνω σε Ανωϊουρασικά - Κατωκρητιδικά πετρώματα της Πελαγονικής Ζώνης (Γεωλογικός χάρτης Φ.Χ Βόλος 1: 50.000 Ι.Γ.Μ.Ε). Μεταξύ των πετρωμάτων αυτών συγκαταλέγονται και οι αμφιβολιτικοί, επιδοτιτικοί, χλωριτικοί σχιστόλιθοι της περιοχής εργασίας. Η σχέση τους με τα μάρμαρα είναι πάντα τεκτονική, με ρήγμα ή επώθηση.

- Στην αστική περιοχή του Βόλου παρατηρείται η εμφάνιση προαλπικών σχηματισμών. Αρχικά διακρίνεται η παρουσία α) σχιστόλιθων, οι οποίοι μπορεί να είναι μαρμαρυγικοί, αμφιβολιτικοί, ασβεστιτικοί, επιδοτιτικοί και χαλαζιακοί, β) σχιστογενέσιων, γ) φυλλιτών και δ) πρασινιτών χαλαζιτών με ηλικία : Άνω Παλαιοζωϊκό έως Κάτω-μέσο Τριαδικό, η οποία συμπεραίνεται μόνο από το συσχετισμό με αντίστοιχα πετρώματα της Πελαγονικής Ζώνης. Επιπλέον, στην αστική περιοχή του Βόλου εμφανίζονται μάρμαρα, η ηλικία των οποίων είναι Μέσο Τριαδικού - Ανώτερο Ιουρασικό, βάσει της πανίδας που βρέθηκε στο γειτονικό γεωλογικό φύλλο «Αγιά» 1:50.000, καθώς και κρυσταλλικοί δολομίτες, ηλικίας Μέσου Τριαδικού - Ανώτερου Ιουρασικού. Τα μάρμαρα χαρακτηρίζονται μέσο-έως παχυστρωματώδη ή άστρωτα και τα οποία στα ανώτερα μέλη τους, γίνονται λεπτοστρωματώδη. Επίσης, παρατηρούνται και στρώσεις κρυσταλλικών μαρμάρων, με παρεμβολές δολομιτικών μαρμάρων ή κρυσταλλικών δολομιτών. Τέλος, διακρίνονται πράσινοι-υποπράσινοι γενέσιοι και σχιστογενέσιοι. Πρόκειται για άστρωτους έως παχυστρωματώδεις γενέσιους, συχνά με εμφανίσεις χαλαζιακών φλεβών και ενστρώσεις μαρμάρων.
- Η περιοχή της Βιομηχανικής ζώνης στα ανατολικά εμφανίζει μεταλπικούς σχηματισμούς, ηλικίας Πλειόκαινου και Πλειστοκαινού. Οι μεταλπικοί σχηματισμοί, που αναφέρθηκαν παραπάνω, αφορούν ποταμολιμναίες και χερσαίες αποθέσεις, οι οποίες συνίστανται από αργίλους, αργιλοαμμώδη υλικά και κροκαλολατυποπαγή, με αργιλικό ή ψαμμιτοαργιλικό συνδετικό υλικό. Αυτοί οι σχηματισμοί απαντώνται νοτίως της βιομηχανικής περιοχής, όπου εμφανίζονται, σε πλήρη ανάπτυξη και από όπου, τα Πλειοκαινικά και Πλειστοκαινικά υλικά εξορύσσονται, με σκοπό να χρησιμοποιηθούν, ως υλικό ανάμειξης στην τοιμεντοβιομηχανία της περιοχής. Επιπρόσθετα, η περιοχή αποτελείται από συνεκτικά έως ημισυνεκτικά, πλευρικά κορήματα, ρηξιγενών περιοχών, καθώς και υλικά αποσάθρωσης των υποκείμενων πετρωμάτων, ηλικίας Ολόκαινο - Πλειστόκαινο. Επίσης, παρατηρούνται κώνοι κορημάτων, σε περιοχές με έντονο ανάγλυφο. Η ηλικία

Τεταρτογενές-Ολόκαινο εμφανίζεται μέσω των σχηματισμών : (α) ασύνδετων υλικών κώνου κορημάτων, (β) αδρομερών υλικών, αναμεμειγμένα με αργιλοχώματα, άμμους, λατυποκροκάλες και προσχώσεις πεδινών περιοχών, (γ) εδαφικού μανδύα, με λατυποκροκαλοπαγή ή ψηφίδες, (δ) εδαφικού μανδύα, με αργιλικά ή αργιλοαμμούχα υλικά, (ε) φερτών υλικών, με αργιλοαμμούχο, συνδετικό υλικό και ανθρωπογενείς επιρροές, (στ) δελταϊκών αποθέσεις στις εκβολές των ποταμοχειμάρρων, (ζ) ποταμοχειμάρριων αποθέσεων και (η) αλουβιακών αποθέσεων. Τέλος, ένα μικρό τμήμα της περιοχής μελέτης, στη βιομηχανική ζώνη, καλύπτεται από γνευσίους - σχιστογενεύσιους, οι οποίοι είναι επωθημένοι στα μάρμαρα και ανήκουν στο ονομαζόμενο Ηωελληνικό τεκτονικό κάλυμμα

1.7. Κοιτασματολογία - Μεταλλοφορίες

Η περιοχή μελέτης της Θεσσαλίας (Μιγκίρος, 1998) παρουσιάζει σύνθετη γεωλογική δομή, στην οποία περιλαμβάνονται μαγματικά πετρώματα που έχουν υποστεί έντονη παραμόρφωση, μεταμορφωμένα και ιζηματογενή, προαλπικά και αλπικά. Η Θεσσαλία, και γενικά η ευρύτερη περιοχή του Βόλου αποτελείται από μεταλλικά και μη μεταλλικά ορυκτά. Οι συγκεντρώσεις των μεταλλικών ορυκτών συνδέονται, κυρίως, με οφιολιθικά πετρώματα και αφορούν χρωμιτικές εμφανίσεις και θειούχα ορυκτά του χαλκού (Cu), του σιδήρου (Fe) και οξείδια του σιδήρου (Fe) και μαγγανίου (Mn). Επιπλέον, η εμφάνιση των οξειδίων του μαγγανίου (Mn) συνδέεται με κερατόλιθους, εντός των οποίων απαντώνται, με μορφή στρωματοειδών κοιτών. Το μαγγάνιο μπορεί να βρεθεί ως: σιδηρομαγγανιούχο (Fe - Mn) μετάλλευμα, ως μαγγανιομετάλλευμα σιδηρομιγές και ως πυρολουσίτης. Τα μη μεταλλικά ορυκτά αποτελούνται από : i) βωξίτη, ο οποίος παρατηρείται στα μάρμαρα του Μέσου Τριαδικού έως Άνω Ιουρασικού σε φακοειδή μορφή. Πρόκειται για συνιζηματογένεση των ανθρακικών και βωξιτικών υλικών, ii) γραφίτη, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με τους γραφιτικούς σχιστόλιθους της Πελαγονικής και iii) λιγνίτη, συνδεδεμένος με τα νεογενή ιζήματα

Οι μεταλλοφορίες επηρεάζουν άμεσα ή έμμεσα το γεωχημικό ανάγλυφο της περιοχής μελέτης. Στην περιοχή μελέτης του εργοστασίου ΑΓΕΤ, προς τα ανατολικά γύρω από τον Άγιο Ταξιάρχη έχει εντοπισθεί εμφάνιση ερυθράς σανδαράχης (AsS), συνοδευόμενης από σιδηροπυρίτη και χαλαζία. Πρόκειται για μικρές συγκεντρώσεις του ορυκτού κατά τις επιφάνειες σχιστότητας των

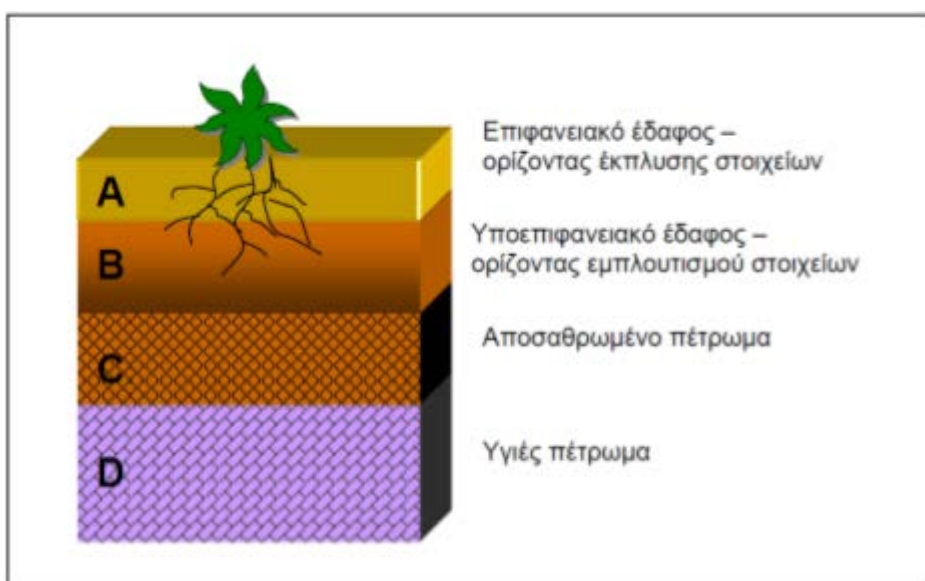
σχιστόλιθων ή και εντός των φακών των μαρμάρων (Ζάχος & Μαράτος 1965). Επίσης, στην ευρύτερη περιοχή, (ΝΔ του χωριού Δράκεια) συναντώνται σχιστόλιθοι εναλλασσόμενοι με μάρμαρα και σπολίνη, φλεβίδια αντιμονίου πάχους 0,01 m διευθυνόμενα περίπου καθέτως προς τη σχιστότητα των πετρωμάτων (Ζάχος & Μαράτος 1965).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

2.1. Γενικά χαρακτηριστικά εδαφών

i) Σχηματισμός εδάφους

Ως έδαφος θα μπορούσε να θεωρηθεί ο ανώτερος δευτερογενής φυσικός σχηματισμός του φλοιού της γης που σχηματίζεται από την αποσάθρωση και την διαφοροποίηση των πετρωμάτων. Το φυσικό έδαφος είναι το προϊόν της συνδυασμένης δράσης της αποσάθρωσης του υποκείμενου μητρικού πετρώματος, της αποσύνθεσης του οργανικού υλικού της επιφάνειας και της απόθεσης υλικού από μεταφορά. Το υλικό του εδάφους έχει την τάση να εμφανίζει κατακόρυφη στρωμάτωση δημιουργώντας εδαφικούς ορίζοντες, πάχους από μερικά cm έως 1 m ή περισσότερο (Κελεπερτζής, 2000). Οι ορίζοντες διαφοροποιούνται ως προς την κοκκομετρία και τη σύσταση από το μητρικό πέτρωμα και όλοι μαζί αποτελούν το εδαφικό προφίλ. Το εδαφικό προφίλ είναι αποτέλεσμα της κατακόρυφης κίνησης του υλικού, που συνοδεύεται από μία σύνθετη σειρά αντιδράσεων. Τα εδαφικά προφίλ μπορούν να διαιρεθούν σε 4 κύριους ορίζοντες: Ο επιφανειακός ορίζοντας (A) χαρακτηρίζεται από ετερογενή σύσταση οργανικού και ανόργανου υλικού ενώ ο ενδιάμεσος ορίζοντας (B) αποτελεί μια ζώνη μίξης. Ο ορίζοντας (C) αποτελείται κυρίως από ανόργανα υλικά του αποσαθρωμένου πετρώματος. Τέλος ο ορίζοντας (D) αποτελείται από το μητρικό πέτρωμα, το οποίο έχει υποστεί μικρή αλλοίωση.



Εικόνα 2-1: Σχηματική εδαφική τομή και διάταξη εδαφικών οριζόντων

Ο σχηματισμός του οφείλεται στο ότι τα αρχικά πετρώματα (ιζηματογενή, μεταμορφωμένα , πυριγενή) αποτελούνται από ορυκτά τα οποία δημιουργήθηκαν σε ένα φυσικοχημικό περιβάλλον διαφορετικό από αυτό που επικρατεί στην επιφάνεια της γης. Επομένως αποσάθρωση είναι, η διάσπαση και εξαλλοίωση αυτών των πετρωμάτων και ο σχηματισμός προϊόντων ή νέων ορυκτών τα οποία είναι σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα και την βιόσφαιρα. Με λίγα λόγια τα αρχικά ορυκτά των μητρικών πετρωμάτων αναπροσαρμόζονται σε ένα νέο περιβάλλον, διαφορετικό από αυτό που υπήρχε όταν σχηματίστηκαν. Τα νέα ορυκτά τα οποία και συγκροτούν το έδαφος, είναι σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό περιβάλλον και δημιουργούνται μέσω διαφόρων χημικών μεταβολών.

ii) Συστατικά- Χαρακτηριστικά εδάφους

Πρόκειται για χαλαρό σχηματισμό που συγκροτείται κυρίως από ανόργανα στερεά συστατικά και διαλύματα και δευτερευόντως από οργανικά στερεά και αέρια. Η αναλογία αυτή είναι περίπου (Τσιραμπίδης, 2008) : i) Οργανικά στερεά συστατικά ii) Αέρια και διαλύματα iii) Ανόργανα στερεά συστατικά

Τα ανόργανα συστατικά κατατάσσονται ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων τους στις παρακάτω πέντε κατηγορίες :

| Διάμετρος κόκκων | Κατηγορίες |
|-------------------------|-------------------|
| >2cm | Χαλίκια |
| 2cm - 2mm | Ψηφίδες |
| 2mm - 1/16mm | Άμμος |
| 1/16mm - 1/256mm | Ίλος |
| <1/256mm | Άργιλος |

Η άμμος και η ιλύς είναι σχετικά αδρανή συστατικά, αλλά η άργιλος είναι φυσικοχημικό ενεργό ανόργανο συστατικό του εδάφους και έχει την ικανότητα να προσροφά ή να αποβάλλει νερό. Οι επικρατέστερες ορυκτολογικές φάσεις είναι ο χαλαζίας και οι άστριοι. Φυλλοπυρτικά ορυκτά όπως οι μαρμαρυγίες και τα αργιλικά ορυκτά βρίσκονται σχεδόν σε όλα τα εδάφη και η προέλευση τους οφείλεται στην εξαλλοίωση αστρίων και Fe - Mg - ούχων ορυκτών. Άλλα ορυκτά που συγκροτούν το έδαφος είναι ο ασβεστίτης, οι πυρόξενι, οι αμφίβολοι και τα διάφορα οξείδια και

υδροξείδια μετάλλων. Οι αναλογίες των ορυκτών μέσα στο έδαφος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του μητρικού πετρώματος.

2.2. Ρύπανση του εδάφους

Ο όρος ρύπανση του εδάφους αφορά στη συγκέντρωση σε αυτό ρυπογόνων ουσιών σε ποσότητες που προκαλούν αλλαγή της σύστασης του εδάφους, με αποτέλεσμα να προκαλούν διαταραχές στο οικοσύστημα. Η ρύπανση του εδάφους μπορεί να προκληθεί είτε από φυσικές διεργασίες, είτε μέσω της δραστηριότητας των ανθρώπων. Αναφέρεται κυρίως στις αγροτικές περιοχές και στα εδάφη της υπαίθρου, ενώ ένα άλλο κομμάτι της μπορεί να θεωρηθεί η ρύπανση η οποία δημιουργείται από τα οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα τα οποία πετιούνται σε αστικές ή υπαίθριες περιοχές. Η ρύπανση του εδάφους αποτελεί ένα πρόβλημα μεγίστης σημασίας, καθώς επηρεάζεται άμεσα και ο υδροφόρος ορίζοντας (Mukherjee, 2007). Σημαντικές πηγές ρύπανσης αποτελούν η βιομηχανική παραγωγή και οι εμπορικές υπηρεσίες, η διαχείριση-διάθεση αστικών στερεών και υγρών αποβλήτων, η πετρελαϊκή βιομηχανία, οι εξορυκτικές δραστηριότητες (ορυχεία - μεταλλεία), η γεωργική παραγωγή - χρήση λιπασμάτων, καθώς και οι διαρροές επικίνδυνων ουσιών.

Οι επιπτώσεις από την ρύπανση του εδάφους είναι εμφανείς όχι μόνο στην αισθητική εικόνα της περιοχής, στην οικονομική και κοινωνική πρόοδο, αλλά επηρεάζεται άμεσα η ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, η χλωρίδα, η πανίδα, καθώς και ολόκληρο το οικοσύστημα, με άμεσο αποδέκτη τον άνθρωπο, προκαλώντας σοβαρά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία. (Kabata- Pendias, 2001). Οι επιπτώσεις στο περιβάλλον συνοδεύονται και από οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις. Αυτές δεν συνδέονται μόνο με το κόστος αποκατάστασης, αλλά και με την αξία της γης, την χρήση της, και τον τρόπο που επηρεάζονται οι γύρω περιοχές από το ρυπασμένο πεδίο.

Ως αιτία της ρύπανσης του εδάφους θεωρούνται οι ανθρώπινες αποθέσεις όπως οι γεωργικές δραστηριότητες, τα αστικά λύματα, η καύση ορυκτών και συνθετικών καυσίμων κ.ά. Η ρύπανση του εδάφους δημιουργείται κυρίως από την χρήση ορισμένων τεχνικών της σύγχρονης γεωργίας, όπως τα χημικά λιπάσματα και τα φυτοφάρμακα. Τα χημικά λιπάσματα αυξάνουν την παραγωγή σε μεγάλο βαθμό, αλλά περιέχουν ίχνη από τοξικά μέταλλα και μεταλλοειδή τα οποία παραμένουν στο έδαφος και συσσωρεύονται στους επιφανειακούς ορίζοντες, ιδιαίτερα στις περιοχές κοντά στις ρίζες. Επιπλέον, η χρήση των φυτοφαρμάκων (παρασιτοκτόνων, εντομοκτόνων, αντιβιοτικών, αυξητικών ορμονών των φυτών, κ.ά.), που έχουν ως στόχο την

αύξηση της απόδοσης της καλλιεργήσιμης γης, παρουσιάζει αλματώδη αύξηση τις τελευταίες δεκαετίες. Η ολοένα και αυξανόμενη όμως χρήση τους έφερε πολύ γρήγορα στην επιφάνεια τις αρνητικές επιπτώσεις τους αφού τα περισσότερα είναι ενώσεις μεγάλης τοξικότητας και με μεγάλο βαθμό βιολογικής συσσώρευσης (π.χ. εκείνα που περιέχουν χλωριωμένες οργανικές ενώσεις, διάφορες οργανικές και οργανομεταλλικές ενώσεις, φωσφορούχες οργανικές ενώσεις, ανόργανες ενώσεις και κυρίως ανόργανα άλατα των μετάλλων - αρσενικό (As), ψευδάργυρος (Zn), χαλκός (Cu) κ.ά.). Δεύτερος παράγοντας είναι τα στερεά απόβλητα - ραδιενεργά κατάλοιπα. Τα στερεά απόβλητα (οικιακά και βιομηχανικά) ρυπαίνουν το έδαφος με τις επικίνδυνες χημικές ενώσεις που περιέχουν ενώ με τη διάλυση και τη μεταφορά των ενώσεων αυτών οι ρυπογόνες ουσίες διασκορπίζονται σε μεγάλες αποστάσεις. Εξαιρετικά επικίνδυνα είναι τα βιομηχανικά στερεά απόβλητα που περιέχουν βαρέα μέταλλα όπως μόλυβδος (Pb), υδράργυρος (Hg), κάδμιο (Cd), ψευδάργυρος (Zn), χαλκός (Cu), νικέλιο (Ni), Αρσενικό (As) κ.ά. Τα χημικά στοιχεία που περιέχονται στα οικιακά και τα βιομηχανικά στερεά απόβλητα εμφανίζονται στο έδαφος σε μικρές ποσότητες. Ωστόσο η είσοδος τους στις τροφικές αλυσίδες και η βιολογική τους συσσώρευση αυξάνει εξαιρετικά την τοξικότητα τους. Έτσι σε ανώτερους οργανισμούς όπως στον άνθρωπο, σε πολλά θηλαστικά, πουλιά και μεγάλα ψάρια παρατηρούνται συγκεντρώσεις δυνητικά τοξικών στοιχείων ανώτερες κατά χιλιάδες φορές από τις συγκεντρώσεις των ίδιων στοιχείων στο έδαφος. Ωστόσο, η διάθεση των απορριμμάτων, ακόμα και των οικιακών, αποτελεί πάντα ένα μεγάλο ζήτημα για τη ρύπανση του εδάφους. Η ανεξέλεγκτη διάθεση των απορριμμάτων σε σκουπιδότοπους και χωματερές, συνιστά έναν κίνδυνο. Στη χώρα μας εξακολουθούν να υπάρχουν σήμερα μας περισσότεροι από 1.500 τέτοιοι χώροι ανεξέλεγκτης διάθεσης απορριμμάτων (ΧΑΔΑ). Η επιστημονική και τεχνολογική έρευνα προσπαθεί να αντιμετωπίσει το πρόβλημα των στερεών αποβλήτων με διάφορους τρόπους, όπως π.χ. με ανακύκλωση ορισμένων υλικών (χαρτί, μέταλλο, πλαστικό, γυαλί), υγειονομική ταφή, λιπασματοποίηση, άλεση και πολτοποίηση καθώς και με την καύση των απορριμμάτων. Τελευταίος παράγοντας είναι η όξινη βροχή. Η επίδραση της όξινης βροχής στα εδάφη εντοπίζεται στην αποσάθρωση (φυσική και χημική) των πετρωμάτων και συνεπώς στην απελευθέρωση βαρέων μετάλλων. Τα μέταλλα αυτά στη συνέχεια περνούν στα νερά και στο έδαφος και έτσι επηρεάζεται άμεσα η ζωή των φυτών και των υδρόβιων οργανισμών.

Η ρύπανση του εδάφους από δυνητικά τοξικά στοιχεία αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα του πλανήτη. Γενικότερα, τα εδάφη που βρίσκονται σε βιομηχανική περιοχή, μπορούν να έχουν ξεχωριστές ομάδες τοξικών χημικών στοιχείων, οι οποίες εξαρτώνται από τις

αντίστοιχες βιομηχανίες και τις πρώτες ύλες και προϊόντα τους. Τα αστικά εδάφη είναι γενικά μολυσμένα με μόλυβδο (Pb), ψευδάργυρο (Zn), κάδμιο (Cd) και χαλκό(Cu) από την κίνηση που προκαλούν τα αμάξια, το βάψιμο και άλλες μη προσδιορισμένες αστικές πηγές. Παρόλο την σύσταση των μετάλλων και των μεταλλοειδών των αγροτικών εδαφών που τείνουν να κυριαρχούνται από το μητρικό υλικό, η συνεισφορά από πηγές όπως η εναπόθεση μεγάλης απόστασης, τα ατμοσφαιρικά μεταφερόμενα σωματίδια αεροζόλ από καύση ορυκτού καυσίμου και άλλες πηγές, η οργανική εφαρμογή της ύλης και των ρύπων σε λιπάσματα μπορεί να είναι εξίσου σημαντικά. Η απομάκρυνση του μολύβδου από τη βενζίνη και τις μπογιές, οι αλλαγές στον τύπο και τη δομή των βιομηχανιών, οι αυστηροί κανονισμοί στις ατμοσφαιρικές εκπομπές ρύπων και έκκριση λυμάτων έχουν οδηγήσει σε μια γενική μείωση στα φορτία των βαρέων μετάλλων που φτάνουν στα εδάφη σε πολλές χώρες. Ωστόσο, η ρύπανση που προϋπάρχει από παλιά επιδρά ακόμα στα εδάφη σε πολλές περιοχές και μπορεί να έχει επίδραση για δεκαετίες ή ακόμα και για αιώνες.

2.3. Παράμετροι που επηρεάζουν τις γεωχημικές εδαφικές διεργασίες

1) pH:

Ως pH ορίζεται ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων ($\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$) στο εδαφικό διάλυμα. Το pH είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που ελέγχει την χημική συμπεριφορά των ιόντων καθώς και πολλές άλλες διεργασίες στο έδαφος. Το pH του εδάφους αφορά την συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου (H^+) στο εδαφικό διάλυμα. Η σχέση εδάφους-νερού καθορίζει το προσδιοριζόμενο pH. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του νερού που προστίθεται στο έδαφος τόσο υψηλότερη είναι η τιμή του pH. Αυτό συμβαίνει γιατί με την προσθήκη κι άλλης ποσότητας νερού στο έδαφος, το εδαφικό διάλυμα αραιώνεται, άρα μειώνεται η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου, οπότε αυξάνεται η τιμή του pH. Επίσης, το pH ελέγχει σημαντικά τη διαλυτότητα της οργανικής ουσίας του εδάφους, η οποία με τη σειρά της τροποποιεί τη συμπεριφορά των στοιχείων μέσα στο εδαφικό προφίλ. Η ικανότητα των εδαφών να κατακρατούν τα μέταλλα αυξάνεται με την αύξηση του pH. Η μέγιστη τιμή βρίσκεται κοντά στο ουδέτερο. Εκτός από την επίδραση στην προσρόφηση των κατιόντων, η οποία αυξάνεται με την αύξηση του pH, επηρεάζει επίσης τις διαδικασίες καθίζησης, τις

οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, την κινητικότητα και την έκλυση, τη διασπορά των κολλοειδών και την ενδεχόμενη βιοδιαθεσιμότητα των ιόντων των μετάλλων (Adriano, 2011).

2) Προσρόφηση και απελευθέρωση των ιόντων στο έδαφος

Εξαρτάται από την ανταλλαγή κατιόντων και ανιόντων, από την συνίζηση, τα οργανικά σύμπλοκα, την ειδική προσρόφηση και την καθίζηση αδιάλυτων στοιχείων στα εδάφη.

3) Οξειδοαναγωγικές συνθήκες

Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό επηρεάζει τη διαλυτότητα, την χημική μορφή και επομένως την βιοδιαθεσιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων όπως ο Pb, Cd, Zn, Ni, Cu, Co και Cr. Η αναλογία των οξειδοαναγωγικών συνθηκών στο έδαφος είναι σημαντική λόγω της επίδρασης τους στις χημικές μορφές πολλών στοιχείων, όπως του Mn, Cr, Cu, As και του Pb. Όλα αυτά τα στοιχεία μπορεί να υπάρχουν στο έδαφος με περισσότερους από έναν βαθμούς οξείδωσης. Γενικά οι διεργασίες οξειδοαναγωγής προκαλούν μια αισθητή ανακατανομή των στοιχείων, εφόσον κάποια από τα ορυκτά διαλυτοποιούνται και άλλα δημιουργούν ιζήματα.

4) Οργανική Ουσία στο έδαφος

Η παρουσία των οργανικών ενώσεων στα εδάφη επηρεάζει τις βιογεωχημικές διεργασίες. Οι χουμικές ουσίες θεωρούνται τα σημαντικότερα απορροφητικά μέσα για τα δυνητικά τοξικά στοιχεία. Η σημασία και ο ρόλος της οργανικής ύλης στις χημικές ιδιότητες του εδάφους είναι οι εξής : i) Η προσρόφηση των κατιόντων σε αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες ii) Η κινητικότητα και η κατακράτηση ορισμένων μετάλλων από ιόντα που προσροφώνται μέσω του σχηματισμού διαλυτών συμπλεγμάτων με χαμηλό μοριακό βάρος χουμικές ουσίες iii) Στη διατήρηση πολλών στοιχείων μεγαλύτερου μοριακού βάρους σε στερεές χουμικές μορφές

Αρκετά στοιχεία εμφανίζουν ισχυρές σχέσεις με την οργανική ύλη του εδάφους, όπως το Co, Cu, Ni, Hg και τον Pb. Άλλα μέταλλα, όπως το Cd, φαίνεται να είναι απορροφημένα στο έδαφος μέσω της ανταλλαγής κατιόντων και της ειδικής προσρόφησης, ενώ δεν διατηρούνται σε μεγάλο βαθμό από την στερεά φάση του εδάφους στην οργανική ύλη. Η σημασία των οργανικών ενώσεων αποτυπώνεται στο γεγονός ότι η συσσώρευση τοξικών στοιχείων στην

επιφάνεια του εδάφους συνδέεται άμεσα με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Το γεγονός ότι στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους 0 - 20cm, τα οποία είναι πλούσια σε οργανικές ενώσεις, ταυτόχρονα είναι εμπλουτισμένα και σε δυνητικά τοξικά στοιχεία, δείχνει την στενή σχέση που υπάρχει μεταξύ τους.

2.4. Δυνητικά τοξικά στοιχεία και περιβάλλον

Το αστικό περιβάλλον είναι ένα περίπλοκο σύστημα όπου διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες συνεισφέρουν στην διασπορά των μετάλλων και μεταλλοειδών σε πολλούς περιβαλλοντικούς δέκτες με διαφορετικές αντιδράσεις στην ρύπανση. Το έδαφος θεωρείται ως μια πρωταρχική δεξαμενή για αυτούς τους περιβαλλοντικούς ρύπους. Τα αστικά εδάφη υπόκεινται σε συνεχή συσσώρευση μετάλλων είτε από εντοπισμένες πηγές είτε από διασκορπισμένες και χαρακτηρίζεται από σημαντική χωρική ετερογένεια από εξωγενείς και γεωγενείς παράγοντες (Wong et al., 2006). Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις δυνητικά τοξικών στοιχείων σε αστικά εδάφη είναι μια ένδειξη εισροών από ένα εύρος διαφορετικών πηγών και ότι κάποιες από αυτές τις πηγές, όπως το ατμοσφαιρικό αεροζόλ, μπορεί να έχει επιδράσει απευθείας στην υγεία των ανθρώπων, για παράδειγμα από εισπνοή και όχι εκ των υστέρων μέσω των ρυπασμένων εδαφών.

Η διαθεσιμότητα των δυνητικά τοξικών στοιχείων στο έδαφος εξαρτάται από: (Adriano, 1986)

- i. Το pH του εδάφους. Γενικά, η αύξηση του pH του εδάφους έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων στο έδαφος.
- ii. Την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων.
- iii. Την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία.
- iv. Την ποσότητα και ο τύπος της αργίλου.
- v. Τα οξείδια του σιδήρου.
- vi. Τις συνθήκες οξείδωσης και αναγωγής.
- vii. Τον ανταγωνισμό μεταξύ στοιχείων: όταν έχουμε δύο μέταλλα που ανταγωνίζονται στο εδαφικό περιβάλλον, π.χ. για την κατάληψη ανταλλάξιμων θέσεων στις στερεές επιφάνειες, αν το ένα κυριαρχήσει τότε το άλλο θα αυξήσει την διαθεσιμότητά του κατά πολύ.

Μόλυβδος (Pb): Ο μόλυβδος είναι ένα χαλκόφιλο μεταλλικό στοιχείο που σχηματίζει αρκετά σημαντικά ορυκτά, όπως ο γαληνίτης (PbS), ο αγκλεσίτης (PbSO₄), ο κερουσίτης (PbCO₃) και το μίνιο (Pb₃O₄). Έχει δύο καταστάσεις οξειδωσης (+2 και +4) και βρίσκεται συνήθως στη μορφή Pb²⁺. Έχει την τάση να συγκεντρώνεται στον επιφανειακό οριζοντα του εδάφους και να δημιουργεί σταθερά σύμπλοκα με τα οργανικά κολλοειδή. Ο μόλυβδος συνήθως συσσωρεύεται στην επιφάνεια του εδάφους και μειώνεται όσο αυξάνεται το βάθος (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Ο μόλυβδος (όπως και ο Cu, Zn και το Cd) είναι διαδεδομένα στα αστικά κέντρα εξαιτίας των ανθρωπίνων ενεργειών. Ο Pb κατά την απελευθέρωση του στο περιβάλλον τείνει να δεσμεύεται είτε με προσρόφηση είτε με ιοντοανταλλαγή. Σχετίζεται ισχυρά με υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου, μπορεί να βρίσκεται σε φωσφορικά και ανθρακικά σωματίδια και έχει ισχυρή σχέση με την οργανική ουσία. Η μεγάλη εδαφική οξύτητα αυξάνει την κινητικότητα και τη διαλυτότητά του. Οι μέσες συγκεντρώσεις του Pb για επιφανειακά εδάφη σε παγκόσμια κλίμακα υπολογίζονται στα 25 ppm (Alloway, 1995). Η φυσική συγκέντρωση του Pb στο έδαφος προέρχεται κατά κύριο λόγο από τα μητρικά πετρώματα. Μεγαλύτερη ποσότητα Pb φαίνεται να συσσωρεύουν τα αργιλικά ιζήματα, σε αντίθεση με τις άμμους, ψαμμίτες και ασβεστόλιθους. Σημαντική ρύπανση του εδάφους από Pb εμφανίζεται σε περιοχές κοντά σε ορυχεία και βιομηχανικές εγκαταστάσεις, καθώς και κατά μήκος των δρόμων υψηλής κυκλοφορίας σε αστικές περιοχές. Ο μόλυβδος που προέρχεται από τα καυσαέρια των τροχοφόρων με τη μορφή του τετρά-αιθυλικού μολύβδου, ήταν μία σημαντική πηγή ρύπανσης. Άλλες πηγές μολύβδου στο περιβάλλον είναι η παραγωγή και η χρήση μολυβδούχων χρωμάτων, η παραγωγή και συντήρηση συσσωρευτών (μπαταρία αυτοκινήτων), η χρήση του Pb σαν σταθεροποιητικό στην βιομηχανία πλαστικών, κ.ά.

Κάδμιο (Cd): Το κάδμιο είναι χαλκόφιλο στοιχείο, αποτελεί στοιχείο μετάπτωσης και διαθέτει μία κύρια κατάσταση οξειδωσης (+2). Η μέση συγκέντρωσή του στο στερεό φλοιό της γης είναι μεταξύ 0.1 και 0.5 ppm. Η μορφή, η οποία εντοπίζεται στο έδαφος ή στα διαλύματα εξαρτάται από τις εκάστοτε γεωχημικές συνθήκες που επικρατούν. Οι πηγές του καδμίου προέρχονται κυρίως από την μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα, από την χρήση φωσφορικών λιπασμάτων από την απόρριψη λυματολάσπης, καθώς και μέσω της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης. Εμφανίζεται με τη μορφή ένυδρων ιόντων ή συμπλοκών και είναι ιδιαίτερα κινητικό και διαλυτό υπό όξινες συνθήκες (Kabata - Pendias, 1992). Με τη χρήση ειδικών μοντέλων έχει αποδειχθεί ότι σε όξινα εδάφη, στο εδαφικό διάλυμα, κυριαρχούν οι εξής μορφές του καδμίου Cd²⁺, CdSO₄ και CdCl₄²⁺,

ενώ σε αλκαλικά εδάφη Cd^{2+} , CdCl^+ , CdSO_4 και CdHCO_3^+ . Η συγκέντρωση του καδμίου στο έδαφος εξαρτάται από τη δέσμευση και την καταβύθιση του καδμίου από τη στερεή φάση του εδάφους. Η μέση περιεκτικότητα του Cd στο έδαφος κυμαίνεται μεταξύ 0,06 και 1,1 ppm, ενώ ο παγκόσμιος μέσος όρος, για το επιφανειακό έδαφος υπολογίζεται στα 0,53 ppm και προφανώς, όλες οι υψηλότερες τιμές μπορεί, να αντανakλούν ανθρωπογενείς επιδράσεις (Kabata-Pendias 2001). Το εδαφικό pH προτείνεται να διατηρείται σε τιμές μεγαλύτερες του 7, καθώς έτσι μειώνεται η βιοδιαθεσιμότητά του στα φυτά. Στα όξινα εδάφη, η διαλυτότητα του καδμίου επηρεάζεται από την οργανική ουσία, τα οξείδια και τα υδροξείδια, ενώ σε αλκαλικά εδάφη, καθοριστικό ρόλο για την αποκατάσταση της ισορροπίας στο εδαφικό διάλυμα έχει η καταβύθιση των ενώσεων του καδμίου (Μιχόπουλος, 2010).

Ψευδάργυρος (Zn): Ο ψευδάργυρος είναι χαλκόφιλο στοιχείο και σχηματίζει αρκετά ορυκτά, συγκεκριμένα τον σφαλερίτη (ZnS), το πιο κοινό ορυκτό του Zn που είναι ο σμιθσονίτης (ZnCO_3) και τον ζιγκίτη (ZnO). Ο Mielke (1979) αναφέρει την περιεκτικότητα του Zn σε μερικούς τύπους πυριγενών πετρωμάτων: υπερμαφικά 50 ppm, βασαλτικά 105 ppm, γρανιτικά 39–60 ppm, σπηνίτες 130 ppm και μέσος όρος στο γήινο φλοιό 76 ppm. Η περιεκτικότητα του Zn στο έδαφος εξαρτάται από τη φύση των μητρικών πετρωμάτων, την υφή, το οργανικό υλικό και το pH και κυμαίνεται από 10–300 ppm (Mihaljevic, 1999b), με υπολογιζόμενο παγκόσμιο μέσο 64 ppm (Kabata-Pendias, 2001) και διάμεση τιμή 3,3 ppm Zn (Koljonen, 1992). Συναντάται στο έδαφος με τις εξής μορφές ZnO , ZnCl^+ , ZnCO_3 , ZnHCO_3^+ . Συνδέεται με ένυδρα οξείδια του Fe και Al με αργιλικά ορυκτά και με χουμικές ενώσεις όπου καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό την διαλυτότητα του. Η μεγαλύτερη ποσότητα του Zn συγκρατείται από τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου (σε ποσοστό 14–38%), από τα ορυκτά της αργίλου (24–63%), ενώ οι υδατοδιαλυτές ενώσεις ανέρχονται σε 1–20% και τα σύμπλοκα με τις οργανικές ενώσεις σε ποσοστό 1.5 έως 2.3 % της συνολικής ποσότητας του Zn στο έδαφος. Ο ψευδάργυρος θεωρείται από τα πιο κινητικά μέταλλα κυρίως σε όξινες συνθήκες στα εδαφικά διαλύματα, ενώ σε αναγωγικές συνθήκες καθιζάνει. Οι ανθρωπογενείς πηγές του ψευδαργύρου είναι σημαντικές και απορρέουν, κυρίως, από βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως η εξόρυξη, η καύση γαιάνθρακα, λιγνίτη, κάρβουνου και απορριμμάτων και η μεταλλουργική επεξεργασία του χάλυβα. Μία από τις κυριότερες χρήσεις του Zn είναι στην αντιδιαβρωτική επικάλυψη.

Χαλκός (Cu): Ο χαλκός είναι χαλκόφιλο στοιχείο και σχηματίζει αρκετά ορυκτά, συμπεριλαμβανομένου του χαλκοπυρίτη (CuFeS_2) του κοβελλίτη (CuS) και του μαλαχίτη [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$], ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης και έχει δύο κύριες καταστάσεις οξείδωσης (+1 και +2). Δεν θεωρείται ευκίνητο στοιχείο για αυτό οι συγκεντρώσεις του δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις. Παρ' όλο που ο Cu είναι ένα από τα λιγότερο ευκίνητα βαρέα μέταλλα στο έδαφος, υπάρχει άφθονος με τη μορφή, τόσο των ελεύθερων, όσο και των σύμπλοκων ιόντων, στο εδαφικό διάλυμα, όλων των τύπων εδαφών (Kabata-Pendias, 2001). Τα μέσα επίπεδα του Cu στο έδαφος παγκοσμίως κυμαίνονται από 13 ως 24 ppm (Kabata-Pendias, 2001), ενώ η διάμεση τιμή υπολογίστηκε στα 3 ppm Cu (Koljonen, 1992). Ο χαλκός χρησιμοποιείται στη γεωχημική έρευνα ως δείκτης για όλους τους τύπους μεταλλοφορίας χαλκού και είναι σημαντικός ιχνηλάτης για πολλά είδη κοιτασμάτων χρυσού. Η χημική συμπεριφορά του Cu είναι συνδεδεμένη με τα χουμικά και φουλβικά οξέα, με τα οποία σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα. Ο χαλκός βρίσκεται στο έδαφος σε πολλές μορφές οι οποίες διακρίνονται σε αυτές της στερεάς φάσης και του εδαφικού διαλύματος. Η κατανομή του χαλκού μεταξύ των διαφόρων εδαφικών συστατικών επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από την παρουσία της οργανικής ουσίας του εδάφους και από τα οξείδια του μαγγανίου και του σιδήρου. Οι ανθρωπογενείς πηγές του χαλκού περιλαμβάνουν τις μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες για χαλκό, την ηλεκτρική βιομηχανία, τη γεωργία, τη βιομηχανική ιλύ και τις χαλυβουργίες

Νικέλιο (Ni): Το νικέλιο έχει πολλές εφαρμογές ιδιαίτερα στην μεταλλουργία και την βιομηχανία, καθώς και στα λιπάσματα, την καύση των καυσίμων, τα απορροπαντικά και τις εργασίες επιμετάλλωσης και νομισματοκοπίας (Reimann & Caritat, 1998). Το εύρος των τιμών του Ni στο έδαφος κυμαίνεται από 0,2 ως 450 ppm, ανάλογα με τον τύπο του μητρικού πετρώματος. Η δε διάμεσή του τιμή στο έδαφος παγκοσμίως δίδεται ως 20 ppm Ni (Koljonen, 1992). Το νικέλιο είναι σιδηρόφιλο μέταλλο, έχει δύο κύριες καταστάσεις οξείδωσης (+2 και +3) και εμφανίζεται στα εδαφικά διαλύματα ως Ni^{2+} , NiOH^+ , NiHCO_3^+ , HNiO_2^- , και $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$. Η συμπεριφορά του στο έδαφος εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε άργιλο, οργανική ουσία και το pH και οι μορφές του μπορεί να είναι ισχυρά δεσμευμένες έως και πολύ κινητικές. Τα διοθενή ιόντα του Ni χαρακτηρίζονται ως ευκίνητα σε όξινες συνθήκες, ενώ σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την κατανομή τους στις διάφορες εδαφικές φάσεις είναι τα αργιλικά ορυκτά και τα ένυδρα οξείδια του Fe και του Mn. Οι συγκεντρώσεις του νικελίου διαφέρουν ανάλογα με το είδος του

πετρώματος. Βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό στα πυριγενή πετρώματα. Οι πηγές του Ni στην ατμόσφαιρα προέρχονται από την μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα, καθώς και τα βιομηχανικά λύματα. Το Ni στο έδαφος συνδέεται με τα οξείδια Fe και Mn. Η κινητικότητα του είναι αντιστρόφως ανάλογη με το pH του εδάφους.

Χρώμιο (Cr): Το χρώμιο είναι μέλος των στοιχείων μεταπτώσεως της πρώτης σειράς του Περιοδικού Πίνακα. Είναι λιθόφιλο, μεταλλικό στοιχείο, σχηματίζει αρκετά ορυκτά, συμπεριλαμβανομένου του χρωμίτη (FeCr_2O_4) και του σπάνιου κροκοίτη (PbCrO_4) και είναι παρόν, ως εποξειώδες στοιχείο, σε αρκετά άλλα ορυκτά, όπως ο σπινέλιος, ο αμφίβολος, ο μαρμαρυγίας, ο πυρόξενος και ο γρανάτης. Έχει πολλές εφαρμογές ιδιαίτερα στην μεταλλουργία και την βιομηχανία. Ωστόσο οι αυξημένες τιμές που εμφανίζουν στα αστικά εδάφη δεν συνδέονται τόσο με την ανθρώπινη χρήση τους, όσο με το μητρικό υπόβαθρο από το οποίο προέρχονται. Η μέση τιμή του χρωμίου στα εδάφη σε παγκόσμιο επίπεδο είναι 49 ppm. Λόγω της εύκολης μετατροπής του χρωμίου από τη μία οξειδωτική κατάσταση στην άλλη, η γεωχημεία του είναι αρκετά περιπλοκή. Το χρώμιο εμφανίζεται στο περιβάλλον σε διάφορες καταστάσεις οξειδωσης. Οι πιο συχνές μορφές του είναι η τρισθενής (Cr +3) και η εξασθενής (Cr +6). Το τρισθενές χρώμιο Cr (III) είναι αδιάλυτο στο νερό, δεν εμφανίζει κινητικότητα και συνεπώς δεν αποτελεί ρυπογόνο παράγοντα των υπόγειων υδάτων, καθώς επίσης προέρχεται από την φυσική αποσάθρωση υπερβασικών πετρωμάτων. Αντίθετα το εξασθενές χρώμιο Cr (VI) είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό και ως εκ τούτου εμφανίζει ιδιαίτερη κινητικότητα και είναι τοξικό για τον άνθρωπο (Wolinska et al., 2013). Το τρισθενές χρώμιο βρίσκεται στην οργανική ύλη του εδάφους και στο υδατικό περιβάλλον με την μορφή οξειδίων, υδροξειδίων και θεικών. Η κινητικότητα των δύο σθενών καθώς και η οξειδωση ή αναγωγή τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες pH - Eh, από την παρουσία οξειδίων Fe - Mn, αργλικών ορυκτών και οργανικής ύλης. Η συμπεριφορά του χρωμίου στα εδάφη εξαρτάται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής και το pH του εδάφους. Η απόθεση των μετάλλων από την ατμόσφαιρα στο έδαφος πραγματοποιείται είτε μέσω ξηρής, είτε μέσω υγρής απόθεσης. Τα αργλικά εδάφη αποτελούνται από μεγάλες ποσότητες χρωμίου (Μήτσιος, 2004).

Αρσενικό (As): Το αρσενικό είναι έντονα χαλκόφιλο στοιχείο και κατανέμεται σε μία ποικιλία θειούχων και θειοαρσενικούχων ορυκτών, ιδιαίτερος στον αρσеноπυρίτη (FeAsS), καθώς, επίσης, στη σανδαράχη (AsS) και την κίτρινη σανδαράχη (As_2S_3). Επίσης, παρατηρείται ευρέως, ως επιουσιώδες στοιχείο σε άλλα θειούχα ορυκτά, όπως ο γαληνίτης, ο σιδηροπυρίτης και ο σφαλερίτης. Έχει τρεις κύριες οξειδωτικές καταστάσεις (-3, +3 και +5) και οι ενώσεις του πεντασθενούς αρσενικού (As^{5+}) είναι λιγότερο τοξικές από αυτές του τρισθενούς (As^{3+}). Οι McLennan & Taylor (1999) αναφέρουν μέση περιεκτικότητα στο γήινο φλοιό 1,0 ppm και 1,5 ppm για τον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό. Ο Mielke (1979) καταγράφει περιεκτικότητες για τα πυριγενή πετρώματα, συγκεκριμένα για τα υπερμαφικά 1 ppm, τα βασαλτικά 2 ppm και για τα γρανιτικά 1,5-1,9 ppm. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις (~20 ppm) παρατηρούνται, γενικώς, στα φωσφορικά ιζήματα (Tremearne & Jacob, 1941), παρ' όλο που οι γαιάνθρακες-λιγνίτες και οι σιδηρόλιθοι, ιδιαίτερος οι φωσφορικοί εξ αυτών, είναι δυνατόν να περιέχουν σημαντικές ποσότητες As. Οι ανθρωπογενείς πηγές του αρσενικού περιλαμβάνουν την καύση γαιάνθρακα και λιγνίτη, τις μονάδες γεωθερμικής ενέργειας, τις διαδικασίες φρύξης και τήξης των θειούχων μεταλλευμάτων και τα απόβλητα των χοιροστασιών και των πτηνοτροφείων (Reimann & Caritat 1998). Η ρύπανση του περιβάλλοντος από αρσενικό, ως αποτέλεσμα της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής δραστηριότητας είναι σχετικά σνήθης (Thornton 1996, Chappel et al. 1999, Demetriades et al. 1996, Charlet & Poly, 2006, Lloyd & Oremland, 2006, Morin & Calas, 2006). Άλλες πηγές ρύπανσης των εδαφών αποτελούν τα ζιζανιοκτόνα, τα εντομοκτόνα και τα μυκητοκτόνα που περιέχουν ενώσεις του αρσενικού (Kabata-Pendias 2001, Reimann et al. 2003).

Μαγγάνιο (Mn): Το μαγγάνιο αποτελεί μέλος των στοιχείων μεταπτώσεως της πρώτης σειράς του Περιοδικού Πίνακα και έχει αρκετές καταστάσεις οξειδώσεως (+2, +3, +4, +6 και +7). Είναι κοινό λιθόφιλο στοιχείο και σχηματίζει αρκετά ορυκτά, συμπεριλαμβανομένου του πυρολουσίτη (MnO_2), του ροδοχρωσίτη [MnCO_3] και του μαγγανίτη [$\text{MnO}(\text{OH})$]. Είναι ευρέως διαδεδομένο ως επιουσιώδες στοιχείο στον γρανάτη, τον ολιβίνη, τον πυρόξενο, τον αμφίβολο και τον ασβεσίτη. Το μαγγάνιο είναι σχετικά άφθονο στοιχείο, με μέση περιεκτικότητα στον ανώτερο φλοιό 600 ppm και με μέσο όρο στο σύνολο του ηπειρωτικού φλοιού 1.400 ppm. Η παγκόσμια μέση τιμή του Mn στο έδαφος έχει υπολογισθεί στα 437 ppm (Kabata-Pendias 2001), ενώ η διάμεση είναι στα 542 ppm (Koljonen 1992). Το μαγγάνιο διαχωρίζεται με τα Fe-Mg-ούχα πυριτικά ορυκτά και τα οξείδια του Fe-Ti, εμπλουτίζεται στα μαφικά και υπερμαφικά πετρώματα, σε σχέση με τα φελικά. Αυτό

αποδεικνύεται από τις τιμές που αναφέρει ο Mielke(1979) για τα πυριγενή πετρώματα: υπερμαφικά πετρώματα 1.600 ppm, βασαλτικά 1.500 ppm, γρανιτικά 390–540 ppm και συηνίτες 850 ppm. Οι ανθρωπογενείς πηγές του μαγγανίου περιλαμβάνουν τις μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες, τις μηχανολογικές εργασίες, την κυκλοφορία των οχημάτων και τις αγροτικές δραστηριότητες. Χρησιμοποιείται, επίσης, στην παραγωγή χάλυβα, υάλου, ξηρών ηλεκτρικών στηλών και χημικών προϊόντων. Οι γεωγενείς πηγές του Mn, θεωρούνται, γενικώς, πολύ πιο σημαντικές από τις ανθρωπογενείς για το περιβάλλον (Yang & Sanudo-Wilhelmy 1998).

Πίνακας 2-2 : Χρήσεις βαρέων μετάλλων, Kabata – Pendias & Mukherjee, 2007)

| Χρήσεις βαρέων μετάλλων σε αστικά περιβάλλοντα | |
|--|--|
| Κάδμιο (Cd) | Χρώματα, επιμεταλλώσεις, πολυμερή, συσσωρευτές, κράματα. |
| Μόλυβδος (Pb) | Συσσωρευτές, εντομοκτόνα, αυτοκίνητα, προσθετικό στη βενζίνη, πλαστικά, τυπογραφία, χρώματα, ηλεκτροσυγκολλήσεις, σωληνώσεις, μεταλλουργία, περιβλήματα καλωδίων |
| Χαλκός (Cu) | Επιμεταλλώσεις, ηλεκτρικές-ηλεκτρονικές εφαρμογές, εντομοκτόνα, πλαστικά, σωλήνες νερού, χρώματα – βαφές, φαρμακευτικά σκευάσματα. |
| Ψευδάργυρος (Zn) | Συνθετικές ίνες, επεξεργασία ελαστικών, επιμεταλλώσεις, χαρτοπολτός συσσωρευτές, χημική βιομηχανία, ιατρικά σκευάσματα, χρώματα. |
| Σίδηρος (Fe) | Επιμεταλλώσεις, ηλεκτρονικά, χρωστικές, κράματα, σιδηροκατασκευές, μηχανές |
| Μαγγάνιο (Mn) | Καταλύτες, συσσωρευτές, χρώματα, κράματα, |
| Αρσενικό (As) | Χρώματα, βυρσοδεψία, μεταλλουργία, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, γυαλί και κεραμικά. |
| Νικέλιο (Ni) | Επιμεταλλώσεις, συσσωρευτές, καταλύτες, γυαλί και κεραμικά, ηλεκτρονικές εφαρμογές. |
| Κοβάλτιο (Co) | Καταλύτες, χρώματα, χαρτοπολτός, μεταλλουργία, κεραμικά. |
| Χρώμιο (Cr) | Τσιμέντα, χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψία |

2.4.1. Πηγές δυνητικά τοξικών στοιχείων σε εδάφη

Το κεφάλαιο αυτό επιχειρήσε να δείξει ότι υπάρχουν πολλές πιθανές πηγές δυνητικά τοξικών στοιχείων που βρέθηκαν στα εδάφη. Σε παγκόσμια βάση περιοχής, το γεωλογικό εδαφικό μητρικό υλικό (φυσική πηγή) είναι πιθανότατα ο πιο σημαντικός καθοριστικός παράγοντας συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα αγροτικά και γεωργικά εδάφη, αλλά πολλές ευρέως διαδεδομένες ανθρωπογενείς πηγές απαντώνται επίσης, συμπεριλαμβανομένου της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης από κοντινή και μακρινή απόσταση μεταφέροντας σωματίδια, λιπάσματα, κοπριές ζώων και λυματολάσπη. Πολλές μελέτες έχουν καταδείξει ότι το μητρικό

πέτρωμα παίζει τον καθοριστικό ρόλο στη γεωχημική συμπεριφορά και σύσταση των αστικών εδαφών παρά την όποια ανθρώπινη παρέμβαση (Wilson et al. 2008; Rodrigues et al. 2009). Ωστόσο, σε ένα αστικό περιβάλλον υπάρχουν πολλές πιθανές πηγές δυνητικά τοξικών στοιχείων και ενδέχεται να κατανεμηθούν με ιδιαίτερα ετερογενή τρόπο. Ο μόλυβδος είναι το πιο χαρακτηριστικό τοξικό στοιχείο που ρυπαίνει τα αστικά εδάφη, μαζί συνήθως με το χαλκό και το ψευδάργυρο. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα αστικά εδάφη είναι μια αντανάκλαση της ενσωμάτωσης από όλες τις διαφορετικές πηγές των μετάλλων όπου οι άνθρωποι είναι εκτεθειμένοι. Τελικά, στα εδάφη σε βιομηχανικούς χώρους μπορεί να μεταβληθεί η συγκέντρωση των δυνητικά τοξικών στοιχείων, που εξαρτώνται από τη φύση της βιομηχανίας, τόσο για το παρελθόν αλλά και για το παρόν. Αυτό μπορεί να είναι σημαντική σκέψη για την αναβάθμιση των χωραφιών και των εγκαταλειμμένων βιομηχανικών χώρων για αστική και οικιακή χρήση.

Η κατανόηση των φυσικών και ανθρωπογενών πηγών των ιχνοστοιχείων στο έδαφος, οι σχέσεις τους στο σύστημα έδαφος - φυτά και τα δυνητικά προβλήματα τοξικότητας ή ανεπάρκειας είναι σημαντικά για την προστασία του περιβάλλοντος, την ανθρώπινη υγεία και την αγροτική παραγωγικότητα. Οι φυσικές πηγές είναι ο κυρίαρχος παράγοντας που καθορίζει την συνολική συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα εδάφη, παγκόσμιας κλίμακας. Υπάρχουν δέκα κύρια στοιχεία, τα οποία αποτελούν πάνω από το 99% του συνολικού περιεχομένου των στοιχείων του φλοιού της γης και τα οποία είναι : οξυγόνο (O), πυρίτιο (Si), αργίλιο (Al), σίδηρο (Fe), ασβέστιο (Ca), νάτριο (Na), κάλιο (K), μαγνήσιο (Mg), φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti). Τα υπόλοιπα στοιχεία του περιοδικού πίνακα λέγονται ιχνοστοιχεία και μαζί συγκροτούν ένα σύνολο με μόνο 1% της μάζας του φλοιού της γης. Οι ατομικές τους συγκεντρώσεις δεν ξεπερνάνε φυσιολογικά το 1,000 mg kg⁻¹, εκτός από τα μεταλλικά ορυκτά, τα οποία είναι οι φυσικές συγκεντρώσεις των ορυκτών που περιέχουν αυτά τα ιχνοστοιχεία. Το μητρικό υλικό είναι πέτρωμα ή μη ενοποιημένο υλικό, το οποίο έχει υποβληθεί σε αποσάθρωση και εδαφογένεση (είναι ένα περίπλοκο φαινόμενο που οδηγεί στον σχηματισμό και την ανάπτυξη του εδάφους από μεταλλικό και οργανικό μητρικό υλικό δια μέσου ενός αριθμού από παράγοντες και διαδικασίες) για να σχηματίσει το μεταλλικό σκελετό του εδάφους. Η αποσάθρωση περιλαμβάνει την χημική αποσύνθεση των ορυκτών, την απελευθέρωση κάποιων από τα συστατικά των στοιχείων σε διαλυτή μορφή και τη δημιουργία καινούργιων δευτερογενών ορυκτών διαμέσου της χημικής αντίδρασης μεταξύ των προϊόντων της αποσάθρωσης. Το μέρος του ορυκτού που δεν είναι χημικά αποσυντετημένο παραμένει ένα αδιάλυτο υπόλειμμα και οποιοδήποτε μέταλλο ή μεταλλοειδή παραμένει εκεί, είναι απίθανο να

γίνει διαλυτό και διαθέσιμο για τα φυτά για μεγάλο χρονικό διάστημα. Εκτός από τις συγκεντρώσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, η ορυκτολογική σύσταση των εδαφών, που προέρχεται από το μητρικό υλικό, καθορίζει επίσης το είδος (ποσοστό άμμου, ιλύς και αργίλου σωματιδίων) και έχει μια σημαντική επιρροή σε φυσικές και χημικές ιδιότητες των εδαφών. Πιθανότατα, η πιο σημαντική χημική ιδιότητα είναι η ικανότητα των εδαφών να απορροφούν κατιόντα και ανιόντα, τα οποία είναι απευθείας συνδεδεμένα με τον τύπο και την ποσότητα των δευτερογενών ορυκτών, συμπεριλαμβανομένου του αργίλου, των ανθρακικών και των ένυδρων οξειδίων του σιδήρου (Fe) και του μαγγανίου (Mn), το pH των εδαφών και τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Αυτή η προσροφητική ικανότητα των εδαφών θα έχει μια σημαντική επίδραση στην βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων (ή μεταλλοειδών).

Οι πηγές ρύπανσης της ατμόσφαιρας διακρίνονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές:

1) Φυσικές πηγές:

Ο ρυθμός έκλυσης, σε παγκόσμια κλίμακα, των αέριων ρύπων από την ίδια τη φύση με διάφορες φυσικές διεργασίες όπως η δραστηριότητα των ηφαιστειών, η αποσύνθεση των φυτών και των ζώων, το κάψιμο των δασών, οι εκπομπές ουσιών από τους ωκεανούς και η δραστηριότητα των βακτηριδίων στο έδαφος και τα ύδατα, παρέχουν στην ατμόσφαιρα διάφορα αέρια και σωματίδια που μεταβάλλουν τη σύστασή της και στη συνέχεια αποκαθίσταται μία φυσική ισορροπία, επιτρεπτή από το συνολικό οικοσύστημα. Οι εκπομπές από φυσικές πηγές, με βάση τις παραπάνω φυσικές διεργασίες έχουν σαν αποτέλεσμα, για ορισμένους βασικούς ρυπαντές και σε παγκόσμιο επίπεδο να είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές που προέρχονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες.

2) Ανθρωπογενείς πηγές:

Είναι αυτές που σχετίζονται με τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Τα δυνητικά τοξικά στοιχεία και τα μεταλλοειδή στα εδάφη προέρχονται από μητρικό υλικό (φυσικές πηγές) και από διάφορες

ανθρωπογενείς πηγές, περισσότερες από τις οποίες περιέχουν διάφορα μέταλλα. Υπάρχουν αρκετές διαφορετικές ανθρωπογενείς πηγές των δυνητικά τοξικών στοιχείων, που επηρεάζουν τόσο τα αστικά όσο και τα αγροτικά εδάφη. Ωστόσο, η ρύπανση που εντοπίζεται τοπικά από επικρατέστερη πηγή, όπως το μεταλλουργείο, μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στα εδάφη, βλάστηση και πιθανόν και στην υγεία του τοπικού πληθυσμού, ειδικότερα σε χώρες όπου υπάρχει τόσο ανεπαρκής έλεγχος εκπομπής ρύπων όσο και ακατάλληλα πρότυπα ποιότητας εδαφών.

Πιο συγκεκριμένα, ανθρωπογενείς πηγές μπορεί να είναι :

- Τα ορυχεία (σε λειτουργία και εγκαταλελειμμένα) και οι δραστηριότητες για την κατεργασία των ορυκτών και την παραλαβή μετάλλων.
- Αγροτικά υλικά: αποτελούν μη σημειακή πηγή μετάλλων. Μέταλλα περιέχονται σαν προσμίξεις σε λιπάσματα (πχ. Cd και U σε φωσφορικά λιπάσματα), σε ζιζανιοκτόνα (πχ. μυκητοκτόνα Cu, Zn ή Mn), σε συντηρητικά ξύλου (Cu, As, Cr), απόβλητα μονάδων χοιροτροφίας και εκτροφής πουλερικών (Cu, As, Zn), σε compost και κοπριές (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As) κλπ.
- Καύση ορυκτών καυσίμων: Στα καύσιμα υπάρχουν μέταλλα που είτε απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σαν σωματίδια κατά τις καύσεις ή συσσωρεύονται στην τέφρα. Από την καύση βενζίνης που περιέχει πρόσθετα μολύβδου παράγονται σωματίδια μολύβδου. Η καύση κάρβουνου παράγει U και Cr. Το αργό πετρέλαιο περιέχει σημαντικά ποσά V.
- Μεταλλουργικές βιομηχανίες: Σε κράματα και χάλυβες χρησιμοποιούνται πολλά μέταλλα και άρα η παραγωγή, απόρριψη ή ανακύκλωση αυτών των υλικών οδηγεί σε περιβαλλοντική ρύπανση από διάφορα μέταλλα. Το ίδιο ισχύει και για την παραγωγή μη σιδηρούχων μεταλλικών προϊόντων.
- Ηλεκτρονικά: Πολλά δυνητικά τοξικά στοιχεία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ημιαγωγών και άλλων ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Μέταλλα απελευθερώνονται και κατά την παραγωγή αυτών των υλικών και από την απόρριψή τους ως απόβλητα μετά τη χρήση τους.

Πίνακας 2-3: Εκτιμήσεις εκπομπών ορισμένων ρύπων σε παγκόσμια κλίμακα σε τόνους/έτος, Παλιάτσος, 1999)

| ΡΥΠΟΙ | ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ | ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ | ΕΚΤΙΜΗΣΕΙΣ ΑΝΘΡΩΠ. ΠΗΓΩΝ (ΤΟΝΟΙ) | ΕΚΤΙΜΗΣΕΙΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ (ΤΟΝΟΙ) |
|------------------------|---|--------------------------------------|---|---|
| SO ₂ | Καύση άνθρακα και πετρελαίου | Ηφαιστεια | 146*10 ⁶ | |
| H ₂ S | Χημική κατεργασία/επεξεργασία λυμάτων | Ηφαιστεια, Βιολογική δράση σε έλη | 3*10 ⁶ | 100*10 ⁶ |
| CO | Καυσαέρια αυτοκινήτων και άλλες καύσεις | Δασικές πυρκαγιές | 275*10 ⁶ | 75*10 ⁶ |
| NO- NO ₂ | Καύση | Βακτηριολογική δράση | 53*10 ⁶ | NO 430*10 ⁶ NO ₂ 658*10 ⁶ |
| -HC- | Καύση και χημικές διεργασίες | Βιολογικές διεργασίες | 88*10 ⁶ | 480*10 ⁶ |
| CO ₂ | Καύση | Βιολογ. δράση | 1,4*10 ¹⁰ | 10 ¹² |

Ωστόσο, εκτός από τις φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές δυνητικά τοξικών στοιχείων, υπάρχουν και γεωλογικοί σχηματισμοί που αποτελούν σημαντικές πηγές ιχνοστοιχείων σε εδάφη, όπως για παράδειγμα:

- Οι μαύροι σχιστόλιθοι έχουν υψηλές συγκεντρώσεις ορισμένων ιχνοστοιχείων (As, Cd, Cu, Mo, Pb, U, Zn). Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχουν υψηλό περιεχόμενο σε οργανικό υλικό και αργιλικά ορυκτά και κατά συνέπεια εμφανίζουν μεγάλες αποθέσεις σε Ρωσία, Κίνα, ΗΠΑ, Αυστραλία, Καναδά και Βόρεια Ευρώπη
- Οι αποθέσεις γαιανθράκων εμφανίζονται να περιέχουν σχετικά υψηλές περιεκτικότητες σε μερικά ιχνοστοιχεία (U, As), αλλά οι συγκεντρώσεις εμφανίζουν μεγάλη διακύμανση ανάλογα

την περιοχή. Σημαντικός ο ρόλος της ατμοσφαιρικής απόθεσης σε μεγάλες αποστάσεις από την καύση τους για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

- Οι φωσφορίτες είναι εμπλουτισμένοι σε μερικά ιχνοστοιχεία σε μεγαλύτερο βαθμό από τους μαύρους σχιστόλιθους, κυρίως σε U και Cd (μέση συγκέντρωση 25 mg/kg - μέγιστη συγκέντρωση <500 mg/kg)
- Τα υπερμαφικά πετρώματα (σερπεντινίτες, περιδοτίτες, πυροξενίτες) χαρακτηρίζονται από υψηλό περιεχόμενο σε Ni, Cr και Co, χαμηλό λόγο Ca/Mg και χαμηλά επίπεδα P και K
- Μεταλλοφόρες αποθέσεις αποτελούν πηγή ανώμαλων συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων στα περιβάλλοντα εδάφη

Πίνακας 2-4: Γεωλογικές πηγές ιχνοστοιχείων σε mg/kg, (Alloway 2013)

| Στοιχείο | Γεωλογικές πηγές ιχνοστοιχείων, mg/kg | | | | | | Μαύρος σχιστόλιθος | Ασβεστόλιθος |
|----------|---------------------------------------|-------------------------|-------------------|----------------------|----------|-------------|--------------------|--------------|
| | Ανώτερος φλοιός | Γρανίτης, γρανοδιორίτης | Γάββρος, βασάλτης | Υπερβασικά πετρώματα | Ψαμμίτης | Σχιστόλιθος | | |
| As | 2 | 3 | 0.7 | 0.7 | 0.5 | 13 | <500 | 1.5 |
| Cd | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.05 | <0.04 | 0.25 | <240 | 0.1 |
| Co | 12 | 4 | 45 | 110 | 0.3 | 20 | 67 | 0.1 |
| Cr | 35 | 10 | 250 | 2300 | 35 | 100 | <700 | 5 |
| Cu | 14 | 12 | 90 | 40 | 2 | 45 | <300 | 6 |
| Mn | 527 | 400 | 1500 | 1200 | 100 | 850 | - | 15 |
| Mo | 1.4 | 1.5 | 1.2 | 0.3 | 0.3 | 2 | <570 | 0.3 |
| Ni | 19 | 5 | 130 | 2000 | 2 | 70 | <300 | 5 |
| Pb | 17 | 20 | 4 | 0.05 | 10 | 22 | <100 | 5 |
| Sb | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.05 | 1 | <10 | 0.15 |
| Sn | 2.5 | 3.6 | 0.9 | 0.3 | 0.6 | 5 | <10 | 0.3 |
| U | 2.5 | 4 | 0.5 | 0.02 | 1.3 | 3.2 | <1.250 | 1 |
| Zn | 52 | 50 | 100 | 60 | 20 | 100 | <2.314 | 40 |

Πίνακας 2-5: Χαρακτηριστικά ορυκτά που περιέχουν ιχνοστοιχεία, (Alloway, 2013)

| Στοιχείο | Ορυκτό | Σχετιζόμενα στοιχεία |
|----------|--|----------------------------|
| As | Αρσеноπυρίτης (FeAsS) | Au, Ag, Sb, Hg, U, Sn, Cu |
| Ba | Βαρίτης (BaSO ₄) | Pb, Zn |
| Cd | Σφαλερίτης (ZnS) | Zn, Pb, Cu |
| Cr | Χρωμίτης | Ni, Co |
| Cu | Βορνίτης (Cu ₃ FeS ₄) χαλκοσίνης (Cu ₂ S) χαλκοπυρίτης (CuFeS ₂) | Zn, Pb, Cd, As, Se, Sb, Ni |
| Hg | Κινάββαρη (HgS) | Sb, Se, Pb, Zn, Ag |
| Mn | Πυρολουσίτης (MnO ₂) | Co, Ni, Pb, Zn |
| Pb | Γαληνίτης (PbS) | Ag, Zn, Cu, Cd, Sb, Se |
| Sb | Αντιμονίτης (Sb ₂ S ₃) | Ag, Au, Hg, As |
| Zn | Σφαλερίτης (ZnS), Σμισθονίτης (ZnCO ₃) | Cd, Cu, Pb, As, Se, Sb, Ag |

2.4.2. Εμφάνιση δυνητικά τοξικών στοιχείων σε αστικά περιβάλλοντα

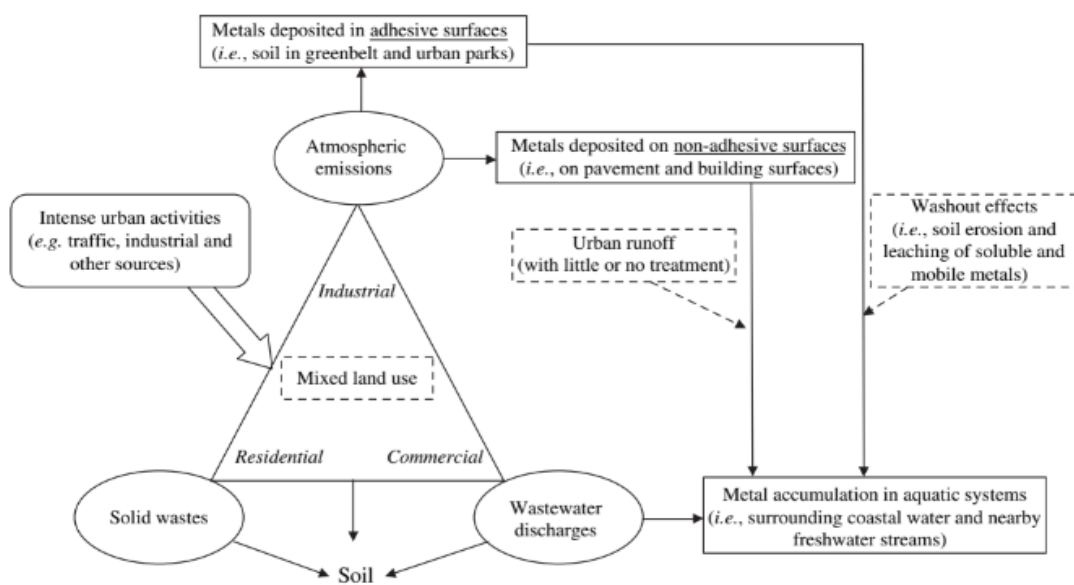
Ιχνοστοιχεία καλούνται τα στοιχεία τα οποία απαντούν σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στα εδάφη ($< 1000 \text{ mg kg}^{-1}$) και τα οποία μπορεί να είναι ουσιώδη για την ανάπτυξη των φυτών, ζώων και του ανθρώπου. Ένας τέτοιος ευρύς ορισμός περικλείει ένα μεγάλο αριθμό στοιχείων με διαφορετικά χημικά χαρακτηριστικά και επιδράσεις σε οργανισμούς. Τα ιχνοστοιχεία τα οποία παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον από περιβαλλοντική άποψη είναι: As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, I, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, U, V και Zn. Η συντριπτική πλειοψηφία των ιχνοστοιχείων, που περιέχονται στα εδάφη, συνδέονται με ένα στερεό εδαφικό κλάσμα, όπου υπάρχουν σε μια ποικιλία από φυσικοχημικές μορφές και ενώσεις. Τα ιχνοστοιχεία μπορεί να δεσμεύονται στην επιφάνεια μια στερεής φάσης από την διαδικασία της ρόφησης. Λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης, τα ιχνοστοιχεία απαντώνται ως ξεχωριστά ιζήματα στα εδάφη. Στοιχεία μπορεί επίσης να περιέχονται σε διαφορετικές στερεές φάσεις που υπάρχουν σε ένα εδαφικό σύστημα, όπως για παράδειγμα οργανικό υλικό, ένυδρα οξείδια του Fe και Mn ή σε ρυπασμένα εδάφη ως σουλφίδια. Τέτοιες χημικές διαφορετικές φάσεις δεν εμφανίζονται απαραίτητα ως ξεχωριστές φάσεις στο έδαφος. Υπάρχει μια έντονη αλληλεπίδραση μεταξύ διαφορετικών ενώσεων, όπως για πχ οργανικό υλικό, ορυκτά του αργίλου και ένυδρα οξείδια, προκαλώντας τη δημιουργία ενός συσσωματώματος, που είναι μείγμα από διαφορετικές ενώσεις. Τέτοιοι οργανισμοί μπορεί να είναι πολύ σταθεροί, ώστε οι επακόλουθες αντιδράσεις με ιόντα να πραγματοποιούνται είτε με το οργανικό είτε με το ανόργανο μέρος. Το πιο ακίνητο τμήμα των ιχνοστοιχείων είναι το τμήμα που συμπεριλαμβάνεται στις μεταλλικές δομές. Θα απελευθερωθεί μόνο όταν γίνει αποσάθρωση των ορυκτών, που είναι συνήθως μια πολύ αργή διαδικασία.

Στα εδάφη, τα ιχνοστοιχεία είναι κατανεμημένα σε διαφορετικά εδαφικά τμήματα, όπου υπάρχουν σε μια ποικιλία χημικών ειδών, που διαφέρουν έντονα στην αντιδραστικότητα. Οι τυπικές συγκεντρώσεις σε ένα εδαφικό δείγμα αμόλυπτων εδαφών μετρίεται σε μικρογραμμάρια ανά λίτρο. Τα ιχνοστοιχεία σε ένα εδαφικό διάλυμα μπορούν να υπάρξουν στην πιο απλή μορφή τους ως ένυδρα κατιόντα ή ως πολυατομικά ιόντα που περιέχουν ένα ή περισσότερα άτομα οξυγόνου, αλλά και ως ανόργανα ή οργανικά σύμπλοκα. Εκτός από την πραγματικά διαλυμένη μορφή των στοιχείων, το εδαφικό διάλυμα περιέχει επιπλέον κolloειδή και αποβαλλόμενο σωματιδιακό υλικό, το οποίο μπορεί να μεταφέρει ένα σημαντικό κλάσμα των ιχνοστοιχείων σε ένα εδαφικό δείγμα.

Σε ένα εδαφικό περιβάλλον, πολλά ιχνοστοιχεία υπάρχουν σε μία κυρίαρχη οξειδωτική φάση. Μερικά, όπως το As, Cr μπορούν να εμφανίζονται σε διαφορετική οξειδωτική κατάσταση. Μπορούν να υφίστανται οξείδωση ή και αναγωγή, όταν θα αλληλοεπιδρούν με μία μεταλλική ή οργανική χημική ένωση, όπου δρα ως οξειδωτικός ή αναγωγικός παράγοντας. Πολλά ιχνοστοιχεία στα εδαφικά διαλύματα υπάρχουν στην πιο απλή μορφή τους ως φορτισμένα ένυδρα κατιόντα. Τα ελεύθερα ιχνοστοιχεία, παραδείγματος χάριν Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , τείνουν να περιβάλλονται από 6 ελεύθερα μόρια νερού τοποθετημένα σε οχτάεδρα. Αυτό μπορεί να γραφτεί, για παράδειγμα, ως $Zn(H_2O)_6^{2+}$, αλλά συνήθως μια απλοποιημένη παρουσίαση χρησιμοποιείται, για παράδειγμα Zn^{2+} , όπου το ένυδρο νερό έχει παραληφθεί. Άλλα στοιχεία υπάρχουν στην πιο απλή μορφή τους ως πολυατομικά ιόντα που περιέχουν ένα ή περισσότερα άτομα οξυγόνου (oxyanions). Ένα παράδειγμα είναι το Mo, όπου σε ένα εδαφικό διάλυμα εμφανίζεται ως MoO_4^{2-} . Το ιδιαίτερα τοξικό εξασθενές χρώμιο στα εδάφη είναι το ανιόν CrO_4^{2-} . Αυτή η τοξική μορφή έχει τυπικά εισαχθεί στο περιβάλλον μέσω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Είναι αρκετά ασταθής στα επιφανειακά εδάφη, αλλά μπορεί ωστόσο να θεωρηθεί, κάτω από συνθήκες, αυτό που κυριαρχεί σε πολλά εδάφη. Επίσης, το ανόργανο As σε διαλύματα εμφανίζεται σε διάφορα είδη πολυατομικών ιόντων που περιέχουν οξυγόνο. Σε τυπικό εύρος pH στα εδάφη (pH: 4-8), το ανιόν του αρσενικού στα εδάφη θα παρουσιαστεί ως $H_2AsO_4^-$ ή $HAsO_4^{2-}$.

Αρκετά ιχνοστοιχεία, που υπάρχουν εκ φύσεως στο έδαφος, απαιτούν χαμηλές συγκεντρώσεις για να διατηρήσουν τις βιολογικές διαδικασίες και συνεπώς να ζήσουν οι οργανισμοί. Σε ένα αστικό περιβάλλον, τα ιχνοστοιχεία μπορούν ακόμα να μεταφερθούν/εισαχθούν στο έδαφος μέσω πολυάριθμων ανθρωπογενών πηγών, συμπεριλαμβανομένου της αέριας εναπόθεσης, του εμπορικού λιπάσματος, της λυματολάσπης, της κοπριάς, του παρασιτοκτόνου και του υπολείμματος της ανθρακικής καύσης. Επίσης, δραστηριότητες με αξιοσημείωτη επίδραση στα αστικά περιβάλλοντα περιλαμβάνουν βιομηχανικές δραστηριότητες (στις οποίες τήκονται τα μέταλλα και της μεταφοράς εκπομπής), δραστηριότητες σχετικές με αυτοκίνητα (καύση ορυκτού καυσίμου, φυσιολογική φθορά οχήματος και διαρροή λαδιού κινητήρα), τη διάθεση δημοτικών αποβλήτων (αποτέφρωση και Χ.Υ.Τ.Α) και τη διάβρωση των οικοδομικών υλικών (Counsell et al., 2004; Nadal et al., 2004). Μερικές φορές, αν κάποιες εγκαταστάσεις εκπομπής μετάλλων, όπως για παράδειγμα μονάδες ηλεκτροπαραγωγής λιθάνθρακα και μονάδες εργασίας εξόρυξης και τήξης βρίσκονται μέσα ή δίπλα σε αστικές περιοχές, μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο στην κατανομή των ανθρωπογενών ιχνοστοιχείων. Παρόλα αυτά, τα ιχνοστοιχεία από αυτές τις

“αστικές” πηγές απελευθερώνονται κυρίως μέσω των ατμοσφαιρικών εκπομπών (Nriagu and Pacyna, 1988; Wong et al., 2003). Στην αέρια μεταφορά των ιχνοστοιχείων συνεισφέρουν και οι φυσικές διεργασίες όπως οι εκπομπές ηφαιστειακών υλικών, παρόλα αυτά η μόλυνση του αέρα μέσω της ανθρωπογενών εκπομπών είναι η πιο σημαντική πηγή της μόλυνσης των ιχνοστοιχείων σε βιομηχανικές χώρες.



Εικόνα 2-6: Οι διαδικασίες και η μεταφορά των μετάλλων σε αστικά περιβάλλοντα, Wong et al., 2006

2.5. Επιπτώσεις δυνητικών τοξικών στοιχείων στην υγεία

Το έδαφος αποτελεί την κύρια πηγή ιχνοστοιχείων στους οργανισμούς τόσο σε θρεπτικά στοιχεία όσο και σε ρύπους. Αυτή η άμεση σχέση που υπάρχει μεταξύ των οργανισμών και του γεωπεριβάλλοντος, φανερώνεται με τις ασθένειες που εκδηλώνονται και οφείλονται στις γεωχημικές διεργασίες. Η γεωγραφική κατανομή των δυνητικά τοξικών στοιχείων στα αστικά περιβάλλοντα, αλλά και στη φύση, μπορεί να εξηγήσει τη φυσική ανεπάρκεια ή την τοξικότητα, στις οποίες οφείλονται η εμφάνιση προβλημάτων υγείας και ασθενειών (Kabata - Pendias and Mukherjee, 2007). Εξαιτίας της μεγάλης πυκνότητας που παρουσιάζει ο πληθυσμός στα αστικά κέντρα, επιβάλλεται η ποιότητα του εδάφους να είναι σε αποδεκτά επίπεδα για την υγεία των ανθρώπων. Η γνώση της ποιότητας του επιτυγχάνεται μέσω των δεδομένων που έχουμε για τις συνολικές και διαθέσιμες συγκεντρώσεις των δυνητικά τοξικών στοιχείων στο έδαφος, καθώς και

τις μετέπειτα επιπτώσεις που έχουν στην υγεία και τα οικοσυστήματα. Οι πολύ αυξημένες συγκεντρώσεις των μετάλλων και μεταλλοειδών στο έδαφος είτε φυσικής είτε ανθρωπογενούς προέλευσης αποτελούν κίνδυνο για την δημόσια υγεία.

Πρέπει να τονισθεί, πως οι περισσότερες μελέτες που έχουν διεξαχθεί για την τοξικότητα των μετάλλων στο οργανισμό, έχουν σαν κριτήριο ότι για την ομαλή λειτουργία των οργάνων, η πρόσληψη των απαραίτητων ιχνοστοιχείων πρέπει να κυμαίνεται σε συγκεκριμένα επίπεδα και εύρος τιμών. Η ρύπανση του περιβάλλοντος συμβάλλει σημαντικά ώστε η περιεκτικότητα των μετάλλων στους ανθρώπινους ιστούς να υπερβαίνει αυτά τα επιτρεπτά όρια. Οι μετρήσεις των δυνητικά τοξικών στοιχείων στον άνθρωπο γίνεται μέσα από μια σειρά αναλύσεων σε αίμα, ούρα, σάλιο κτλ. (Siegel, 2002).

Ένα στοιχείο μπορεί να ταξινομηθεί ως ουσιαστικής σημασίας για τον οργανισμό και απαραίτητο για τη ζωή, όπως ο Cu και ο Zn και να προκαλέσει τοξικότητα όταν βρίσκεται σε υπερβολικές ποσότητες ή αν αλληλεπιδράσει με άλλα ανεπιθύμητα στοιχεία (Selinus et al, 2005). Αντίθετα τα μέταλλα τα οποία δεν είναι αναγκαία για την λειτουργία του οργανισμού όπως ο Pb και το Cd, ακόμα και σε πολύ μικρές ποσότητες δύναται να προκαλέσουν σοβαρές και μη αναστρέψιμες επιπλοκές ή να λειτουργήσουν ανταγωνιστικά στα απαραίτητα για τον άνθρωπο στοιχεία. Παραδείγματος χάριν, η αυξημένη πρόσληψη Pb προκαλεί μείωση στην απορρόφηση Fe και κατά συνέπεια Ca και Cu ή αντίθετα, η μειωμένη πρόσληψη Pb μπορεί να αυξήσει την τοξικότητα επικίνδυνων στοιχείων όπως το Cd και ο Pb (Siegel, 2002).

Η πρόσληψη στον ανθρώπινο οργανισμό ρυπασμένων σωματιδίων γίνεται μέσω της δερματικής επαφής, της κατάποσης και της αναπνοής. Αλλά ο κύριος τρόπος εισόδου είναι μέσω της τροφή, του νερού ή στερεάς ύλης. Οι ηλικιακές ομάδες που κινδυνεύουν περισσότερο είναι τα παιδιά και οι ηλικιωμένοι. Ιδιαίτερα τα παιδιά είναι ευαίσθητα από τέτοιου είδους ρύπανσης, γιατί επιδρά στην συνολική ανάπτυξη. Η κατάποση μικροσωματιδίων του εδάφους στα μικρά παιδιά είναι ο πιο γνωστός τρόπος εισόδου δυνητικά τοξικών στοιχείων στο σώμα τους λόγω δραστηριοτήτων. Η ηλικία και η μάζα σώματος είναι δηλαδή δύο σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν τις επιπτώσεις των τοξικών στοιχείων στον άνθρωπο.

Πίνακας 2-7 : Section 742, Appendix B, Table A---: No data (Ζωτιάδης, 2006)

| ΜΕΤΑΛΛΑ | ΑΝΩΤΑΤΕΣ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ ΤΙΜΕΣ ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΜΟΝΟ ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗΣ ΥΓΕΙΑΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟΝ ΤΡΟΠΟ ΕΚΘΕΣΗΣ | |
|------------------|--|-----------------|
| | ΔΕΡΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ (mg/kg) | ΕΙΣΠΝΟΗ (mg/kg) |
| Αντιμόνιο (Sb) | 31 | --- |
| Αρσενικό (As) | --- | 750 |
| Βάριο (Ba) | 5.500 | 690.000 |
| Κάδμιο (Cd) | 78 | 1.800 |
| Χρώμιο (Cr) | 230 | 270 |
| Κοβάλτιο (Co) | 4.700 | --- |
| Χαλκός (Cu) | 2.900 | --- |
| Μόλυβδος (Pb) | 400 | --- |
| Μαγγάνιο (Mn) | 3.700 | 69.000 |
| Νικέλιο (Ni) | 1.600 | 13.000 |
| Άργυρος (Ag) | 390 | --- |
| Ψευδάργυρος (Zn) | 23.000 | --- |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1. Στοιχεία της έρευνας

Οι μεθοδολογίες λήψης γεωχημικών δειγμάτων περιλαμβάνουν τη συλλογή στην ύπαιθρο και προετοιμασία για χημική ανάλυση στο εργαστήριο γεωλογικών υλικών διαφόρων τύπων, όπως έδαφος, πετρώματα, ιζήματα, νερά καθώς και επίσης και βιολογικών υλικών όπως φυτά. Σε κάθε περίπτωση είναι σημαντικό να κατανοηθεί ότι η διαδικασία της δειγματοληψίας αποτελεί το πρωταρχικό και θεμελιώδες στάδιο της χημικής ανάλυσης. Έτσι, οποιοδήποτε σφάλμα του σταδίου αυτού έχει μη αναστρέψιμες συνέπειες στα αποτελέσματα του μετέπειτα γεωχημικού προσδιορισμού. Ο σωστός σχεδιασμός δειγματοληψίας υπαίθρου, συντήρησης των γεωχημικών δειγμάτων και προετοιμασίας τους στο εργαστήριο, πάντα σε συνάρτηση με τους στόχους της έρευνας, αποτελεί προαπαιτούμενο για την εξαγωγή έγκυρων και χρήσιμων αποτελεσμάτων σε κάθε χημική ανάλυση.

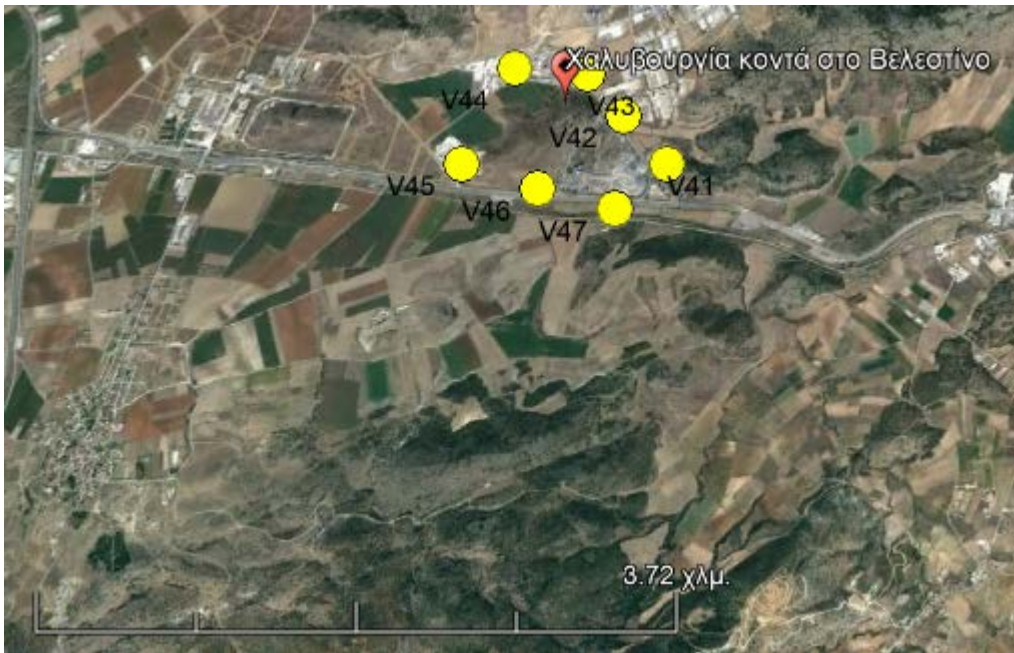
Η μεθοδολογία γεωχημικής δειγματοληψίας που ακολουθήθηκε αποφασίστηκε με βάση τους στόχους της έρευνας, το μέσο της δειγματοληψίας και τη διαθέσιμη αναλυτική μέθοδο που εφαρμόστηκε στη συνέχεια. Στην παρούσα έρευνα πραγματοποιήθηκαν εργασίες υπαίθρου καθώς και εργαστηρίου, στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων καθώς και έλεγχος ποιότητας αποτελεσμάτων για την περιοχή μελέτης

Κατά τη διάρκεια αυτής της έρευνας συλλέχθηκαν εδαφικά δείγματα καθώς και δείγματα από πετρώματα. Η δειγματοληψία πετρωμάτων σε γεωχημικές διασκοπίσεις δίνει πληροφορίες για το αληθές δυναμικό μιας περιοχής ως προς την παρουσία κάποιου κοιτάσματος. Στην περιοχή μελέτης έλαβε χώρα η συλλογή 4 πετρωμάτων από την μεταλλοφορία στην περιοχή του Αγ. Ταξιάρχη, καθώς και η συλλογή δείγματος από το χαρακτηριστικό πέτρωμα (ασβεστόλιθος με κωδική ονομασία: RV45) της περιοχή του Βελεστίνο γύρω από την χαλυβουργία. Τα πετρώματα αυτά χαρακτηρίζουν το γεωχημικό υπόβαθρο της περιοχής. Για τα πλαίσια μιας γεωχημικής έρευνας για τα εδάφη της περιοχής του Βόλου χρησιμοποιήθηκαν πιστοποιημένα δείγματα (CRM), καθώς και τυφλά δείγματα (blank). Για την παρούσα μελέτη αναλύθηκαν 45 δείγματα (μαζί με τα δίπλα) εδάφους, που αντιστοιχούν στην ευρύτερη περιοχή του Βόλου (χαλυβουργία κοντά στο Βελεστίνο, βιομηχανική περιοχή, κέντρο του Βόλου, ΑΓΕΤ), καθώς και τα αντίστοιχα CRM (5) και τυφλά δείγματα (4), όποτε στο σύνολο επεξεργάστηκαν **54 δείγματα**. Επιγραμματικά,

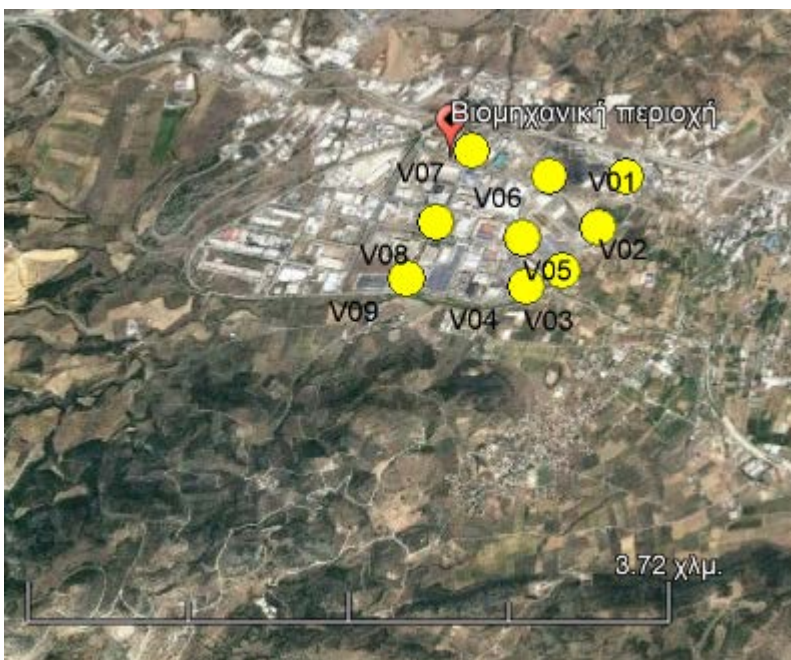
τα CRM που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής : PACS 3 , Standard Reference Material 2711a (Montana II Soil) και Standard Reference Material 2709a (San Joaquin Soil).

3.2. Δειγματοληψία

Κριτήριο για την επιλογή αυτής της περιοχής μελέτης αποτέλεσε η παρουσία πηγών ρύπανσης όπως οι εκπομπές ρύπων από κυκλοφορία οχημάτων, καθώς και λόγω βιομηχανικής δραστηριότητας. Στη δειγματοληψία έγινε συλλογή 45 σύνθετων επιφανειακών δειγμάτων με βάθος 0-10 cm, σε προκαθορισμένες θέσεις με απόσταση 500m. Σε κάθε θέση δειγματοληψίας διεξήχθη συλλογή εδαφικού δείγματος και σε 4 θέσεις δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε συλλογή δευτέρου (διπλού) δείγματος σε κοντινή απόσταση με σκοπό τον έλεγχο μεταβλητότητας των γεωχημικών τιμών και της ετερογένειας του εδάφους εντός της κάθε θέσης δειγματοληψίας. Πρέπει να τονιστεί ότι στην περίπτωση που σε ένα συγκεκριμένο σημείο η δειγματοληψία δεν ήταν δυνατή για τον απλούστατο λόγο ότι δεν υπήρχε εδαφική περιοχή, η θέση δειγματοληψίας μεταφέρθηκε στο πλησιέστερο χώρο με διαθέσιμο εδαφικό υλικό. Τα δείγματα συλλέγονταν σε πλαστικές σακούλες οι οποίες προηγουμένως είχαν αριθμηθεί με τον αντίστοιχο κωδικό αριθμό της θέσης του σημείου. Οι ακριβείς γεωγραφικές συντεταγμένες κάθε θέσης δείγματος καταγράφονταν μέσω GPS. Σε κάθε θέση δειγματοληψίας καταγράφονταν στοιχεία ως προς την περιοχή (το είδος της χρήσης γης δηλαδή). Στο τέλος καταμετρήθηκαν όλα τα δείγματα και επιβεβαιώθηκε η κάλυψη όλων των σημείων (τα 41 δείγματα της περιοχής μελέτης με κίτρινο χρώμα - Εικόνες 3-1 μέχρι 3-4)



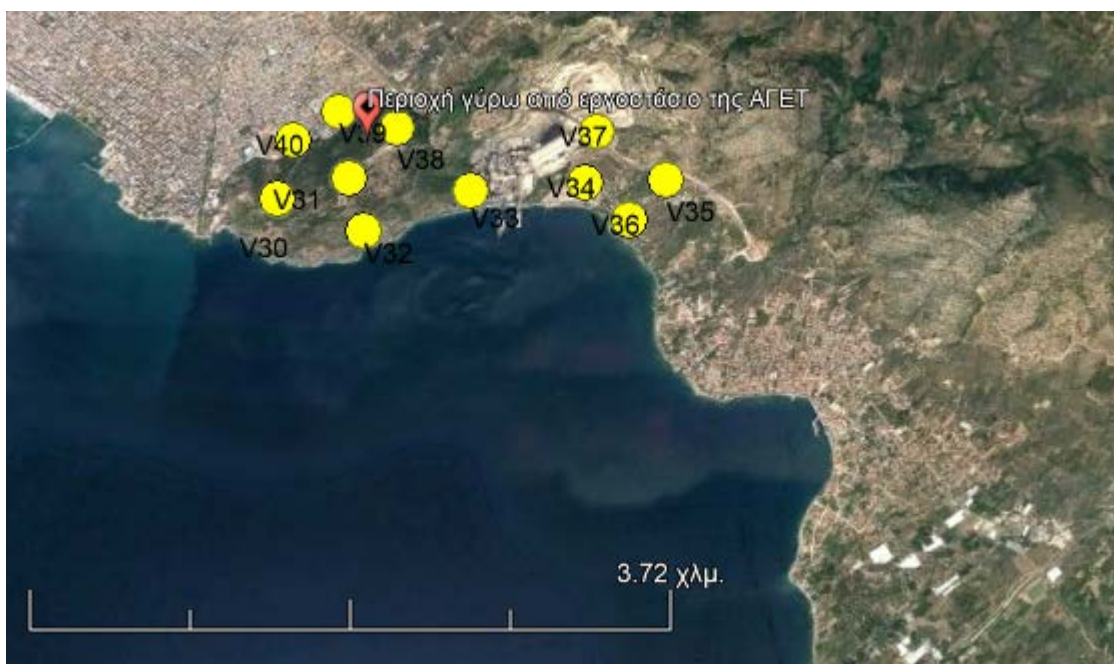
Εικόνα 3-1: Σημεία δειγματοληψίας στη χαλκοβουργία κοντά στο Βελεστίνο



Εικόνα 3-2: Σημείο δειγματοληψίας από Βιομηχανική περιοχή



Εικόνα 3-3: Σημεία δειγματοληψίας στο κέντρο της πόλης



Εικόνα 3-4: Σημείο δειγματοληψίας από ΑΓΕΤ

Για τη διπλωματική εργασία επεξεργάστηκαν 45 επιφανειακά δείγματα εδάφους από 4 πιθανά σημεία ρύπανσης από μέταλλα : 8 δείγματα γύρω από τη χαλυβουργία στο Βελεστίνο, 10 δείγματα εντός της βιομηχανικής περιοχής στο δυτικό μέρος του Βόλου, 15 δείγματα μέσα στο κέντρο της

πόλης του Βόλου και 12 δείγματα που περιβάλλουν το εργοστάσιο τιμμέντου στο ανατολικό κομμάτι της πόλης, καθώς και 5 δείγματα πετρωμάτων (4 από την περιοχή του Αγ. Ταξιάρχη και 1 από την χαλυβουργία κοντά στο Βελεστίνο). Η δειγματοληψία εδάφους αποφασίστηκε να απέχει μεταξύ τους 500 m. Στη δειγματοληψία τα δείγματα συλλέγονται βάσει κάνναβου, οι διαστάσεις του οποίου καθορίζονται ανάλογα με τους στόχους της έρευνας, καθώς επίσης και από τις διαστάσεις του δειγματοληπτικού στόχου. Από την περιοχή μελέτης, στο πιο ανατολικό μέρος όπου υπάρχουν δείγματα γύρω από την ΑΓΕΤ Ηρακλής, έγινε προσπάθεια να ακολουθηθεί ένας κάνναβος αλλά όπου ήταν εφικτός, ενώ στα αστικά έγινε η συλλογή με κάνναβο (το ένα σημείο με το άλλο έχει 500m απόσταση περίπου). Στο Δυτικό σημείο, στην χαλυβουργία κοντά στο Βελεστίνο δεν κατέστη δυνατή η χρήση του κάνναβου, εκτός από ορισμένα σημεία, διότι οι θέσεις δειγματοληψίας έκλειναν κυκλικά.

Σε κάθε θέση γινόταν η λήψη του δείγματος με τρίγωνο και συλλεγόταν υλικό από κάθε κορυφή του τριγώνου, το οποίο είχε διαστάσεις ενός μέτρου και χαρακτηριστικό τους είναι ανάμειξη του δείγματος. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα σύνθετο δείγμα σε κάθε σημείο, δηλαδή δεν αποτελείται από υλικό μόνο από ένα σημείο, είναι από 3 σημεία.

3.3. Μεθοδολογία προετοιμασίας εργαστηριακών δειγμάτων

Τα δείγματα του φυσικού υλικού σχεδόν πάντα χρειάζονται κάποιο είδος προπαρασκευής ώστε να ετοιμαστούν για χημική ανάλυση (Rose et al., 1979). Σκοπός της προετοιμασίας είναι:

- να τεθεί το δείγμα σε μια μορφή που μπορεί να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί
- να ομογενοποιηθεί
- να γίνει προκαταρκτικός διαχωρισμός των συστατικών στοιχείων σύμφωνα με την εμφάνιση τους στα διάφορα είδη σωματιδίων.

Όλες αυτές οι δραστηριότητες πρέπει να σχεδιαστούν κατάλληλα για να αποφευχθεί η μόλυνση των δειγμάτων και να ελαχιστοποιηθεί ο χρόνος προετοιμασίας, ειδικά αν πρόκειται για μεγάλο αριθμό δειγμάτων. Η σωστή προετοιμασία του δείγματος συμβάλει στο να διατηρηθεί η αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος. Λανθασμένος χειρισμός ή ακατάλληλη προετοιμασία μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα ένα δείγμα να καταστεί ακατάλληλο για το είδος της ανάλυσης που απαιτείται.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στο εργαστήριο μετά τη συλλογή ήταν η εξής: αρχικά, τα εδαφικά δείγματα τοποθετήθηκαν σε ταψάκια αλουμινίου και έπειτα σε θερμοστατικά ελεγχόμενο φούρνο στους 50 βαθμούς Κελσίου ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Σκοπός ήταν να απομακρυνθεί το προσροφημένο νερό ως μη αναγκαίο συστατικό, από το κλαστικό και οργανικό υλικό, καθώς μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στην ακόλουθη επεξεργασία των δειγμάτων. Στη συνέχεια και αφού βγήκαν από το φούρνο ξήρανσης αποσβολώθηκαν. Μετά κοσκινίστηκαν σε κόσκινο των 2mm για να απομακρυνθούν χαλίκια, πέτρες ή άλλα ανεπιθύμητα υλικά και το λεπτόκοκκο υλικό που πάρθηκε χωρίστηκε σε 4 τεταρτημόρια έτσι ώστε να μειωθεί η μάζα του δείγματος χωρίς να χαθεί η αντιπροσωπευτικότητά του. Από αυτά τα 4 τεταρτημόρια πάρθηκαν τα 2 εκατέρωθεν (κάτι που επιτρέπει την καλύτερη δυνατή ομογενοποίηση) και κοσκινίστηκαν σε κόσκινο των 100 μm. Η κοσκίνιση αποσκοπεί στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας ώστε να επιτυγχάνεται η καλύτερη επίδραση του αντιδραστηρίου στο δείγμα. Μέσω αυτής επιτυγχάνεται: (α) απομάκρυνση μεγάλων κομματιών χαλαζία, οργανικών τεμαχίων και άλλων υλικών σχετικά φτωχών σε ιχνο-μέταλλα, και (β) παραγωγή ενός λεπτόκοκκου ομογενούς προϊόντος από το οποίο μπορεί να ληφθούν εύκολα αντιπροσωπευτικά υπό-δείγματα. Ως εκ τούτου, το λεπτόκοκκο κλάσμα που παράγεται, εμφανίζει μεγάλη συγκέντρωση και ο άνθρωπος έρχεται σε επαφή με αυτό και κατά συνέπεια μένει στα χέρια των παιδιών που παίζουν στα πάρκα και εισέρχεται στον οργανισμό τους (μάτια, μύτη, στόμα). Τέλος, τα δείγματα των 100 μm τοποθετήθηκαν σε μικρά σακουλάκια αριθμημένα το καθένα με τον αντίστοιχο κωδικό αριθμό.

Αναφορικά με τη διαδικασία που ακολουθήθηκε στο εργαστήριο για τα πετρώματα, αυτά κονιοποιήθηκαν και ομογενοποιήθηκαν πριν την ανάλυση. Η κονιοποίηση των γεωλογικών δειγμάτων χρειάζεται εν μέρει για να αυξήσει την επιφάνεια του δείγματος. Τα δείγματα πετρώματος συνήθως συντρίβονται σε 6 - 10 cm σε μια μηχανή με σιαγόνα από ατσάλι με μικρό κίνδυνο μόλυνσης από Fe, Mn, Cr. Τα δείγματα πετρωμάτων συνήθως κονιοποιούνται ώστε να περνούν τα 60 - 200 mesh (250 - 74 μm).

Κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας των δειγμάτων για ανάλυση, όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν καθαρίζονταν ανελλιπώς με χρήση πεπιεσμένου αέρα και ακετόνης για την αποφυγή επιμόλυνσης από δείγμα σε δείγμα. Τέλος αποφεύχθηκε η χρήση μεταλλικών σκευών. Κατά τη διάρκεια του κοσκινίσματος απαιτείται σχολαστικός καθαρισμός των κοσκίνων μετά από κάθε δείγμα ώστε να αποφευχθεί η επιμόλυνση από ανάμειξη υλικού μεταξύ των δειγμάτων και τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πλαστικά για την αποφυγή επιμόλυνσης μετάλλων.

3.4 - Πλήρης διαλυτοποίηση (ισχυρή όξινη προσβολή) και χημική ανάλυση

Αυτή η χημική ανάλυση εφαρμόζει πλήρη διαλυτοποίηση του δείγματος εδάφους με μείγμα 4 ισχυρών οξέων (HF, HNO₃, HCl, HClO₄) για τον προσδιορισμό χημικών στοιχείων (κύριων και ιχνοστοιχείων). Η διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την οξείδωση της οργανικής ύλης με χρήση νιτρικού οξέος και ακολούθως θέρμανση με υδροφθορικό οξύ ή μίγμα νιτρικού, υπερχλωρικού και υδροφθορικού οξέος. Επιτυγχάνεται έτσι η προσβολή του πυριτικού πλέγματος των ορυκτών και η απελευθέρωση όλων των συστατικών τους στο διάλυμα. Στη μέθοδο αυτή, έλαβαν χώρα ζυγίσεις με ηλεκτρονικό ζυγό. Το βάρος των εδαφικών δειγμάτων, καθώς και των πετρωμάτων κυμαινόνταν μεταξύ 0,4 έως 0,6 g, ενώ στα πιστοποιημένα δείγματα αναφοράς (CRM), το βάρος τους ήταν ~0,2 g. Έπειτα γινόταν η προσθήκη 5 ml HNO₃ στα δείγματα (και στο τυφλό δείγμα). Στη συνέχεια προστέθηκε 1 ml HClO₄ και 5 ml HF και στο επόμενο στάδιο πραγματοποιήθηκε ξανά η προσθήκη 5 ml HF, 0.5 ml HClO₄ και 1 ml HNO₃ και ακολούθησε εξάτμιση σχεδόν μέχρι ξηρού. Και τέλος, έγινε η τελική προσθήκη 10 ml 2N HNO₃ και τα δείγματα παρέμειναν στη θερμαντική πλάκα για μία νύχτα. Την επόμενη μέρα, τα δείγματα πρέπει να μεταφερθούν σε φυγοκεντρικούς σωλήνες. Ο τελικός όγκος κάθε δείγματος πρέπει να είναι 50 ml (η αναλυτική διαδικασία αναφέρεται λεπτομερώς στο Παράρτημα). Σημειώνεται ότι η διαλυτοποίηση αυτή γίνεται σε χωνευτήρια από Teflon και ποτέ σε γυάλινα σκεύη τα οποία προσβάλλονται από το HF. Όταν οι στόχοι της ανάλυσης περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό πτητικών χημικών στοιχείων, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται κλειστά δοχεία ώστε να αποφεύγεται η διαφυγή τους από το δείγμα. Επιλέχθηκε αυτή η διαλυτοποίηση γιατί θεωρείται ότι διαλύει σχεδόν όλα τα στοιχεία ακόμα και στα πυριτικά ορυκτά. Επομένως με την πλήρη διάλυση θα υπήρχε μια πιο ρεαλιστική εικόνα για την συνολική συγκέντρωση των στοιχείων στο έδαφος, ανεξάρτητα από την πηγή προέλευσης τους, φυσικής ή ανθρωπογενούς. Η διαδικασία διεξήχθη στα εργαστήρια της Χημείας Περιβάλλοντος του τμήματος Χημείας (ΕΚΠΑ).

3.5 - Επιλογή κατάλληλης μεθόδου

Η επιλογή καταλληλότερης τεχνικής ανάλυσης βασίζεται σε κριτήρια τα οποία είναι κοινά όταν ο στόχος είναι ο προσδιορισμός συγκεντρώσεων στοιχείων και ανόργανων ενώσεων σε ομογενή δείγματα.

Συμπερασματικά, οι φασματοσκοπικές αναλυτικές τεχνικές χρησιμοποιούνται ευρέως από την σύγχρονη γεωχημεία για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σε πλήθος υλικών. Η επιλογή της μεθόδου ανάλυσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως τον τύπο του δείγματος, τα χημικά στοιχεία ενδιαφέροντος, την απαιτούμενη αναλυτική ακρίβεια, την διαθέσιμη ποσότητα δείγματος, τους χρονικούς και οικονομικούς περιορισμούς. Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν οι δύο αυτές τεχνικές (ICP-AES και ICP-MS), διότι τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα τους είναι η δυνατότητα σύγχρονης ανάλυσης πολλών στοιχείων, το μεγάλο εύρος προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων (10^5 για την ICP-AES και $10^5 - 10^8$ για την ICP-MS) και οι περιορισμένες παρεμποδίσεις. Η τεχνική ICP-AES, με πολύ καλά όρια ανίχνευσης, αποτελεί την καλύτερη επιλογή για την ανάλυση μεγάλου αριθμού δειγμάτων, ενώ η τεχνική ICP-MS είναι συμφέρουσα όταν ο αριθμός δειγμάτων είναι μεγάλος και οι απαιτήσεις για μεγάλη ευαισθησία υψηλές. Ως εκ τούτου, επιλέχθηκε η τεχνική ICP-AES για την μέτρηση της συγκέντρωσης των κύριων στοιχείων, ενώ η τεχνική ICP-MS για την μέτρηση της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων μέσω των δύο αυτών τεχνικών (ICP-AES και ICP-MS) πραγματοποιήθηκε στο Czech University of Life Sciences Prague, Department of Environmental Geosciences.

3.5.1 - Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος ως πηγή διέγερσης (ICP-AES)

Η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (Atomic Emission spectroscopy - AES) στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του αναλυτή και μέτρησης της ακτινοβολίας που εκπέμπουν κατά την επιστροφή τους στην αρχική κατάσταση. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον για την ανάλυση διαλυμάτων. Το αναλυτικό εύρος της ICP-AES καλύπτει περίπου 60 χημικά στοιχεία συμπεριλαμβανομένων και ορισμένων μη μετάλλων όπως το θείο και ορισμένα αλογόνα. Η μέτρηση της συγκέντρωσης των στοιχείων σε αυτή την τεχνική γίνεται με χρήση καμπύλων βαθμονόμησης οι οποίες είναι γραμμικές για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών ατομοποίησης ακόμη και τα ανθεκτικότερα χημικά στοιχεία (Sn, U, B, P, Zr) ατομοποιούνται. Ως αποτέλεσμα τα όρια ανίχνευσης αυτών αλλά και των περισσότερων στοιχείων είναι της τάξης $< 1 \mu\text{g L}^{-1}$. Στα μειονεκτήματα της τεχνικής καταλογίζονται τα συχνά προβλήματα

φασματικών παρεμποδίσεων που προκύπτουν λόγω της αφθονίας φασματικών γραμμών που παράγονται από το υπέρθερμο πλάσμα (Αργυράκη, 2016).

3.5.2 - Φασματομετρία μαζών με επαγωγή ιονιζόμενου πλάσματος (ICP-MS)

Η τεχνική της φασματομετρίας μαζών με επαγωγή ιονιζόμενου πλάσματος (ICP-MS) είναι μια πολυστοιχειακή αναλυτική τεχνική (περίπου 75 χημικά στοιχεία/ μέταλλα και αμέταλλα) και χρησιμοποιεί πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας για την παραγωγή θετικά φορτισμένων ιόντων ή ιοντικών θραυσμάτων μορίων τα οποία στη συνέχεια διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται μέσω της καταγραφής της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο μάζας φορτίου (m/z) σε ένα φασματογράφο μάζας. Δηλαδή οι κορυφές του φάσματος που προκύπτει επιτρέπουν την ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα, ενώ η ένταση του σήματος χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση.

Στην τεχνική αυτή γίνεται συνεχής καταγραφή της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί στο λόγο m/z για κάθε στοιχείο. Οι κορυφές του φάσματος που προκύπτει επιτρέπουν την ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα, ενώ η ένταση του σήματος χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση. Είναι επίσης δυνατή η ημι-ποσοτική ανάλυση του δείγματος η οποία μπορεί να εφαρμοσθεί για τον ταχύ έλεγχο αγνώστων δειγμάτων. Η ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων βασίζεται στη εσωτερική ή εξωτερική βαθμονόμηση με χρήση αναλυτικών standards. Η μέθοδος της εσωτερικής βαθμονόμησης χρησιμοποιείται συνήθως για τη διόρθωση των συστηματικών σφαλμάτων του οργάνου, η εξωτερική βαθμονόμηση βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος αναλυόμενων standards γνωστής συγκέντρωσης, τα οποία καλύπτουν το εύρος συγκεντρώσεων των προς ανάλυση δειγμάτων. Τα όρια ανίχνευσης κρίνονται ως χαμηλά, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, έχει αμελητέες παρεμποδίσεις (λίγες φασματικές), το κόστος της είναι πολύ υψηλό και παρέχει πληροφορίες για τα ισοτοπικά είδη των στοιχείων του δείγματος (Αργυράκη, 2016).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. Ποιοτικός έλεγχος

Ο ποιοτικός έλεγχος των αναλυτικών αποτελεσμάτων είναι πρωταρχικής σημασίας για κάθε γεωχημική έρευνα. Συνεπώς, πάντοτε μετά την παραλαβή των αποτελεσμάτων από το Χημικό εργαστήριο γίνεται εξονυχιστικός έλεγχος για την πιστοποίηση της ποιότητά τους. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ο σωστός σχεδιασμός δειγματοληψίας υπαίθρου, συντήρησης των δειγμάτων και προετοιμασίας τους στο εργαστήριο, πάντα σε συνάρτηση με τους στόχους της έρευνας, αποτελούν προαπαιτούμενα για την εξαγωγή έγκυρων και χρήσιμων αποτελεσμάτων σε κάθε χημική ανάλυση.

Ο ποιοτικός έλεγχος είναι ουσιαστικά η ποσοτικοποίηση των σφαλμάτων που μπορεί να επηρεάσουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Για τον σκοπό του ελέγχου της ποιότητας συμπεριλήφθηκαν τα τυφλά αντιδραστήρια, τα διπλά δείγματα και τα πιστοποιημένα δείγματα αναφοράς. Πρέπει να ειπωθεί ότι τα τυφλά αντιδραστήρια συμπεριλήφθηκαν σε όλες τις παρτίδες ως μέρος της διαδικασίας του ελέγχου της ποιότητας.

4.1.1. Επαναληψιμότητα

Ο προσδιορισμός της επαναληψιμότητας, που συνιστά τον τρόπο ποσοτικοποίησης των τυχαίων σφαλμάτων της μέτρησης, βασίστηκε σε εξισορροπημένη ανάλυση της μεταβλητότητας των τιμών με την διενέργεια αναλύσεων στα διπλά δείγματα και εκφράζεται συνήθως με την τυπική απόκλιση s μια σειράς επαναλαμβανόμενων μετρήσεων, δηλαδή πρακτικά αποτελεί ένδειξη του μεγέθους της διασποράς μεταξύ μιας σειράς μετρήσεων. Το θέμα του κόστους της δειγματοληψίας της προετοιμασίας και της ανάλυσης των γεωχημικών δειγμάτων λειτουργεί ως περιοριστικός παράγοντας στον αριθμό των επαναλήψεων της μέτρησης, έτσι ο υπολογισμός της επαναληψιμότητας γίνεται συνήθως βάσει ενός ποσοστού διπλών αναλύσεων (συνήθως 10%) επί του συνόλου των αναλύσεων της γεωχημικής διασκόπησης. Η επαναληψιμότητα, στην περίπτωση διπλών μετρήσεων, υπολογίζεται με βάση τη μέση τιμή και την απόλυτη διαφορά μεταξύ των ζευγών μετρήσεων. Το συγκριτικό ποσοστό διαφοράς μεταξύ των αναλυτικών διπλών δειγμάτων

πρέπει να έχει απόδοση 20% ή και λιγότερο. Τα διπλά δείγματα δίνουν μια πρώτη εικόνα της ετερογένειας του εδάφους σε μικρή κλίμακα ως προς τα περιεχόμενα στοιχεία.

Η παρούσα έρευνα εστίασε στα ακόλουθα στοιχεία: Pb, Zn, Cu, As, Al, Ca, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni και Sb. Η επαναληψιμότητα προσδιορίστηκε με βάση τα 4 διπλά δείγματα, ένα από κάθε περιοχή. Εξετάζοντας τους παρακάτω πίνακες 4-1 & 4-2 επαναληψιμότητας, διαπιστώνεται ότι :

- Για τα δείγματα V22a και V22b, εκτός του Zn και πολύ λιγότερου του Cd με ποσοστά 17% και 12% αντίστοιχα, τα υπόλοιπα στοιχεία εμφανίζουν πολύ καλές επαναληψιμότητες καθώς τα ποσοστά τους κινούνται κάτω του 10%. Αυτό σημαίνει ότι τα τυχαία σφάλματα επηρεάζουν ελάχιστα τις μετρήσεις.
- Για τα δείγματα V31a και V31b, τα στοιχεία Sb και Cd παρουσιάζουν φτωχή επαναληψιμότητα (ειδικά το Cd) καθώς εμφανίζουν ποσοστά που ξεπερνούν το 20%, γεγονός που καταδεικνύει ότι τυχαία σφάλματα επηρεάζουν εν μέρει την μέτρηση των συγκεντρώσεών τους. Ωστόσο, τα στοιχεία Zn, Cu, As, Al, Ca, Cr, Fe, Mn, Ni εμφανίζουν ποσοστό μικρότερο του 10% που σημαίνει ότι έχουν καλή επαναληψιμότητα και τα τυχαία σφάλματα επηρεάζουν ελάχιστα τις μετρήσεις.
- Για τα δείγματα V03a και V03b, τα στοιχεία Zn, Cu, As, Cr, Fe, Ni και Sb παρουσιάζουν πολύ καλή επαναληψιμότητα, καθώς τα ποσοστά τους κινούνται κάτω του 8%, γεγονός που σημαίνει ότι επηρεάζει ελάχιστα τις μετρήσεις. Αντίθετα, τα στοιχεία Al, Ca, Cd, Mn παρουσιάζουν σχετικά καλή επαναληψιμότητα καθώς τα ποσοστά τους κυμαίνονται από 12 έως 17%, ενώ το ποσοστό του Pb ξεπερνάει κατά πολύ το 20%, δηλαδή εμφανίζει αρκετά κακή επαναληψιμότητα.
- Για τα δείγματα V44a και V44b, τα στοιχεία Al, Ca, Cr, Fe και Ni παρουσιάζουν πάρα πολύ καλή επαναληψιμότητα, καθώς τα ποσοστά τους κυμαίνονται από 0,6% έως 3%. Επιπλέον, τα στοιχεία Zn και Mn παρουσιάζουν σχετικά καλή επαναληψιμότητα καθώς τα ποσοστά τους βρίσκονται στο εύρος 14-16%. Τέλος, τα υπόλοιπα στοιχεία (Pb, Cu, As, Cd, και Sb) ξεπερνούν το 20%, ειδικά το As και το Cd, γεγονός που σημαίνει ότι παρουσιάζουν αρκετά φτωχή επαναληψιμότητα. Αυτό σημαίνει ότι τα τυχαία σφάλματα επηρεάζουν σημαντικά τις μετρήσεις.

Πίνακας 4-1: Επαναληψιμότητα των διπλών δειγμάτων για κάθε στοιχείο, σε ppm

| Sample | Pb mg/kg | Precision | Zn mg/kg | Precision | Cu mg/kg | Precision | As mg/kg | Precision | Al mg/kg | Precision | Ca mg/kg | Precision |
|--------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| V22a | 629,65 | 7,86 | 1082,02 | -17,42 | 113,35 | 8,55 | 25,53 | 1,87 | 38189,05 | -0,5 | 104983,76 | 0,5 |
| V22b | 583,78 | | 1310,28 | | 104,42 | | 25,06 | | 38397,20 | | 104459,82 | |
| V31a | 37,31 | -11,70 | 140,07 | 6,85 | 46,42 | -3,89 | 128,47 | -1,59 | 45555,17 | -5,35 | 84706,90 | -8,15 |
| V31b | 42,26 | | 131,10 | | 48,30 | | 130,55 | | 48129,10 | | 92225,34 | |
| V03a | 30,18 | -32,85 | 545,27 | -2,41 | 24,36 | -3,44 | 18,57 | -3,01 | 69903,7 | 16,59 | 34192,04 | 12,69 |
| V03b | 44,94 | | 558,74 | | 25,23 | | 19,15 | | 59955,27 | | 30342,22 | |
| V44a | 21,87 | 31,14 | 92,04 | -14,36 | 27,79 | -26,79 | 24,16 | 49,59 | 62889,60 | 1,03 | 40424,93 | 0,63 |
| V44b | 16,68 | | 107,47 | | 37,96 | | 16,15 | | 62246,86 | | 40173,32 | |

| Sample | Cd mg/kg | Precision | Cr mg/kg | Precision | Fe mg/kg | Precision | Mn mg/kg | Precision | Ni mg/kg | Precision | Sb mg/kg | Precision |
|--------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| V22a | 1,06 | 12,48 | 185,30 | -1,93 | 38552,2 | -0,6 | 835,03 | 4,25 | 68,49 | 2,28 | 10,9 | 3,49 |
| V22b | 0,94 | | 188,94 | | 38771,4 | | 800,98 | | 66,96 | | 10,6 | |
| V31a | 0,35 | -46,49 | 148,32 | 7,65 | 28046,8 | -6,80 | 873,58 | 9,00 | 90,80 | -2,43 | 5,36 | -22,28 |
| V31b | 0,66 | | 137,78 | | 30094,6 | | 801,48 | | 93,06 | | 6,9 | |
| V03a | 0,36 | -15,18 | 286,43 | 1,80 | 34053,5 | 7,36 | 747,20 | -12,03 | 73,22 | -1,73 | 0,9 | 4,13 |
| V03b | 0,42 | | 281,37 | | 31717,6 | | 849,36 | | 74,51 | | 0,9 | |
| V44a | 0,54 | 74,57 | 237,24 | -1,54 | 36826,5 | 1,75 | 923,89 | -16,15 | 116,11 | -2,71 | 1,25 | 37,71 |
| V44b | 0,31 | | 240,96 | | 36194,6 | | 1101,79 | | 119,34 | | 0,9 | |

4.1.2. Ακρίβεια

Η απόλυτη ακρίβεια αποτελεί μέτρο ποσοτικοποίησης των συστηματικών σφαλμάτων της ανάλυσης και έχει μεγάλη σημασία για ορισμένους στόχους έρευνας της γεωχημείας. Τα συστηματικά αναλυτικά σφάλματα υπολογίζονται με ανάλυση πιστοποιημένων δειγμάτων αναφοράς (Certified Reference Materials ή CRMs) γνωστής συγκέντρωσης αναλυτή, συγχρόνως με την ανάλυση των υπό εξέταση δειγμάτων. Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων της ανάλυσης των δειγμάτων και η πιθανή παρουσία συστηματικών σφαλμάτων προσδιορίστηκε από την σύγκριση της μετρούμενης συγκέντρωσης με την αποδεκτή τιμή στα δείγματα αναφοράς. Τα ποσοστά ανάκτησης (μετρημένο το συνολικό περιεχόμενο σε σύγκριση με τις πιστοποιημένες τιμές) πρέπει να κυμαίνονται από 80% μέχρι 120%, για να θεωρείτε αποδεκτό.

Τα χαρακτηριστικά των πιστοποιημένων δειγμάτων συνοψίζονται στα εξής :

- Είναι διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες
- Είναι σταθερά και οι μεταβολές του περιβάλλοντος δεν επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις του αναλυτή
- Είναι ομοιογενή

- Χαρακτηρίζονται από μια συγκεκριμένη «αποδεκτή τιμή» συγκέντρωσης του αναλυτή η οποία έχει προκύψει από επαναλαμβανόμενες αναλύσεις του δείγματος από διαφορετικά εργαστήρια και μεθόδους.

Όπως έχει αναφερθεί, χρησιμοποιήθηκαν τα εξής πιστοποιημένα δείγματα αναφοράς : το PACS 3, το 2711a και το 2709a. Το PACS 3 χρησιμοποιήθηκε 2 φορές, όπως και το 2709a, ενώ το 2711a μία φορά. Σύμφωνα με τους παρακάτω πίνακες 4-3 με 4-6 ποσοστού ανάκτησης, διαπιστώνονται τα εξής:

- Όσον αφορά τα πιστοποιημένα δείγματα αναφοράς PACS 3, οι διαφορές μεταξύ μετρούμενων και αποδεκτών τιμών για τα χημικά στοιχεία Pb, Zn, Cu, Cd, Cr, Fe, Ni κυμαίνονται μεταξύ 80 - 120%, το οποίο είναι το εύρος του ποσοστού ανάκτησης που θεωρείται αποδεκτό. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι οι μετρούμενες τιμές των μετάλλων αυτών δεν εμφανίζουν σημαντικά σφάλματα. Αντίθετα, για τα υπόλοιπα στοιχεία (As, Al, Ca, Mn, και Sb) παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης βρίσκεται εκτός του ορίου που έχει υιοθετηθεί, με σημαντική διαφορά να παρατηρείται στο As και στο Ca όπως φαίνεται και στους πίνακες. Επομένως, για τις τιμές των στοιχείων αυτών που δεν βρίσκονται στο επιλεγμένο εύρος, γίνεται σαφές ότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις εμφανίζουν συστηματικά σφάλματα και πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την αποτίμηση των αποτελεσμάτων.
- Για το πιστοποιημένο δείγμα αναφοράς 2709a, παρατηρείται ότι για τα στοιχεία Zn, Cu, Al, Cr, Mn και Fe οι διαφορές μεταξύ μετρούμενων και αποδεκτών τιμών κυμαίνονται μεταξύ 80 -120% και για τις 2 φορές που χρησιμοποιήθηκε αυτό το CRM, γεγονός που σημαίνει ότι θεωρούνται αποδεκτές. Οπότε οι μετρούμενες συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων δεν εμφανίζουν σφάλματα . Αντίθετα οι διαφορές μεταξύ μετρούμενων και αποδεκτών τιμών για τα στοιχεία Pb, As, Ca, Cd, Ni και Sb εμφανίζουν συστηματικά σφάλματα, καθώς το ποσοστό ανάκτηση τους δεν συμπίπτει με το προτεινόμενο εύρος (μεγάλη απόκλιση παρατηρείται στην 2^η τιμή του Pb, στην 1^η του As και την 2^η του Cd).
- Όσον αφορά το πιστοποιημένο δείγμα αναφοράς 2711a, παρατηρείται ότι τα στοιχεία Cu, Cd και Sb παρουσιάζουν ποσοστά ανάκτησης τα οποία δεν κρίνονται αποδεκτά. Ειδικότερα στην περίπτωση των Cd και Sb, παρατηρείται μεγάλη απόκλιση από το προτεινόμενο εύρος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι μετρούμενες τιμές των Cu, Cd και Sb να

εμφανίζουν συστηματικά σφάλματα. Ωστόσο, τα στοιχεία Pb, Zn, Cr, Fe, Ni, Mn, Ca, Al και As εμφανίζουν ποσοστό που κυμαίνεται εντός του εύρους 80 - 120%, με αποτέλεσμα να καθίστανται σαφές οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών δεν παρουσιάζουν συστηματικά σφάλματα.

Πίνακες 4-2 με 4-5: Αποτελέσματα ακρίβειας των πιστοποιημένων δειγμάτων αναφοράς για κάθε χημικό στοιχείο σε ppm

| CRMs | Pb (mg/kg) | Pb certified total | Pb recovery | Zn (mg/kg) | Zn certified total | Zn recovery | Cu (mg/kg) | Cu certified total | Cu recovery |
|-----------|------------|--------------------|-------------|-------------|--------------------|-------------|------------|--------------------|-------------|
| PACS3 (1) | 159,937169 | 188 | 85 | 457,8968254 | 379 | 121 | 303,521825 | 327 | 93 |
| PACS3 (2) | 189,846743 | 188 | 101 | 401,5086207 | 379 | 106 | 303,783525 | 327 | 93 |
| 2709a (1) | 9,48672323 | 17,3 | 55 | 116,1966559 | 103 | 113 | 30,6713252 | 33,9 | 90 |
| 2709a (2) | 40,0132125 | 17,3 | 231 | 114,0739833 | 103 | 111 | 27,1925527 | 33,9 | 80 |
| 2711α | 1534,51377 | 1400 | 110 | 372,1320164 | 414 | 90 | 98,4742632 | 140 | 70 |

| CRMs | As (mg/kg) | As certified total | As recovery | Al mg/kg | Al certified total | Al recovery | Ca mg/kg | Ca certified total | Ca recovery |
|-----------|------------|--------------------|-------------|-------------|--------------------|-------------|------------|--------------------|-------------|
| PACS3 (1) | 14 | 30,3 | 46 | 50750,49603 | 65800 | 77 | 26799,1071 | 19000 | 141 |
| PACS3 (2) | 20 | 30,3 | 65 | 62838,36207 | 65800 | 95 | 18834,5626 | 19000 | 99 |
| 2709a (1) | 6 | 10,5 | 60 | 60352,88246 | 73700 | 82 | 23517,0285 | 19100 | 123 |
| 2709a (2) | 9 | 10,5 | 88 | 59952,47428 | 73700 | 81 | 19762,9103 | 19100 | 103 |
| 2711α | 98 | 107 | 91 | 56982,77523 | 67200 | 85 | 24392,9816 | 24200 | 101 |

| CRMs | Cd mg/kg | Cd certified total | Cd recovery | Cr mg/kg | Cr certified total | Cr recovery | Fe mg/kg | Fe certified total | Fe recovery |
|-----------|------------|--------------------|-------------|-------------|--------------------|-------------|------------|--------------------|-------------|
| PACS3 (1) | 1,76720398 | 2,23 | 79 | 108,3149148 | 91,6 | 118 | 34220,7341 | 41100 | 83 |
| PACS3 (2) | 2,45171218 | 2,23 | 110 | 108,5366663 | 91,6 | 118 | 39770,2347 | 41100 | 97 |
| 2709a (1) | 0,31842054 | 0,371 | 86 | 124,4715182 | 130 | 96 | 28513,726 | 33600 | 85 |
| 2709a (2) | 0,51260235 | 0,371 | 138 | 129,9519591 | 130 | 100 | 28340,1519 | 33600 | 84 |
| 2711α | 30,0756139 | 54,1 | 56 | 46,8378324 | 52,3 | 90 | 25838,9545 | 28200 | 92 |

| CRMs | Mn mg/kg | Mn certified total | Mn recovery | Ni mg/kg | Ni certified total | Ni recovery | Sb mg/kg | Sb certified total | Sb recovery |
|-----------|------------|--------------------|-------------|-------------|--------------------|-------------|------------|--------------------|-------------|
| PACS3 (1) | 534,399802 | 425 | 126 | 41,20037755 | 39,9 | 103 | 14,0464361 | 14,6 | 96 |
| PACS3 (2) | 406,561303 | 425 | 96 | 33,8534344 | 39,9 | 85 | 18,8835484 | 14,6 | 129 |
| 2709a (1) | 619,490891 | 529 | 117 | 72,70338751 | 85 | 86 | 1,45485217 | 1,55 | 94 |
| 2709a (2) | 497,268496 | 529 | 94 | 57,97860443 | 85 | 68 | 1,93612267 | 1,55 | 125 |
| 2711α | 663,27391 | 675 | 98 | 21,64603138 | 21,7 | 100 | 16,1203173 | 23,8 | 68 |

4.2. Παρουσίαση αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων σε πετρώματα

Πίνακας 4-6: Συγκεντρωτικοί πίνακες χημικών αναλύσεων στα πετρώματα (σε mg/kg), όπου bdl= below detection limit, δηλαδή η τιμή ήταν μικρή και κάτω του ορίου του οργάνου και για αυτό δεν ανιχνεύτηκε

| Sample | Pb mg/kg | Zn mg/kg | Cu mg/kg | As mg/kg | Al mg/kg | Ca mg/kg |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| RV45 | 26,32 | 79,53 | bdl | bdl | 97296,1 | 17784,1 |
| Αγ. Ταξιάρχης As | 6,50 | 87,30 | 34,82 | 2398,21 | 44036,6 | 26328,6 |
| Αγ. Ταξιάρχης-όχρα | 19,48 | 84,71 | 47,18 | 2649,83 | 41001,8 | 26016,0 |
| Αγ.Ταξιάρχης-χαλ-σχιστ-ασβ | 9,26 | 68,26 | 17,84 | 39,56 | 42131,8 | 103296,9 |
| Αγ.Ταξιάρχης - σχιστόλιθος | 12,14 | 113,32 | 48,43 | 149,93 | 91225,5 | 12099,3 |

| Sample | Cd mg/kg | Cr mg/kg | Fe mg/kg | Mn mg/kg | Ni mg/kg | Sb mg/kg |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| RV45 | bdl | 57,25 | 9369,2 | 542,58 | 7,14 | 0,7 |
| Αγ. Ταξιάρχης As | 0,16 | 296,96 | 28689,0 | 821,74 | 139,50 | 3,3 |
| Αγ. Ταξιάρχης-όχρα | bdl | 233,69 | 27717,2 | 705,07 | 149,51 | 2,4 |
| Αγ.Ταξιάρχης-χαλ-σχιστ-ασβ | bdl | 170,70 | 20959,2 | 872,89 | 40,51 | 4,2 |
| Αγ.Ταξιάρχης - σχιστόλιθος | bdl | 476,42 | 50581,9 | 417,77 | 134,61 | 6,7 |

Διαπιστώνεται ότι στην περιοχή του Αγίου Ταξιάρχη, τα πετρώματα εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις σε As και Sb. Πιο συγκεκριμένα, τα πετρώματα με την ονομασία: Αγ. Ταξιάρχης As και Αγ. Ταξιάρχης-όχρα είναι εμπλουτισμένα σε As, ενώ τα πετρώματα με την ονομασία: Αγ. Ταξιάρχης-χαλ-σχιστ-ασβ και Αγ. Ταξιάρχης-σχιστόλιθος εμφανίζουν μεγάλες συγκεντρώσεις σε Sb. Αυτές οι ανεβασμένες τιμές οφείλονται πιθανότατα στην μεταλλοφορία της περιοχής.

4.3. Περιγραφικά στατιστικά για όλα τα δείγματα και ανά περιοχή

Τα αποτελέσματα των μεταβλητών για κάθε περιοχή υποβλήθηκαν σε στατιστική επεξεργασία μέσω του προγράμματος MINITAB. Τα περιγραφικά στατιστικά όπως προσδιορίστηκαν για όλα τα δείγματα (N=41), δίνονται στους παρακάτω πίνακες :

Πίνακας 4-7: Περιγραφικά στατιστικά των δειγμάτων ανά μεταβλητή και ανά περιοχή μελέτης

| Variable | Category | Mean | SE Mean | StDev | Minimum | Q1 | Median | Q3 | Maximum |
|-----------------|---------------------------|-------|---------|-------|---------|-------|--------|--------|---------|
| Pb mg/kg | αστικά δείγματα | 116,3 | 42,4 | 158,8 | 18,6 | 43,9 | 59,1 | 103,2 | 606,7 |
| | δείγματα από ΑΓΕΤ | 79,2 | 29,8 | 98,8 | 22,4 | 29,8 | 59,8 | 73,0 | 371,4 |
| | δυτικό περιθώριο πόλης | 30,77 | 2,79 | 8,38 | 15,76 | 22,79 | 34,44 | 37,42 | 38,54 |
| | χαλυβουργία στο Βελεστίνο | 231,4 | 91,4 | 242,0 | 19,3 | 43,2 | 83,8 | 417,4 | 661,7 |
| Zn mg/kg | αστικά δείγματα | 271,4 | 75,0 | 280,8 | 91,6 | 123,9 | 179,1 | 278,7 | 1196,2 |
| | δείγματα από ΑΓΕΤ | 181,3 | 28,8 | 95,7 | 71,5 | 109,2 | 143,7 | 260,2 | 372,3 |
| | δυτικό περιθώριο πόλης | 193,4 | 45,7 | 137,1 | 101,9 | 130,9 | 151,9 | 184,8 | 552,0 |
| | χαλυβουργία στο Βελεστίνο | 716,0 | 236,0 | 623,0 | 100,0 | 155,0 | 444,0 | 1293 | 1651 |
| Cu mg/kg | αστικά δείγματα | 88,8 | 15,7 | 58,9 | 29,5 | 40,5 | 63,3 | 129,2 | 205,9 |
| | δείγματα από ΑΓΕΤ | 43,08 | 6,22 | 20,64 | 19,24 | 23,97 | 42,92 | 47,99 | 87,92 |
| | δυτικό περιθώριο πόλης | 38,23 | 7,96 | 23,87 | 15,2 | 23,51 | 30,21 | 52,38 | 89,41 |
| | χαλυβουργία στο Βελεστίνο | 49,5 | 10,0 | 26,5 | 17,8 | 27,1 | 46,4 | 80,0 | 87,7 |
| As mg/kg | αστικά δείγματα | 17,2 | 2,21 | 8,28 | 7,12 | 11,36 | 14,6 | 23,25 | 36,92 |
| | δείγματα από ΑΓΕΤ | 454,0 | 157,0 | 521,0 | 28,0 | 130,0 | 226,0 | 673,0 | 1853 |
| | δυτικό περιθώριο πόλης | 21,06 | 3,38 | 10,13 | 10,11 | 10,96 | 18,86 | 29,94 | 37,33 |
| | χαλυβουργία στο Βελεστίνο | 16,0 | 4,05 | 10,71 | 8,03 | 9,10 | 11,89 | 20,15 | 38,62 |
| Cr mg/kg | αστικά δείγματα | 216,5 | 16,9 | 63,1 | 158,2 | 172,3 | 196,1 | 235,6 | 386,4 |
| | δείγματα από ΑΓΕΤ | 169,7 | 25,3 | 83,8 | 90,7 | 133,7 | 143,1 | 181,4 | 401,2 |
| | δυτικό περιθώριο πόλης | 216,0 | 27,0 | 80,9 | 121,8 | 154,4 | 172,2 | 279,1 | 356,0 |
| | χαλυβουργία στο Βελεστίνο | 253,8 | 36,1 | 95,6 | 91,3 | 191,5 | 263,2 | 331,0 | 387,6 |
| Fe mg/kg | αστικά δείγματα | 33572 | 1195 | 4471 | 26466 | 30674 | 32778 | 35866 | 44454 |
| | δείγματα από ΑΓΕΤ | 28605 | 2070 | 6867 | 22580 | 24191 | 27776 | 31307 | 46662 |
| | δυτικό περιθώριο πόλης | 34282 | 4198 | 12595 | 22068 | 25494 | 27989 | 44677 | 57584 |
| | χαλυβουργία στο Βελεστίνο | 33613 | 3980 | 10529 | 11257 | 30225 | 3611 | 40225 | 41602 |
| Ni mg/kg | αστικά δείγματα | 78,76 | 6,98 | 26,13 | 57,0 | 62,9 | 73,54 | 79,05 | 156,26 |
| | δείγματα από ΑΓΕΤ | 92,40 | 10,4 | 34,7 | 51,6 | 74,3 | 86,2 | 91,9 | 165,40 |
| | δυτικό περιθώριο πόλης | 82,37 | 8,92 | 26,77 | 58,58 | 60,84 | 70,64 | 108,28 | 130,27 |
| | χαλυβουργία στο Βελεστίνο | 100,2 | 16,0 | 42,4 | 37,8 | 63,2 | 109,8 | 117,7 | 169,20 |
| Sb mg/kg | αστικά δείγματα | 6,07 | 1,31 | 4,92 | 1,28 | 3,08 | 3,87 | 8,21 | 18,60 |
| | δείγματα από ΑΓΕΤ | 11,54 | 2,16 | 7,15 | 5,04 | 6,12 | 10,41 | 13,31 | 30,71 |
| | δυτικό περιθώριο πόλης | 2,681 | 0,572 | 1,715 | 0,903 | 1,32 | 1,491 | 4,171 | 5,381 |
| | χαλυβουργία στο Βελεστίνο | 2,338 | 0,646 | 1,71 | 1,076 | 1,141 | 1,628 | 3,318 | 5,788 |

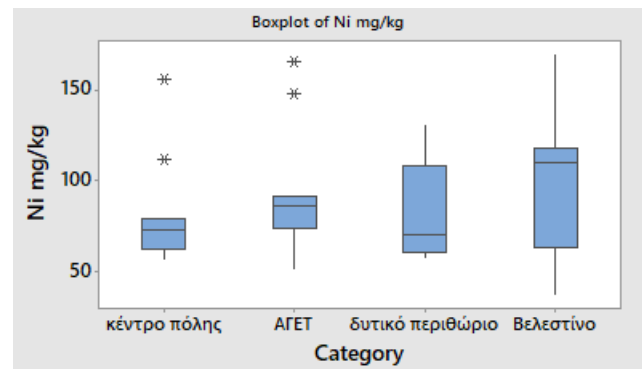
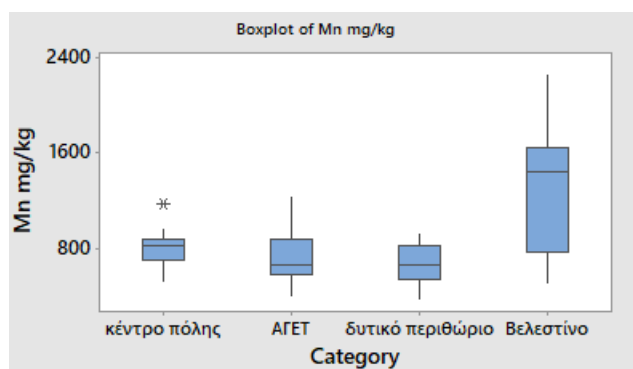
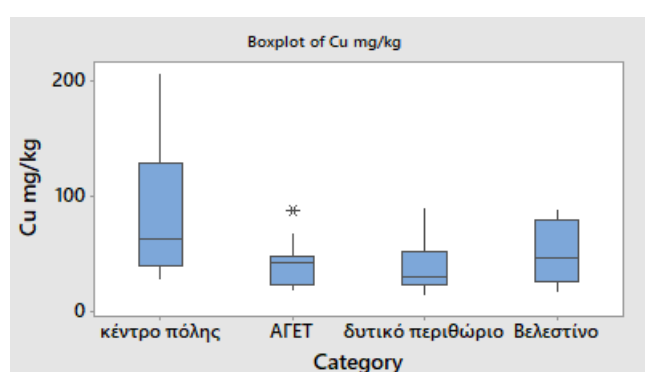
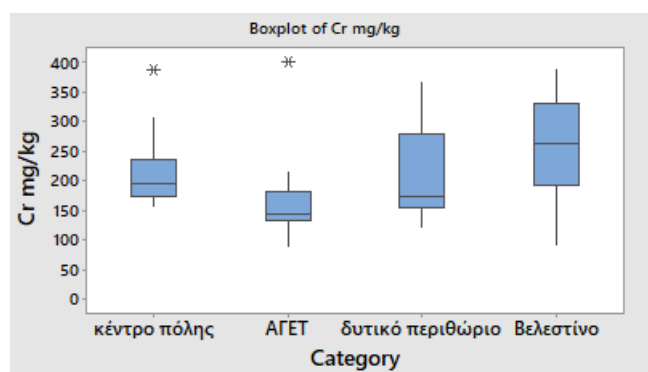
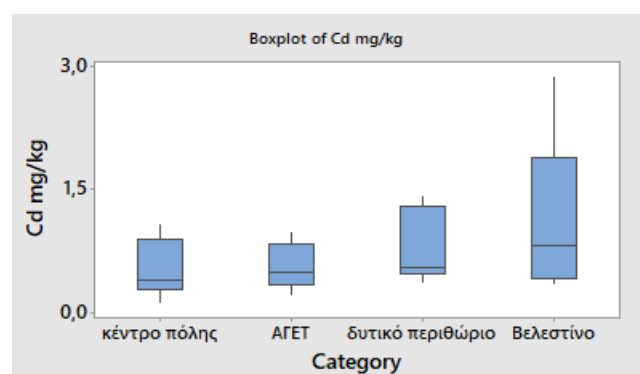
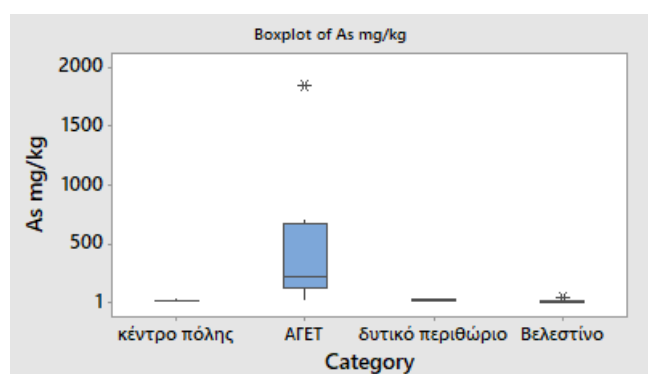
| Variable | Category | Mean | SE Mean | StDev | Minimum | Q1 | Median | Q3 | Maximum |
|-----------------|---------------------------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|
| Al mg/kg | αστικά δείγματα | 52111 | 2279 | 8528 | 32930 | 48592 | 53155 | 58358 | 63168 |
| | δείγματα από ΑΓΕΤ | 40566 | 3281 | 10883 | 27429 | 32199 | 39257 | 46842 | 64940 |
| | δυτικό περιθώριο πόλης | 51952 | 3123 | 9369 | 38535 | 43866 | 50200 | 60440 | 64929 |
| | χαλυβουργία στο Βελεστίνο | 51837 | 5319 | 14074 | 25393 | 43790 | 54367 | 62568 | 68284 |
| Mn mg/kg | αστικά δείγματα | 814,2 | 41,9 | 156,7 | 537,1 | 714,4 | 830,4 | 880,7 | 1171,3 |
| | δείγματα από ΑΓΕΤ | 736,3 | 67,9 | 225,2 | 419,4 | 585,1 | 667,5 | 876,3 | 1225,6 |
| | δυτικό περιθώριο πόλης | 675,5 | 56,4 | 169,1 | 390,7 | 543,6 | 673,9 | 834,0 | 916,0 |
| | χαλυβουργία στο Βελεστίνο | 1309 | 221 | 585 | 516 | 778 | 1442 | 1649 | 2247 |
| Ca mg/kg | αστικά δείγματα | 67441 | 6827 | 25544 | 42616 | 52459 | 57277 | 81779 | 131571 |
| | δείγματα από ΑΓΕΤ | 120965 | 16015 | 53117 | 39472 | 88466 | 112475 | 176616 | 204289 |
| | δυτικό περιθώριο πόλης | 86933 | 12816 | 38449 | 32267 | 53999 | 84855 | 121427 | 139681 |
| | χαλυβουργία στο Βελεστίνο | 77017 | 26020 | 68842 | 24367 | 26812 | 57728 | 83742 | 223102 |
| Cd mg/kg | αστικά δείγματα | 0,5662 | 0,0926 | 0,3339 | 0,1346 | 0,2851 | 0,4031 | 0,8983 | 1,0769 |
| | δείγματα από ΑΓΕΤ | 0,5454 | 0,0733 | 0,2431 | 0,2252 | 0,3548 | 0,5041 | 0,8380 | 0,9718 |
| | δυτικό περιθώριο πόλης | 0,782 | 0,142 | 0,425 | 0,390 | 0,473 | 0,5530 | 1,3050 | 1,4170 |
| | χαλυβουργία στο Βελεστίνο | 1,239 | 0,342 | 0,905 | 0,357 | 0,425 | 0,8310 | 1,8870 | 2,8620 |

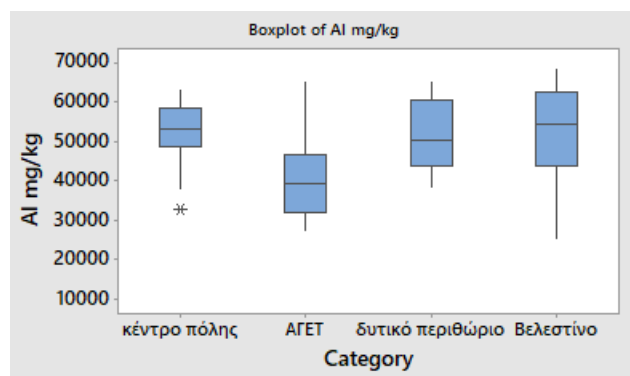
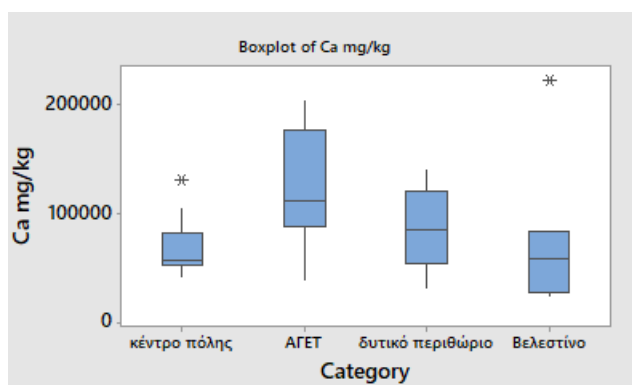
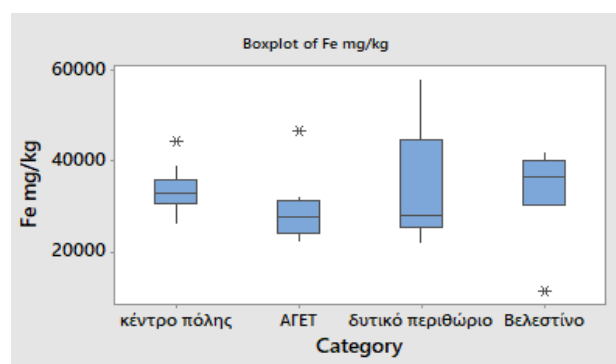
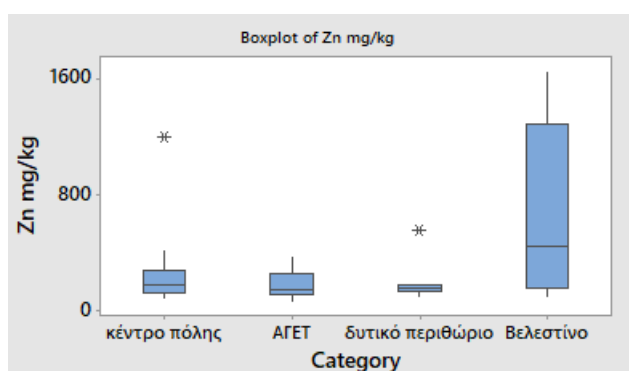
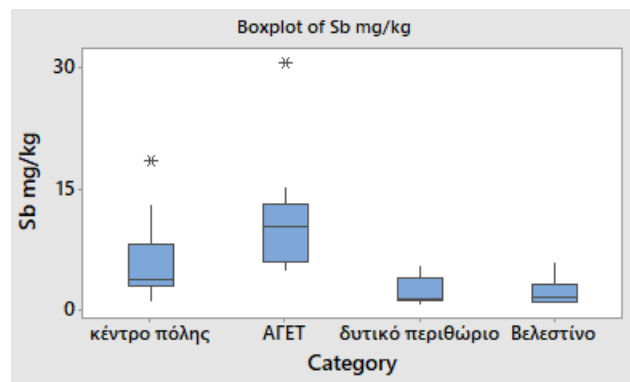
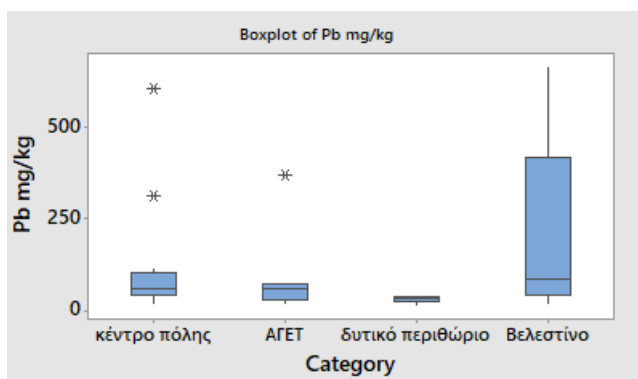
4.4. Σχολιασμός των αποτελεσμάτων

Ιδιαίτερη βάση σε αυτήν την έρευνα θα δοθεί στα μέταλλα και μεταλλοειδή με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον: As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, Al, Fe και Zn. Τα συνολικά αποτελέσματα καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος του περιεχομένου των μετάλλων και η ουσιαστική διακύμανση στη γεωχημική σύσταση είναι εμφανής μεταξύ των περιοχών μελέτης. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε η κατασκευή θηκογραμμάτων (Box plot), τόσο για τις ολικές συγκεντρώσεις στο στερεό, όσο και τις τιμές του συντελεστή εμπλουτισμού. Τα θηκογράμματα αποτελούν γραφιστικό τρόπο παρουσίασης πέντε περιληπτικών στατιστικών παραμέτρων της κατανομής ομαδοποιημένων δεδομένων, με το συνδυασμό των οποίων είναι δυνατή η άντληση περισσότερων πληροφοριών από αυτή που περιγράφεται χωριστά από τις πέντε αυτές στατιστικές παραμέτρους: (i) η ελάχιστη τιμή, (ii) το πρώτο τεταρτημόριο (ή 25ο εκατοστημόριο), (iii) η διάμεση τιμή (ή το 50ο εκατοστημόριο), (iv) το τρίτο τεταρτημόριο (ή 75ο εκατοστημόριο) και (v) η μέγιστη τιμή (Γεωργιακώδης κ.ά. 1999).

4.4.1. Διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων ανά περιοχή

Για να γίνει εμφανής η διακύμανση των τιμών και να μπορέσουν να βγουν συμπεράσματα δημιουργήθηκαν στο πρόγραμμα MINITAB θηκογράμματα συγκεντρώσεων για κάθε χημικό στοιχείο ξεχωριστά και για τις τέσσερις περιοχές μελέτης. Τα θηκογράμματα αυτά έγιναν στο πλαίσιο της ερμηνείας των αποτελεσμάτων και η απεικόνισή τους εμφανίζεται παρακάτω:





Θηκογράμματα 4-1 με 4-12: Βοχplot για κάθε χημικό στοιχείο ξεχωριστά στις τέσσερις (4) περιοχές μελέτης

Σχολιασμός:

Οι συγκεντρώσεις των Pb και Zn στα εδάφη γύρω από τη χαλυβουργία κοντά στο Βελεστίνο (medians 83,8 και 444 mg/kg, αντίστοιχα) ήταν υψηλότερες από ότι στις άλλες περιοχές. Οι τιμές των στοιχείων Cd, Cr, Ni, Al και Mn βρέθηκαν και αυτές υψηλές στο Βελεστίνο (medians 0.83, 263, 110, 54367 και 1442 mg/kg, αντίστοιχα) σε σύγκριση με τις άλλες περιοχές. Τα εδαφικά δείγματα

από το κέντρο του Βόλου παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης Cu σε σχέση με τα άλλα σημεία ενδιαφέροντος (median 63.3 mg/kg, μέγιστη τιμή 206 mg/kg). Ένα άλλο στοιχείο που στα αστικά δείγματα εμφανίζει την υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης είναι ο Fe (median 32778 mg/kg) με ένα εύρος τιμών από 26466 - 44454 mg/kg. Επιπλέον, τα δείγματα εδάφους γύρω από το εργοστάσιο ΑΓΕΤ εμφανίζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις As (median 226 mg/kg), Sb (median 10.4 mg/kg) σε σύγκριση με τις άλλες περιοχές. Η αύξηση αυτή των τιμών μοιάζει να συνδέεται με τις υψηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών που καθορίζονται στα πετρώματα από την κοντινή μεταλλοφόρα ζώνη στην περιοχή του Αγ. Ταξιάρχη. Αξίζει να τονισθεί ότι στην ΑΓΕΤ παρατηρείται η πιο χαμηλή τιμή Al σε σύγκριση με τις άλλες περιοχές (medians 39257 mg/kg) και αυτό μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη σχιστολίθου - ασβεστολίθου.

4.4.2. Υπολογισμός του συντελεστή εμπλουτισμού (Enrichment Factor - EF) για τα εδαφικά δείγματα

Ο υπολογισμός του συντελεστή εμπλουτισμού (EF) πραγματοποιήθηκε διαχωρίζοντας την συγκέντρωση ενός μετάλλου της επιλογής μας από τη συγκέντρωση ενός στοιχείου αναφοράς και έπειτα διαχωρίζοντας το αποτέλεσμα από μια σταθερά που σχετίζεται με συγκεντρώσεις του υποβάθρου και συνήθως χρησιμοποιείται προκειμένου να ποσοτικοποιηθεί ο εμπλουτισμός στα δείγματα για τα διάφορα στοιχεία όταν ερευνάται η ανθρωπογενής μόλυνση στα εδάφη. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο δείγμα και στο υπόβαθρο κανονικοποιούνται στις συγκεντρώσεις των διαλυτών λιθόφιλων στοιχείων όπως για παράδειγμα Al, Fe, Ti και Zr, τα οποία θεωρούνται ως μη ανθρωπογενή στοιχεία. Περιβαλλοντικές έρευνες έχουν χρησιμοποιήσει τη σύσταση του ανώτερου τμήματος του ηπειρωτικού φλοιού ως τιμές του υπόβαθρου για τον υπολογισμό του συντελεστή εμπλουτισμού. Ωστόσο, η χρήση τέτοιων τιμών μπορεί να οδηγήσει σε υποτίμηση ή υπερεκτίμηση των φυσικών γεογενών συνεισφορών επειδή οι μέσες τιμές του παγκόσμιου φλοιού δεν είναι απαραίτητως αντιπροσωπευτικές του τοπικού λιθολογικού υποβάθρου (Abraham and Parker, 2008; Reimann and de Caritat, 2005). Για να ξεπεραστεί αυτό το θέμα, έχει προταθεί ο υπολογισμός των στοιχείων του συντελεστή εμπλουτισμού σε σχέση με ένα γεωχημικό υπόβαθρο το οποίο είναι αντιπροσωπευτικό για την συγκεκριμένη περιοχή (e.g. Rosca et al., 2018). Πρέπει να σημειωθεί ότι ο όρος «γεωχημικό επίπεδο αναφοράς» αναφέρεται στην επικρατέστερη διακύμανση στην συγκέντρωση ενός στοιχείου στο επιφανειακό περιβάλλον.

Λαμβάνεται υπόψη η γεωχημική διακύμανση στη βασική γεωλογία, στις διαφορετικές γεωλογικές ενότητες και στην επιρροή των διεργασιών σχηματισμού του εδάφους, αλλά επιπλέον περιλαμβάνει παράγοντες όπως η επιρροή της μεταλλοφορίας και διασκορπισμένων ανθρωπογενών επιδράσεων (Salminen and Gregorauskiene, 2000). Δεδομένου της ποικιλίας στη τοπική λιθολογία, αυτή η προσέγγιση έχει προσαρμοστεί στην παρούσα μελέτη και το μοτίβο των δυνητικά τοξικών στοιχείων έχει εξεταστεί ως συντελεστής εμπλουτισμού όσον αφορά τις τιμές της συγκέντρωσης της διαμέσου των μετάλλων από τα εκτεταμένα εδαφικά δεδομένα (n=173) (Skordas and Kelepertzis, 2005) από την περιοχή δίπλα στην Αγιά (80 km βόρεια του Βόλου), χρησιμοποιώντας το Al ως φυσικό κανονικοποιητή. Αυτή η περιοχή χαρακτηρίζεται από παρόμοιους γεωλογικούς σχηματισμούς με αυτούς που βρίσκονται στην περιοχή μελέτης του Βόλου, αλλά δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη βιομηχανική δραστηριότητα και ως αποτέλεσμα, εκτιμάται ως η καλύτερη εκτίμηση του τοπικού εδαφικού επιπέδου αναφοράς. Ο συντελεστής εμπλουτισμού για τα εδάφη υπολογίστηκε σύμφωνα με την ακόλουθο τύπο :

$$EF = [C n(\text{sample}) / C Al(\text{sample})] / [C n(\text{local baseline}) / C Al(\text{local baseline})]$$

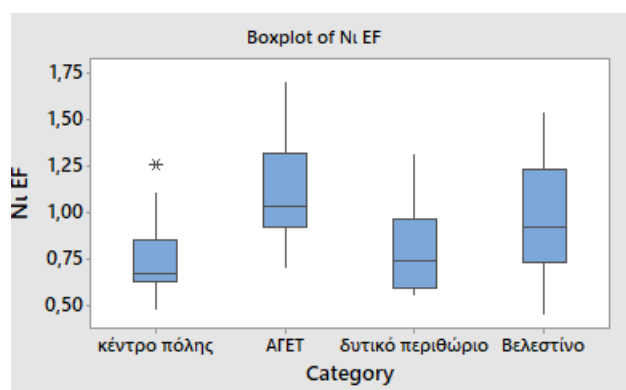
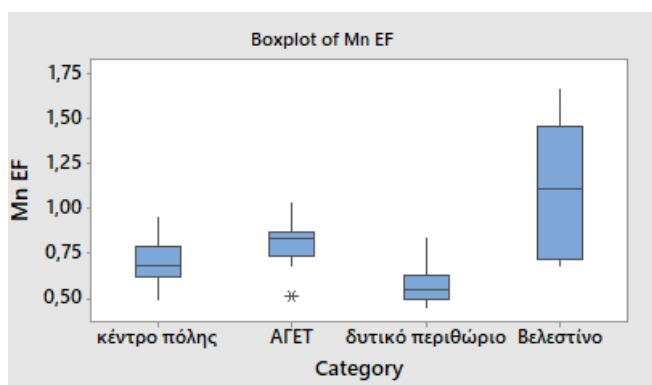
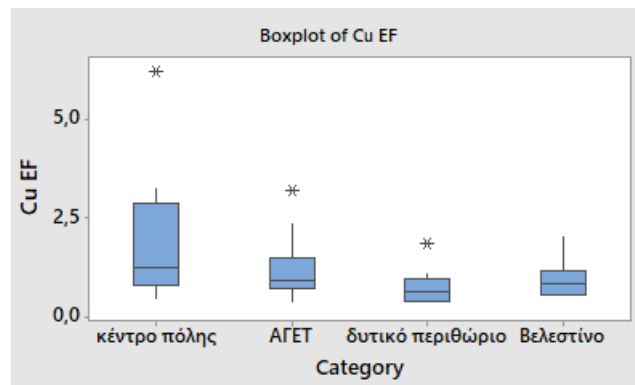
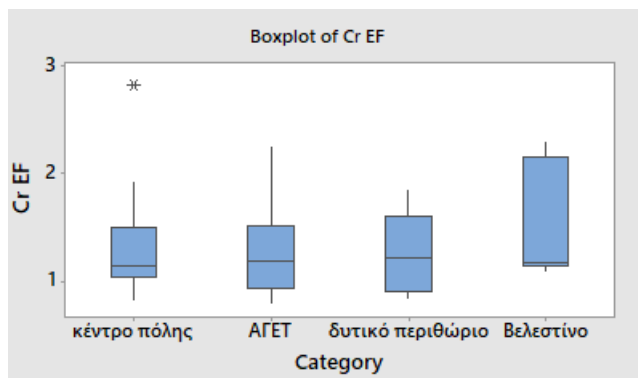
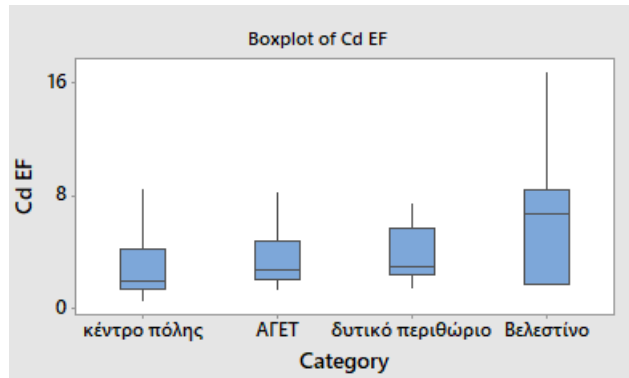
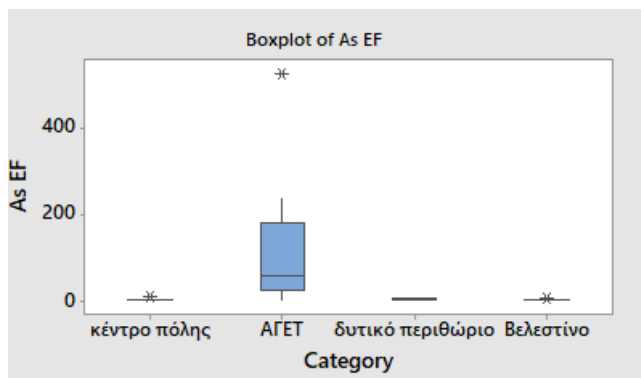
όπου C n(sample) είναι η συγκέντρωση των μετάλλων του εδάφους που μελετώνται, C Al(sample) είναι η συγκέντρωση του στοιχείου αναφοράς του εδάφους (Al), C n(local baseline) είναι η διάμεσος των μετάλλων του εδάφους στην περιοχή της Αγιάς και C Al(local baseline) είναι η τιμή της διαμέσου του στοιχείου αναφοράς (Al) στα εδάφη της Αγιάς.

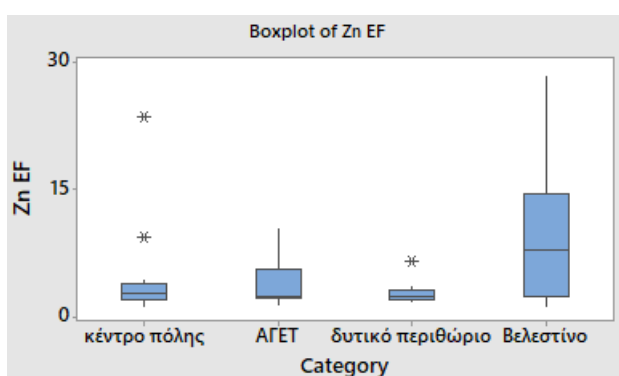
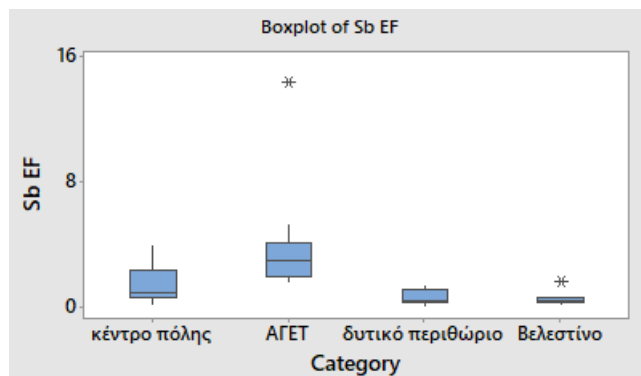
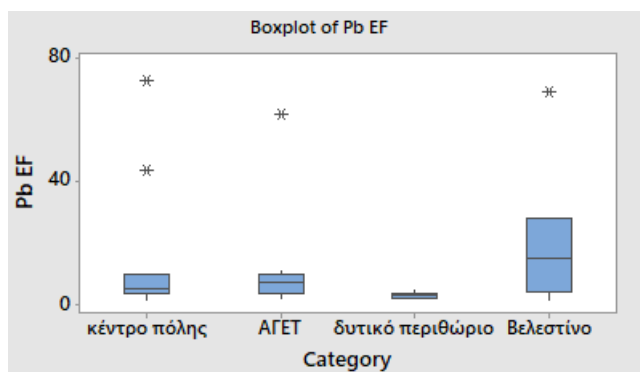
Για να αξιολογηθούν τα επίπεδα της ανθρωπογενής μόλυνσης, υπολογίζεται ο συντελεστής εμπλουτισμού (EF) ενάντια στο τοπικό επίπεδο αναφοράς. Σύμφωνα με τον Sutherland (2000) ένα σύστημα με πέντε κατηγορίες υιοθετήθηκε:

- i. Αν ο EF είναι περίπου 2, τότε υποδεικνύει ελάχιστο εμπλουτισμό
- ii. Αν ο $EF = 2 - 5$, τότε είναι μέτριος εμπλουτισμός
- iii. Αν ο $EF = 5 - 20$, τότε χαρακτηρίζεται ως σημαντικός εμπλουτισμός
- iv. Αν ο $EF = 20 - 40$, τότε επισημαίνεται ως πολύ υψηλός εμπλουτισμός
- v. Αν ο $EF > 40$, τότε δείχνει υπερβολικό εμπλουτισμό.

Πραγματοποιήθηκαν, λοιπόν, θηκογράμματα EF για εννιά (9) μέταλλα στα εδαφικά δείγματα από τα πιθανά σημεία μόλυνσης που σχετίζονται με τις αντίστοιχες τιμές της διαμέσου από τα

εκτεταμένα εδαφικά δεδομένα από την γειτονική περιοχή της Αγιάς (Skordas & Kelepertsis, 2005) και χρησιμοποιήθηκε το A1 ως κανονικοποιητής και τα οποία είναι τα εξής :





Θηκογράμματα 4-13 με 4-21: Βoxplot Συντελεστή εμπλουτισμού (EF) για κάθε στοιχείο ξεχωριστά στις περιοχές μελέτης

Σχολιασμός:

Οι υπολογισμένες τιμές συντελεστή εμπλουτισμού (EF) έδειξαν σημαντικές διακυμάνσεις και αποκαλύφθηκε ότι τα εδαφικά δείγματα γύρω από τη χαλυβουργία του Βελεστίνο είναι σημαντικά εμπλουτισμένα σε Pb (median EF ~15), Zn (median EF ~8) και Cd (median EF ~7). Προηγούμενες έρευνες έδειξαν τις επιρροές της χαλυβουργίας στη γεωχημική σύσταση των περιβαλλόντων εδαφών σε ότι αφορά αυτά τα μέταλλα (Al-Khashman and Shawabkeh, 2009; Bi et al., 2018; Dietrich et al., 2019; Liu et al., 2017;). Αντίθετα, η τιμή του Cu (median EF~1) είναι αρκετά κάτω από 2, οπότε σημαίνει ότι τα εδάφη δεν είναι καθόλου εμπλουτισμένα σε Cu και ότι προέρχεται από φυσικές πηγές. Τα εδάφη μέσα στη βιομηχανική περιοχή του Βόλου χαρακτηρίζονται από χαμηλούς συντελεστές εμπλουτισμού όσον αφορά τα περισσότερα μέταλλα (π.χ. η διάμεσος του συντελεστή εμπλουτισμού του Cu είναι ~1), με την εξαίρεση του μέτριου εμπλουτισμού του Cd (median EF ~3) και τον ελάχιστο εμπλουτισμό σε Pb και Zn (median EF ~2). Το αρσενικό ήταν επίσης ήπια εμπλουτισμένο στα εδάφη στην βιομηχανική περιοχή. Επιπρόσθετα, σημαντικό εμπλουτισμό σε Pb (median EF ~7) και μέτριο εμπλουτισμό σε Cd και Sb

Άγγελος Φούσκας
ΕΚΠΑ 2020

(median EF ~3) παρατηρήθηκε στα εδάφη που συλλέχθηκαν στην περιοχή γύρω από την ΑΓΕΤ. Είναι γνωστό ότι οι μονάδες παραγωγής τσιμέντου αντιπροσωπεύουν πηγές εκπομπής μόλυνσης για Cd και Pb (Al-Khashman and Shawabkeh, 2006; Isikli et al., 2006; Schuhmacher et al., 2004), αλλά οι συγκεντρώσεις που έχουν προσδιορισθεί δεν είναι ιδιαίτερα υψηλές (median Cd 0.50 mg/kg και median Pb 59.8 mg/kg) και συμπεριλαμβάνονται στο εύρος του περιεχομένου που έχει αναφερθεί για τα περιβαλλοντικά εδάφη από διπλανές περιοχές στην κεντρική Ελλάδα (Kelepertzis, 2014; Skordas et al., 2013). Παρόλο τον υπερβολικό εμπλουτισμό σε As (median EF ~ 57), ο εμπλουτισμός σε As αποδίδεται στην χημεία του κοιτάσματος και/ή στην τοπική μεταλλοφορία της περιοχής μελέτης. Ο EF για τον Cu βρέθηκε εκ νέου χαμηλός (median ~1). Τέλος, παρατηρήθηκε ένας μέτριος εμπλουτισμός στα αστικά εδάφη όσον αφορά το Pb και το Zn (median EF= 5 και ~3 αντίστοιχα), ενώ για το Cu η τιμή είναι περίπου 2, όποτε πρόκειται για ελάχιστο εμπλουτισμό. Η τιμή του Sb για τα αστικά εδάφη ήταν 1, οπότε δεν παρουσιάστηκε κάποιος εμπλουτισμός σε Sb στο κέντρο της πόλης. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι διάμεσοι των συντελεστών εμπλουτισμού (EFs) για τα στοιχεία Cr, Mn και Ni ήταν κάτω από 2 σε όλα τα εδάφη των περιοχών μελέτης, υποδεικνύοντας ότι οι φυσικές πηγές ελέγχουν τα επίπεδα των συγκεντρώσεών τους. Προηγούμενες εκτεταμένες έρευνες έχουν υπογραμμίσει τον φυσικό εμπλουτισμό των εδαφών που προέρχεται από τους σερμπεντινωμένους οφιολίθους, ένα τυπικό γεωχημικό γνώρισμα σε περιοχές όπου υπάρχει εμφάνιση οφιολίθων στην Ελλάδα (παραδείγματα δίνονται από Vardaki και Kelepertzis, 1999, Kelepertzis et al., 2013).

4.4.3. Σύγκριση των τωρινών αποτελεσμάτων με άλλες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί στην ευρύτερη περιοχή του Βόλου :

i. Δημοσίευση των Αντωνιάδη et al (2019) για το Βόλο

Τα επιλεγμένα εδάφη ήταν καλλιεργημένοι χώροι στην κοντινή περιοχή γύρω από τη βιομηχανική περιοχή του Βόλου. Η περιοχή κυμαίνεται μεταξύ της χαλυβουργίας και του χωριού του Αγ. Γεωργίου και θεωρείται ως η πιο πιθανή πηγή εμπλουτισμού ιχνοστοιχείων. Ο λόγος που επιλέχθηκε αυτή η περιοχή ήταν λόγω της ιδιαίτερα έντονης αγροτικής δραστηριότητας που πραγματοποιείται. Πρέπει να τονιστεί ότι ο εμπλουτισμός που βρέθηκαν στα στοιχεία προέρχεται πιθανά από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και συγκεκριμένα από τη διπλανή χαλυβουργία, εκτός από το Ni, το οποίο είναι γνωστό ότι

είναι αυξημένο πρωτογενώς στην περιοχή. Από την συγκεκριμένη έρευνα, θα αναφερθούν τα παρακάτω στοιχεία :

Πίνακας 4-8 : Η μέση τιμή, η διάμεσος, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή των ιχνοστοιχείων στην περιοχή του Βόλου (με πράσινο χρώμα είναι η μέση τιμή και η διάμεσος των στοιχείων από την χαλοβουργία στο Βελεστίνο, οι τιμές σε mg/kg)

| Trace Elements | Minimum | Maximum | Mean (mg/kg) | Mean (mg/kg) | Median (mg/kg) | Median (mg/kg) |
|----------------|---------|---------|--------------|--------------|----------------|----------------|
| Al | 20,722 | 66,152 | 39,23 | 51837 | 38,464 | 54367 |
| As | 42,0 | 216,18 | 100,33 | 16,0 | 84,12 | 11,89 |
| Fe | 18,52 | 54,299 | 31,488 | 33613 | 31,243 | 3611 |
| Cr | 133,24 | 1169,12 | 438,29 | 253,8 | 425,03 | 263,2 |
| Cu | 20,16 | 59,69 | 39,78 | 49,5 | 39,73 | 46,4 |
| Ni | 100,67 | 1159,38 | 327,46 | 100,2 | 309,42 | 109,8 |
| Mn | 483,74 | 1309,34 | 762,02 | 1309 | 734,10 | 1442 |
| Sb | 10,75 | 30,55 | 18,47 | 2,338 | 18,54 | 1,628 |
| Zn | 52,23 | 89,3 | 69,23 | 716,0 | 67,41 | 444,0 |
| Cd | 0,14 | 0,69 | 0,34 | 1,239 | 0,29 | 0,8310 |
| Pb | 0,27 | 7,33 | 2,45 | 231,4 | 2,12 | 83,8 |

Συμπεραίνεται ότι οι τιμές στις 2 έρευνες έχουν σημαντική απόκλιση στα περισσότερα στοιχεία. Διαπιστώνεται ότι το Mn, Cr και το Ni έχουν τις μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης της περιοχής (median 734.1, 425.03 και 309.42 mg/kg αντίστοιχα), ενώ στα εδάφη στο Βελεστίνο οι υψηλότερες τιμές διαμέσου βρέθηκαν για τα στοιχεία: Al, Fe και Mn (median 54367, 3611 και 1442 mg/kg αντίστοιχα). Έπειτα ακολουθεί η συγκέντρωση των As, Zn, Cu, Al και Fe (median 84.12, 67.41, 39.73, 38.47 και 31.2 mg/kg αντίστοιχα). Και τέλος, τα χημικά στοιχεία Sb, Pb και Cd εμφανίζουν τις εξής συγκεντρώσεις: median 18.54, 2.12 και 0.29 mg/kg αντίστοιχα. Η υψηλότερη συγκέντρωση που παρατηρείται είναι η συγκέντρωση του Mn, με τιμή 1309,34 mg/kg, ενώ η χαμηλότερη είναι του Cd, που είναι 0,14 mg/kg. Αναφορικά με τον συντελεστή εμπλουτισμού (EF), μεταξύ των στοιχείων που μελετήθηκαν στην συγκεκριμένη έρευνα, ένα στοιχείο έδειξε έντονο εμπλουτισμό με EF >10 : i) Sb με 14,81. Άλλα 2 χημικά στοιχεία εμφάνισαν σημαντικό εμπλουτισμό με EF >5 : As με 7,89 και Ni με 6,91. Ωστόσο, από τα δύο τελευταία στοιχεία, το As παρουσιάζει έντονο εμπλουτισμό σε 3 δείγματα και το Ni σε 1 δείγμα. Με βάση τον συντελεστή εμπλουτισμού, η σειρά των ιχνοστοιχείων της περιοχής μελέτης είναι : Sb > As > Ni > Cr. Σε αντίθεση λοιπόν, με την πρόσφατη έρευνα του Αντωνιάδη et al (2019) που έδειξε σημαντική μόλυνση στα εδάφη σε As και Sb δίπλα στη χαλοβουργία, αυτά τα στοιχεία δεν βρέθηκαν να είναι

εμπλουτισμένα σε αυτή την έρευνα. Ένας ελάχιστος εμπλουτισμός σε As παρατηρήθηκε (median EF ~3). Για την ακρίβεια, η διάμεσος της συγκέντρωσης του As στην παρούσα μελέτη για τα εδάφη του Βελεσίνου ήταν 11,9 mg/kg, σημαντικά χαμηλότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση από την προηγούμενη έρευνα (84,1 mg/kg). Αντίστοιχο παράδειγμα αποτελεί και το Sb, το οποίο είναι πολύ μικρότερο (1,63 mg/kg) από το αντίστοιχο που είχε βρεθεί (18,54 mg/kg). Τα δείγματα εδάφους στο κέντρο της πόλης παρουσίασαν μέτριο εμπλουτισμό όσον αφορά το Pb (median EF ~5) και το Zn (median EF ~3). Ωστόσο, η διάμεσος της συγκέντρωσης του Pb (83,8 mg/kg) και του Zn (444 mg/kg) στη συγκεκριμένη μελέτη είναι σαφώς μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις (2,12 και 67,41 mg/kg αντίστοιχα). Ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος έχουν αναγνωρισθεί ως τυπικοί δείκτες της μόλυνσης του εδάφους σε αστικές περιοχές (e.g. Argyraki and Kelepertzis, 2014; Shi et al., 2008). Επιπρόσθετα, συγκρίνοντας τις τιμές της συγκέντρωσης των δύο ερευνών του Βόλου, διαπιστώνεται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Cu, Cd που βρέθηκαν στην παρούσα διπλωματική ταυτίζονται περίπου με αυτές της έρευνας του Αντωνιάδη. Ωστόσο στα υπόλοιπα στοιχεία, όπως Mn, Cr, Ni, Al, και Fe υπήρχε μεγάλη απόκλιση μεταξύ των τιμών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το Ni, το οποίο βρέθηκε 109,8 mg/kg, ενώ στην δημοσίευση του Αντωνιάδη 309,42 mg/kg, καθώς και το Cr στο οποίο εμφανίστηκε μεγάλη απόκλιση (στη τωρινή μελέτη βρέθηκε 263,2 mg/kg ενώ στην προηγούμενη ήταν 42,03 mg/kg). Αξίζει να τονισθεί η τεράστια απόκλιση των τιμών στα στοιχεία του Al και του Fe (38,5 και 31,2 mg/kg αντίστοιχα στην έρευνα του Αντωνιάδη ενώ στην συγκεκριμένη μελέτη βρέθηκαν 54367 και 3611 mg/kg αντίστοιχα).

ii. Δημοσίευση από ΙΓΜΕ για την πόλη του Βόλου

Η γεωχημική αυτή έρευνα πραγματοποιήθηκε στην αστική-περιαστική περιοχή της πόλης του Βόλου και έγινε συλλογή δειγμάτων επιφανειακού εδάφους (0-10 cm). Η δειγματοληψία έγινε σε ένα αραιό σχετικά δίκτυο (500 x 500 m) και ο συνολικός αριθμός δειγμάτων επιφανειακού εδάφους ήταν 224 (205 και 19 διπλά), τα οποία ξηράνθηκαν στους 30 και κοσκινίστηκαν με κόσκινο από νάιλον πλέγμα διαμέτρου 2 mm για την αφαίρεση του αδρομερούς υλικού. Στη συνέχεια αναλύθηκαν στο εργαστήριο για μια πληθώρα στοιχείων, αλλά θα ασχοληθούμε με τα εξής : Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb και Zn.

Πίνακας 4-9 : Η μέση τιμή, η διάμεσος, η ελάχιστη τιμή, η μέγιστη τιμή και η τοπική απόκλιση των χημικών στοιχείων της περιοχής του Βόλου για την μελέτη του ΙΓΜΕ (Cd σε ppb, το Ca, Al, Fe σε % και όλα τα υπόλοιπα σε ppm)

| Element | Minimum | Maximum | Mean | Median | StDev (±) |
|---------|---------|---------|------|--------|-----------|
| Al | 0,220 | 4,08 | 1,54 | 1,47 | 0,646 |
| As | 4,70 | 2570 | 77 | 23 | 218 |
| Ca | 0,530 | 25 | 9,37 | 6,92 | 6,68 |
| Cd | 10 | 1940 | 337 | 270 | 244 |
| Cr | 4 | 631 | 79,3 | 71 | 56,3 |
| Cu | 4,70 | 639 | 49,4 | 42,6 | 51 |
| Fe | 0,280 | 16 | 2,69 | 2,60 | 1,28 |
| Mn | 59 | 3560 | 622 | 607 | 319 |
| Ni | 5,10 | 239 | 77,7 | 68,9 | 43,8 |
| Pb | 2,80 | 146 | 38,9 | 29,5 | 26,1 |
| Sb | 0,140 | 17,8 | 2,76 | 1,78 | 2,92 |
| Zn | 27 | 504 | 121 | 99 | 78,1 |

Η παρούσα διπλωματική, όπως και η έρευνα του ΙΓΜΕ, έλαβε χώρα στην αστική-περιαστική περιοχή του Βόλου, απλώς η συγκριμένη μελέτη επικεντρώθηκε σε τέσσερις συγκεκριμένες περιοχές : στη χαλυβουργία στο Βελεστίνο, στη βιομηχανική περιοχή, στο κέντρο της πόλης και στην περιοχή του εργοστασίου ΑΓΕΤ.

- Αρχικά, οι τιμές που παρουσιάζει το Al διαφέρουν σημαντικά από του ΙΓΜΕ. Δηλαδή η διάμεση τιμή του Al σε όλες τις περιοχές είναι μεγαλύτερη και κυμαίνονται λίγο πάνω από 5%, εκτός από τα δείγματα περιμετρικά της ΑΓΕΤ, που εμφανίζει 3,9%. Γενικά η κατανομή του Al είναι 2,5 - 6,3%, με τη μέγιστη τιμή να βρίσκεται στο δυτικό μέρος της περιοχής μελέτης, στο Βελεστίνο. Ενώ οι συγκεντρώσεις του αργιλίου (Al) στην δημοσίευση του ΙΓΜΕ για την περιοχή του Βόλου κυμαίνονται από 0,22 έως 4,08%, με διάμεση τιμή 1,47%. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Al απαντώνται στο ΒΔ και βόρειο κεντρικό τμήμα της περιοχής μελέτης.
- Οι συγκεντρώσεις του Ca και του Fe παρουσιάζουν κάποιες διαφορές. Για παράδειγμα, ναι μεν ο Fe έχει περίπου ίδια διάμεσο με αυτή του ΙΓΜΕ (η μεγαλύτερη εμφανίζεται στο κέντρο της πόλης με 3,3%), αλλά το εύρος τιμών είναι διαφορετικό, καθώς εδώ βρέθηκε 1,1 - 5,7% από όλα τα δείγματα. Η μέγιστη τιμή δεν έχει καμία σχέση (5,7% σε σχέση με την 15,9% που βρέθηκε σε ένα συγκεκριμένο δείγμα στο ανατολικό τμήμα της βιομηχανικής ζώνης). Ενώ για το Ca, η διακύμανση

του βρέθηκε να είναι 2,4 - 22,3% (ενώ στο ΙΓΜΕ βρέθηκε 0,53 έως 25%), με την μέγιστη τιμή να είναι στη χαλυβουργία (22,3%). Ωστόσο, η υψηλότερη διάμεσος βρέθηκε στα ανατολικά, στην ΑΓΕΤ, με την τιμή της να είναι 11,2%. Η πιο κοντινή διάμεσος σε αυτή του ΙΓΜΕ (6,9%) είναι αυτή που βρέθηκε στα αστικά δείγματα καθώς και στη χαλυβουργία (5,7% και 5,8% αντίστοιχα). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του στοιχείου εμφανίζονται στο βόρειο τμήμα της Βιομηχανικής Ζώνης της περιοχής μελέτης.

- Αναφορικά με το As και το Sb, παρατηρείται και σε αυτή την έρευνα ότι υπάρχει εμπλουτισμός αυτών των δύο στοιχείων στο ανατολικό κομμάτι της περιοχής μελέτης. Το As εμφανίζει τη μέγιστη τιμή του στην ΑΓΕΤ (1853 ppm), καθώς και την υψηλότερη τιμή της διαμέσου (226 ppm). Το εύρος που κυμαίνεται το As είναι τεράστιο (9,1 - 1853 ppm), με τις χαμηλότερες τιμές να εντοπίζονται στο δυτικό μέρος. Το ίδιο ισχύει με το Sb, το οποίο στην ΑΓΕΤ εμφανίζει τις μέγιστες συγκεντρώσεις, με τη διάμεσο να είναι 10,4 ppm (εύρος : 1,1- 30,7 ppm). Στην εργασία του ΙΓΜΕ, οι συγκεντρώσεις του As στο επιφανειακό έδαφος κυμαίνονται από 4,70 έως 2.570 ppm, με διάμεση τιμή 23 ppm. Η εικόνα των συγκεντρώσεων του As, παρουσιάζει μία εμφανή χωρικά ανισοκατανομή στα επιφανειακά εδάφη, με αποτέλεσμα στην ανατολική περιοχή να κυριαρχούν οι υψηλότερες τιμές As, οι οποίες κυμαίνονται από 19,9 έως 2.570 ppm, σε σύγκριση με την δυτική με συγκεντρώσεις από 4,70 έως 19,9 ppm. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του Sb κυμαίνονται από 0,14 έως 17,8 ppm, με διάμεση τιμή 1,78 ppm.
- Έπειτα, τα στοιχεία του Pb και του Zn, εμφανίζουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τους στη χαλυβουργία στο Βελεστίνο. Οι τιμές του Pb κυμαίνονται από 18,6 - 661,7 ppm και τη διάμεσο να είναι 83,8 ppm. Αντίστοιχα και με το Zn, που εμφανίζει μια διάμεσο 444 ppm στο Βελεστίνο και η μέγιστη του τιμή είναι 1651 ppm. Οι ελάχιστες τιμές των Pb (18,6 ppm) και Zn (71,5 ppm) βρίσκονται στο κέντρο της πόλης και στην ΑΓΕΤ αντίστοιχα, οι οποίες απέχουν πολύ από αυτές του ΙΓΜΕ που είναι 2,8 ppm και 27 ppm αντίστοιχα. Η διάμεσος που υπολόγισε η προηγούμενη έρευνα για το Pb (29,5 ppm) αντιστοιχίζεται μόνο με την τιμή της διαμέσου που βρέθηκε για το δυτικό περιθώριο της πόλης (34,4 ppm). Ενώ αντίστοιχα για το Zn δεν βρέθηκε κάποια κοντινή τιμή για να συμπίπτει με τη διάμεσο του ΙΓΜΕ (99 ppm). Να

τονισθεί ότι αναφορικά με την μελέτη του ΙΓΜΕ, παρατηρήθηκε ότι το έδαφος στην ανατολική περιοχή εμφανίζει υψηλότερες τιμές Pb σε σχέση με αυτό της δυτικής και ότι στο πλέον δυτικό τμήμα της βιομηχανικής ζώνης, παρατηρείται σχετικά υψηλή συγκέντρωση του Zn.

- Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις του Mn στο επιφανειακό έδαφος κυμαίνονται από 390,7 - 2247 ppm. Οι μεγαλύτερες τιμές παρατηρούνται στο χαλυβουργία στο δυτικό μέρος, με την τιμή της διαμέσου να είναι 1442 ppm. Στην έρευνα του ΙΓΜΕ βρέθηκε μεγαλύτερο εύρος (59 - 3560 ppm) και η διάμεσος υπολογίστηκε στα 607 ppm, η οποία συμπίπτει στο περίπου με τις τιμές της διαμέσου που βρέθηκαν για τα δείγματα περιμετρικά της ΑΓΕΤ και τα δείγματα από το δυτικό περιθώριο (667,5 και 673,9 ppm αντίστοιχα).
- Σχετικά με το Cd, στη χαλυβουργία στο Βελεσίνο παρατηρείται η μεγαλύτερη συγκέντρωση (με διάμεσο 0,83 ppm), ενώ η ελάχιστη τιμή διαμέσου λαμβάνει χώρα στο κέντρο του Βόλου (0,4 ppm). Η διάμεσος του ΙΓΜΕ διαφέρει αρκετά από αυτής της μελέτης (0,27 ppm). Το εύρος της συγκέντρωσης του Cd στο επιφανειακό έδαφος που βρέθηκε στο ΙΓΜΕ κυμαίνεται από 10 έως 1.940 ppb και οι υψηλότερες τιμές εμφανίζονται στη περιοχή δυτικά και νοτιοδυτικά της πόλης του Βόλου και στο πλέον δυτικό τμήμα της Βιομηχανικής περιοχής.
- Στην περιοχή μελέτης, η συγκέντρωση του Cu παρουσιάζει 15,2 - 205 ppm, το οποίο διαφέρει από αυτό του ΙΓΜΕ (4,7 - 639 ppm). Υπάρχει σημαντική διαφορά και στην ελάχιστη και στη μέγιστη τιμή. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζεται στα αστικά δείγματα (με διάμεσο 63,3 ppm), ενώ στην προηγούμενη έρευνα η υψηλότερη συγκέντρωση ήταν στα δυτικά (με διάμεσο 42,6 ppm).
- Τέλος, όσον αφορά το Ni και το Cr, και εδώ διαπιστώνονται αποκλίσεις. Η συγκέντρωση του Ni με την μεγαλύτερη τιμή παρατηρείται στα δείγματα της χαλυβουργίας στο Βελεσίνο με την διάμεσο να είναι 109,8 ppm. Η διάμεσος του ΙΓΜΕ (68,9 ppm) ταυτίζεται με τη διάμεσο που βρέθηκε στο δυτικό περιθώριο πόλης (70,6 ppm). Το εύρος της συγκεκριμένης εργασίας είναι 37,8 - 169,2 ppm, ενώ στο ΙΓΜΕ 5,1 - 239 ppm. Και για το Cr, οι τιμές δεν συμπίπτουν, καθώς το εύρος που δίνεται είναι 4 - 631 ppm, ενώ εδώ βρέθηκε 90,7 - 401,2 ppm. Η διάμεσος με την

μεγαλύτερη τιμή έλαβε χώρα στο Βελεστίνο στο δυτικό μέρος (263,2 ppm), ενώ αυτή του ΙΓΜΕ παρόλο βρέθηκε και αυτή στο δυτικό κομμάτι, ήταν αρκετά μικρότερη (71 ppm). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr εμφανίζονται στο δυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΣΥΝΕΧΙΣΗ ΕΡΕΥΝΑΣ

5.1. Συμπεράσματα

Ανακεφαλαιώνοντας, οι συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων στα εδαφικά δείγματα έχουν δώσει μια εικόνα για τη ρύπανση της περιοχής και την δυνατότητα αναγνώρισης των πηγών προέλευσης. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι η λειτουργία της χαλυβουργίας στην περιοχή κοντά στο Βελεστίνο επηρεάζει σημαντικά τα επίπεδα της συγκέντρωσης των Cd, Pb και Zn στα περιβάλλοντα εδάφη. Από την άλλη πλευρά, η λειτουργία της παραγωγής τοιμέντου δεν επηρεάζει σημαντικά τη γεωχημική σύσταση των τοπικών εδαφών σε ότι αφορά το περιεχόμενο των δυνητικά τοξικών στοιχείων. Ο παρατηρούμενος εμπλουτισμός σε As και Sb γύρω από τη παραγωγή τοιμέντου είναι φυσικής προέλευσης και αποδίδεται στην γεωχημεία των πετρωμάτων από την γειτονική μεταλλοφορία. Όσον αφορά τα αστικά εδάφη, οι αναλύσεις έδειξαν ότι οι τυπικοί δείκτες αστικής ρύπανσης (Pb, Zn) είχαν αυξημένες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τις τυπικές συγκεντρώσεις των εδαφών, αλλά όχι σε σημαντικό βαθμό ώστε να τίθεται θέμα για την υγεία των πολιτών. Στις δυτικές παρυφές της πόλης διαπιστώθηκε ένας ήπιος εμπλουτισμός σε Cd και γενικά οι συγκεντρώσεις των στοιχείων κρίνονται χαμηλές, και ως εκ τούτου δεν μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα υγείας στους πολίτες.

Οι συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που προσδιορίστηκαν μετά από την ολική διαλυτοποίηση των εδαφικών δειγμάτων με HF, HNO₃, HCl και HClO₄ αξιολογήθηκαν και συγκρίθηκαν επίσης με βιβλιογραφικά δεδομένα από άλλες δημοσιεύσεις. Διαπιστώθηκε ότι σε γενικές γραμμές η σύγκριση μεταξύ των εργασιών που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή του Βόλου είχε μερικές αποκλίσεις στις τιμές της συγκέντρωσης. Σε σύγκριση με την πρόσφατη έρευνα των Antoniadis et al. (2019), που έδειξε υπερβολικό εμπλουτισμό σε As σε αγροτικά εδάφη της συγκεκριμένης περιοχής, στην παρούσα μελέτη η συγκέντρωση As που μετρήθηκε ήταν αρκετά χαμηλότερη στη πλειοψηφία των δειγμάτων. Ειδικότερα, η διάμεσος της συγκέντρωσης του As στην παρούσα μελέτη για τα εδάφη του Βελεστίνου ήταν πολύ χαμηλότερη από την αντίστοιχη διάμεσο της πρόσφατης εργασίας, καθώς και η διάμεσος του EF που υπολογίστηκε έδειξε έναν ελάχιστο εμπλουτισμό σε As (median EF ~3).

Κλείνοντας, αξίζει να ειπωθεί ότι, στο σημερινό αστικό περιβάλλον τα εδάφη έχουν διαταραχθεί σημαντικά από τις ανθρώπινες δραστηριότητες και πως τα δυνητικά τοξικά στοιχεία είναι

συσσωρευμένα στη φύση. Οι αυξημένες εκπομπές των στοιχείων αυτών και η εναπόθεσή τους στο πέρασμα του χρόνου μπορεί να προκαλέσει αφύσικο εμπλουτισμό των εδαφών, προκαλώντας έτσι ρύπανση του επιφανειακού περιβάλλοντος. Γι' αυτό το λόγο, η κατανόηση των πηγών προέλευσης των μετάλλων στα επιφανειακά εδάφη, είναι απαραίτητη για την εφαρμογή κατάλληλων στρατηγικών ώστε να μειωθούν οι συγκεντρώσεις αυτών και φυσικά να περιοριστεί η έκθεση του ανθρώπου σε αυτά.

5.2. Προτάσεις συνέχισης της έρευνας

Σύμφωνα και με τα προαναφερθέντα συμπεράσματα καθίσταται σαφές πως η ολοκλήρωση της παρούσας γεωχημικής περιβαλλοντικής έρευνας σηματοδοτεί την αναγκαιότητα για εκτενέστερη έρευνα σε συγκεκριμένα αντικείμενα. Για αυτό το λόγο, συστήνονται μια σειρά από προτάσεις για τη συνέχιση αυτής της γεωχημικής έρευνας με κυρίαρχο στόχο την εκτίμηση της περιβαλλοντικής διαθεσιμότητας των ιχνοστοιχείων. Αναλυτικότερα:

- Τακτικός επανέλεγχος των αστικών εδαφών ανά περιοδικά χρονικά διαστήματα (5 ή 10 έτη), για να εξακριβωθεί αν και σε ποιο βαθμό υπάρχουν μεταβολές στην περιβαλλοντική διαθεσιμότητα συγκριμένων τοξικών μετάλλων, κυρίως των ανθρωπογενών (Pb και Cd) κατά τη διάρκεια των ετών.
- Έρευνα στα εδάφη σε όλες τις αστικές περιοχές του νομού, για να εξεταστεί αν εμφανίζουν παρόμοια ή διαφορετική εικόνα από αυτή του Βόλου όσον αφορά την περιβαλλοντική διαθεσιμότητα, στις τιμές συγκέντρωσης και αν υπάρχει κάποια σχέση μεταξύ τους στις πηγές προέλευσης των βαρέων μετάλλων.
- Υπολογισμός ισοτόπων άλλων στοιχείων εκτός του μολύβδου (πχ Cu, Zn). Η αναγνώριση και η ικανότητα διάκρισης των ιχνοστοιχείων μεταξύ ανθρωπογενών και φυσικών πηγών χρησιμοποιώντας ισότοπα έχει περιορισθεί σε αυτά του Pb. Καινοτόμες χρήσεις άλλων ισοτόπων σε περιβαλλοντικές έρευνες παραμένουν περιορισμένες. Για αυτό το λόγο, θα ήταν σημαντική εξέλιξη ο υπολογισμός ισοτόπων του Cu και του Zn. Ο χαλκός και ο ψευδάργυρος είναι δύο από τους πιο κοινούς ρύπους στο αστικό περιβάλλον. Θα ήταν ευεργετικό να ερευνηθούν περαιτέρω οι πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές των ισοτόπων του Cu και του Zn.

- Έρευνα και άλλων ιχνοστοιχείων. Παλιότερα, οι εκτιμήσεις των ιχνοστοιχείων στα αστικά εδάφη συχνά περιλάμβαναν ιχνοστοιχεία που παραδοσιακά ήταν σημαντικά για το περιβάλλον και την υγεία, συγκεκριμένα Cd, Cu, Pb, και Zn. Επιπρόσθετα, η κατανομή των άλλων ιχνοστοιχείων στο αστικό περιβάλλον λάμβανε συγκριτικά λιγότερη προσοχή. Ωστόσο, τα ιχνοστοιχεία που εκπέμπονται από δραστηριότητες σχετικά με αυτοκίνητα και οι επιδράσεις τους έχουν αλλάξει δραστικά, το οποίο οδηγεί σε πιο περιπλοκά μοτίβα κατανομής των ιχνοστοιχείων στα αστικά περιβάλλοντα. Παρόλα αυτά, όχι μόνο η μοναδική πηγή των ρυπογόνων ιχνοστοιχείων συνεχίζει να ασκεί ευρεία επιρροή στο αστικό περιβάλλον, αλλά και τα πλατινοειδή (PGEs) και οι σπάνιες γαίες (REEs) έχουν χαρακτηριστεί ως περιβαλλοντικός δείκτης των αστικών δραστηριοτήτων, ειδικότερα όπου η βενζίνη με μόλυβδο δεν χρησιμοποιείται (Sutherland, 2003). Τα στοιχεία αυτά επιλέχθηκαν για την χρησιμότητά τους για την αναγνώριση των ρυπογόνων πηγών και των πιθανών επιπτώσεων της υγείας τους.
- Πραγματοποίηση ανάλογης γεωχημικής περιβαλλοντικής έρευνας σε συγκεκριμένες υποβαθμισμένες περιβαλλοντικά περιοχές όπως για παράδειγμα περιμετρικά ενός Χ.Υ.Τ.Α, σε βιομηχανικές περιοχές έξω από τον Βόλο, κ.α.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abrahams, P.W., 2002. Soils: their implications to human health. *Science of the Total Environment* 291, 1-32.
- Abraham, G.M.S., Parker, R.J., 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki estuary, Auckland, New Zealand. *Environ. Monit. Assess.* 136, 227-238.
- Adriano, D.C., 1986. Trace elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 533 pp.
- Albanese S, Cicchela D, Lima A, De Vivo B. Urban geochemical mapping. *Environmental geochemistry: site characterization, data analysis and case histories*. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 175-212.
- Al-Khashman, O.A., Shawabkeh, R.A., 2006. Metals distribution in soils around the cement factory in Southern Jordan. *Environ. Pollut.* 140, 387-394.
- Al-Khashman, O.A., Shawabkeh, R.A., 2009. Metals distribution in urban soil around steel industry beside Queen Alia Airport, Jordan. *Environ. Geochem. Health* 31, 717-726.
- Alloway B. J. Heavy Metals in Soils. *Environmental Pollution* 22, 3rd edition, Springer, 2013, Chapter 2, p. 11-51
- Alloway, B.J., 1995. Heavy Metals in Soils, 2nd edition. Blackie Academic & Professional, London
- Antoniadis, V., Golia, E.E., Liu, Y.-T., Wang, S.-L., Shaheen, S.M., Rinklebe, J., 2019. Soil and maize contamination by trace elements and associated health risk assessment in the industrial area of Volos, Greece. *Environment International* 124, 79-88.
- Argyraki, A., Kelepertzis, E., 2014. Urban soil geochemistry in Athens, Greece: the importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements. *Science of the Total Environment* 482-483, 366-377.
- Bi, C., Zhou, Y., Chen, Z., Jia, J., Bao, X., 2018. Heavy metals and lead isotopes in soil, road dust and leafy vegetables and health risks via vegetable consumption in the industrial areas of Shanghai, China. *Sci. Total Environ.* 619-620, 1349-1357
- Chabukdhara, M., Nema, A.K., 2013. Heavy metals assessment in urban soils around industrial clusters in Ghaziabad, India: probabilistic health risk approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 87, 57-64.

- Chappell, W.R., Abernathy, C.O. & Calderon, R.L., 1999. Arsenic exposure and health effects. Elsevier, Amsterdam, 416 pp.
- Charlet, L. & Polya, D.A., 2006. Arsenic in shallow, reducing groundwaters in Southern Asia: An environmental health disaster. *Elements*, 2(2), 91-96.
- De Miguel, E., Iribarren, I., Chacón, E., Ordoñez, A., Charlesworth, S., 2007. Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere* 66, 505-513
- Demetriades, A., Stavrakis, P. & Vergou-Vichou, K., 1996. Contamination of surface soil of the Lavreotiki peninsula (Attiki, Greece) by mining and smelting activities. *Mineral Wealth*, 98, 7-15.
- Dietrich, M., Wolfe, A., Burke, M., Krekeler, M.P.S., 2019. The first pollution investigation of road sediment in Gary, Indiana: anthropogenic metals and possible health implications for a socioeconomically disadvantaged area. *Environ. Int.* 128, 175-192
- Hu, X., Zhang, Y., Luo, J., Wang, T., Lian, H., Ding, Z., 2011. Bioaccessibility and health risk of arsenic, mercury and other metals in urban street dusts from a megacity, Nanjing, China. *Environment International* 159, 1215-1221.
- İşikli, B., Demir, T.A., Akar, T., Berber, A., Ürer, S.M., Kalyoncu, C., Canbek, M., 2006. Cadmium exposure from the cement dust emissions: a field study in a rural residence. *Chemosphere* 63, 1546-1552.
- Johnson, C.C., Demetriades, A., Locutura, J. and Ottesen, R.T. (Editors), 2011. Mapping the Chemical Environment of Urban Areas. Wiley-Blackwell, Chichester, 516 pp.
- Kabata-Pendias, A. & Mukherjee, A.B., 2007. Trace elements from soil to human. Springer-Verlag, Berlin, 550 pp.
- Kabata-Pendias A., 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 413 pp.
- Kabata-Pendias, A., 2011. Trace Elements in Soils and Plants, fourth Ed. CRC Press, Boca Raton.
- Kelepertzis, E., 2014. Investigating the sources and potential health risks of environmental contaminants in the soils and drinking waters from the rural clusters in Thiva area (Greece). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 100, 258-265.
- Kelepertzis, E., Argyraki, A., Chrastny, V., Botsou, F., Skordas, K., Komarek, M., Fouskas, A., 2020. Metal(loid) and isotopic tracing of Pb in soils, road and house dusts from the industrial area of Volos (central Greece). *Science of the Total Environment* 725, 138300

- Kelepertzis, E., Galanos, E., Mitsis, I., 2013. Origin, mineral speciation and geochemical baseline mapping of Ni and Cr in agricultural topsoils of Thiva valley, central Greece. *Journal of Geochemical Exploration* 125, 56–68.
- Kilias, A., Frisch, W., Avgerinas, A., Dunkl, I., Falalakis, G., Gawlick, H.J., 2010. Alpine architecture and kinematics of deformation of the northern Pelagonian nappe pile in the Hellenides, *Austrian J. Earth Sc.*, 103/1, 4-28
- Kurt-Karakus, P.B., 2012. Determination of heavy metals in indoor dust from Istanbul, Turkey: estimation of the health risk. *Environment International* 50,47–55.
- Linos, A., Petralias, A., Christophi, C., Christoforidou, E., Kouroutou, P., Stoltidis, M., Veloudaki, A., Tzala, E., Makris, K., Karagas, M., 2011. Oral ingestion of hexavalent chromium through drinking water and cancer mortality in an industrial area of Greece—an ecological study. *Environmental Health* 10, 50
- Liu, J., Luo, X., Wang, J., Xiao, T., Chen, D., Sheng, G., Yin, M., Lippold, H., Wang, C., Chen, Y., 2017. Thallium contamination in arable soils and vegetables around a steel plant a newly found significant source of Tl pollution in South China. *Environ. Pollut.* 224,445–453.
- Lloyd, J.R. & Oremland, R.S., 2006. Microbial transformations of arsenic in the environment: From soda lakes to aquifers. *Elements*, 2(2), 85–90.
- Mercier, J. & Vergely, P., 1972, Les mélanges colores (coloured mélanges) de la zone d'Almopias (Macedoine, Grece), *C. R. somm. Soc. Geol. France*, 70-73
- Mielke, J.E., 1979. Composition of the Earth's crust and distribution of the elements. In: F. R. Siegel (Editor), *Review of research on modern problems in geochemistry. International Association for Geochemistry and Cosmochemistry. Earth Science Series No. 16. UNESCO Report SC/GEO/544/3, Paris*, 13–37.
- Mihaljevic, M., 1999b. Zinc. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Editors), *Encyclopedia of Geochemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany*, 674–675
- Morin, G. & Calas, G., 2006. Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements*, 2(2), 97–101.
- Muller, G., 1981. Die schwermetallbelastung der sedimenten des neckars und seiner nebenflüsse. *Chemiker- Zeitung*, 6, 157–164. In German.
- Nriagu, J.O. & Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134–139.

Oze, C., Fendorff, S. M., Bird, D. K., & Coleman, R. G. (2004). Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the Franciscan complex of California. *American Journal of Science*, 304, 67-101.

Papaioannou, A.B., Viras, L.G., Nastos, P.T., Paliatsos, A.G., 2010. Temporal evolution of sulfur dioxide and nitrogen oxides in the city of Volos, Greece. *Environ. Monit. Assess.* 161, 485-494.

Paustenbach, D.J., Finley, B.L., Mowat, F.S., Kerger, B.D., 2003. Human health risk and exposure assessment of chromium (VI) in tap water. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 66, 1295-1339.

Reimann, C. & Caritat P. de, 1998. Chemical elements in the environment - Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 398 pp.

Reimann, C., Siewers, U., Tarvainen, T., Bityukova, L., Eriksson, J., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Lukashev, V.K., Matinian, N.N. & Pasieczna, A., 2003. Agricultural Soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas. *Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Reihe D, Heft SD 5*, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 279 pp.

Reimann, C., de Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci. Total Environ.* 337, 91-107.

Reischmann, T., Kostopoulos, D. K., Loos, S., Anders, B., Avgerinas, A. & Sklavounos, S. A., 2001, Late Paleozoic magmatism in the basement rocks southwest of Mt Olympos, central Pelagonian zone, Greece: Remnants of a Permo-Carboniferous magmatic arc, *Bull. Geol. Soc. Greece*, 43/3, 985-993

Rodrigues S, Urquhart G, Hossack I, Pereira MA, Duarte AC, Davidson C, et al. The influence of anthropogenic and natural geochemical factors on urban soil quality variability: a comparison between Glasgow, UK and Aveiro, Portugal. *Environ Chem Lett* 2009;7: 141-8.

Rosca, C., Tomlinson, E.L., Geibert, W., McKenna, C.A., Babechuk, M.G., Kamber, B.S., 2018. Trace element and Pb isotope fingerprinting of atmospheric pollution sources: a case study from the east coast of Ireland. *Appl. Geochem.* 96, 302-326.

Rose, A.W., Hawkes, H.E. & Webb, J.S., 1979. *Geochemistry in mineral exploration*. Academic Press, London, 657 pp.

Ruillon, M., Gore, D.B., Taylor, M.P., 2013. The nature and distribution of Cu, Hg, Zn and Pb in urban soils of a regional city: Lithgow, Australia. *Applied Geochemistry* 36, 83-91

- Salminen, R., Gregorauskiene, V., 2000. Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. *Appl. Geochem.* 15, 647-653
- Schuhmacher, M., Domingo, J.L., Garreta, J., 2004. Pollutants emitted by a cement plant: health risks for the population living in a neighborhood. *Environ. Res.* 95, 198-206.
- Selinus O., Alloway B., Centeno J.A, Finkelman R.B, Fuga R., Lindh., Smedley., *Essentials of Medical - Impacts of the natural environment of public health.* Elsevier Academic Press. 2005. pp 812
- Siegel, F.R., 2002. *Environmental geochemistry of potentially toxic metals.* Springer-Verlag, New York, 218 pp.
- Skordas, K., Kelepertsis, A., 2005. Soil contamination by toxic metals in the cultivated region of Agia, Thessaly, Greece. Identification of sources of contamination. *Environmental Geology* 48, 615-624.
- Stamatiou, K., Moschouris, H., Papadaki, M., Perlepes, G., Skolarikos, A., 2011. Accuracy of modern ultrasonographic techniques in the follow up of patients with superficial bladder carcinoma. *Medical Ultrasonography* 13, 114-119.
- Stamatiou, K., 2012. Como hexavalente y riesgo de cancer de vejiga. *Actas Urológicas Españolas* 36, 199-200.
- Sutherland, R.A, 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 39, 611-627
- Thornton, I., 1996. Sources and pathways of arsenic in the geochemical environment: health implications. In: J.D. Appleton, R. Fuge & G.J.H. McCall (Editors), *Environmental geochemistry and health.* Geological Society Special Publication No 113, 153-161.
- Tremearne, T.H. & Jacob, K.D., 1941. Arsenic in natural phosphates and fertilizers. United States Department of Agriculture Technical Bulletin, No. 781. Washington D.C., 39 pp.
- Wei, B., Yang, L., 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchem. J.* 94, 99-107.
- Wilson M.A, Burt R., Indorante S. J., Jenkins A.B, Chiarett J.V, Ulmer M.G., Scheyer J.M, 2008. Geochemistry in the modern soil survey program. *Environ Monit Assess*, 139: 151-171
- Wong, C.S.C., Li, X., Thornton, I., 2006. Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environmental Pollution* 142, 1-16.

Yang, M. & Sanudo-Wilhelmy, S., 1998. Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary: interannual and seasonal variability. *Earth and Planetary Science Letters*, 160(3-4), 403-418.

Αργυράκη, Α., Σημειώσεις του μαθήματος Αναλυτική Γεωχημεία, Πανεπιστήμιο Αθηνών 2016

Ζάχος, Κ. & Μαράτος, Γ., 1965. Μεταλλογενετικός Χάρτης της Ελλάδος Κλίμακας 1:1000000 και επεξηγηματικό τεύχος. Ινστιτούτο Γεωλογίας και Ερευνών Υπεδάφους (Ι.Γ.Ε.Υ), Αθήναι.

Κατρίτσης Δ., Μεταπτυχιακή Διατριβή: Κινητικότητα και βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του λεκανοπεδίου Αθηνών. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Κελεπερτζής Α. Εφαρμοσμένη Γεωχημεία, Μακεδονικές Εκδόσεις, Αθήνα 2000

Μήτσιος, Ι. (2004): Γονιμότητα εδαφών - Θρεπτικά στοιχεία φυτών : Μακροθρεπτικά, μικροθρεπτικά και βαρέα μέταλλα. Μέθοδοι και εφαρμογές. Ζυμελ, Αθήνα.

Μιγκίρος, Γ. (1998): Συνοπτική περιγραφή του ορυκτού πλούτου της Θεσσαλίας. Γεωτεκτονική ένταξη-αξιοποίηση πόρων. Ορυκτός Πλούτος 108, σελ.15-26.

Μιχόπουλος, Α. Ν. 2010. Ισόθερμες προσρόφησης του Cu (II), Zn (II), Ni (II) και Cd (II) από καολινίτη καθώς και από δύο εδάφη της τάξεως των Alfisols. Μεταπτυχιακή διατριβή: Τμήμα Αξιοποίηση Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Μουντράκης, Δ. (1985): Γεωλογία της Ελλάδας. Εκδόσεις University Studio Press. Θεσσαλονίκη.

Παπανικολάου Δ., Γεωλογία της Ελλάδας, Εκδόσεις Πατάκη, Αθήνα, Οκτώβριος 2015

Παπανικολάου Δ., Μπάση Ε - Κ., Κράνης Χ., Δαναμός Γ., Παλαιογεωγραφική εξέλιξη του λεκανοπεδίου Αθηνών από Αν. Μειόκαινο έως σήμερα. *Bulletin of the geological society of Greece vol XXXVI, Proceedings of the 10th international Congress Thessaloniki, April 2004*, σελ. 816-825

Πράπας, Α., Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδικεύσεως: Φυτό-εξυγιάνση εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τασιού, Σ., Καμινάρη, Μ., 2016. Γεωχημική Περιβαλλοντική μελέτη Αστικής - Περιαστικής περιοχής του Βόλου, Τόμος Α'. Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.), Ελλάδα

Τσιπαρίδης Α., Βιβλίο ιζηματογενών πετρωμάτων, Θεσσαλονίκη 2008, εκδόσεις Γιαχούδη

Φλίγκος, Γ., Διπλωματική εργασία: Γεωχημική Διασπορά μολύβδου και ψευδαργύρου σε επιφανειακά αστικά εδάφη των Αθηνών. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α : ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Ο σκοπός της διαδικασίας της χώνευσης δειγμάτων με ισχυρά οξέα είναι η πλήρης διαλυτοποίηση του δείγματος, ώστε να παραχθούν διαλύματα μέτρησης των περιεχόμενων μετάλλων. Η αρχή της μεθόδου αναφέρει ότι το ξηρό δείγμα ιζήματος υποβάλλεται σε προκατεργασία με νιτρικό οξύ για την καταστροφή της οργανικής ύλης και στην συνέχεια υποβάλλεται σε χώνευση με μίγμα υδροφθορικού κι υπερχλωρικού οξέος. Μετά από εξάτμιση σχεδόν μέχρι ξηρού το υπόλειμμα διαλύεται σε αραιό νιτρικό οξύ.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι τα εξής :

- 1) Νερό, αγωγιμότητας 18,2 ΜΩ*cm (MILLI - 1, MILLI - 2)
- 2) Υδροφθορικό οξύ, $c(\text{HF}) = 27,8 \text{ M}$, $\rho = 1,16 \text{ g*ml}^{-1}$
- 3) Υπερχλωρικό οξύ, $c(\text{HClO}_4) = 11,6 \text{ M}$, $\rho = 1,67 \text{ g*ml}^{-1}$
- 4) Νιτρικό οξύ, $c(\text{HNO}_3) = 14,4 \text{ M}$, $\rho = 1,41 \text{ g*ml}^{-1}$
- 5) Νιτρικό οξύ, $c(\text{HNO}_3) = 2,0 \text{ M}$, 139 ml νιτρικού οξέος (4) αναμιγνύονται με νερό (1) σε τελικό όγκο 1L

Εξοπλισμός :

- Αναλυτικός ζυγός, Mettler Toledo AG245, με ακρίβεια 0,0001 g
- Θερμαντική πλάκα, SBS
- Δοχεία εξάτμισης, από πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), με χωρητικότητα 50 ml και διάμετρο περίπου 50mm
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες class A 50 ml
- Κύλινδροι πλαστικοί και γυάλινοι 10, 25, 50, 100 ml
- Πλαστικά σταγονόμετρα
- Πλαστικά σταγονομετρικά φιαλίδια χωρητικότητας 50 ml

- Σύστημα διήθησης
- Φίλτρα νιτροκελλουλόζης διαμέτρου πόρων 0,45 μm και διαμέτρου 47 mm

Η διαδικασία ξεκινάει με την προ-επεξεργασία δείγματος με νιτρικό οξύ. Ζυγίζονται 0,4- 0,6 g ξηρού και κοσκινισμένου δείγματος σε αναλυτικό ζυγό και μεταφέρονται σε Teflon δοχείο εξάτμισης. Στα πιστοποιημένα δείγματα, η μάζα τους κυμαινόταν γύρω στ 0,2 g. Έπειτα, προστίθενται με κύλινδρο 5 ml νιτρικού οξέος. Το δοχείο εξάτμισης τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα, η οποία είχε ρυθμιστεί στους 180 ± 10 °C και γίνεται εξάτμιση μέχρι περίπου να παραμένει 1 ml νιτρικού οξέος. Μετά την εξάτμιση αυτή, το Teflon απομακρύνεται από την πλάκα και ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου πριν συνεχιστεί η διαδικασία χώνευσης με HF και HClO₄. Για τη χώνευση αυτή, στο Teflon που περιέχει το δείγμα προστίθενται 5 ml υδροφθορικού οξέος και 1 ml υπερχλωρικού οξέος με κύλινδρο και σταγονόμετρο αντίστοιχα. Το δοχείο θερμαίνεται στη πλάκα και εξατμίζεται σχεδόν μέχρι ξηρού. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το μίγμα δεν πρέπει να εξατμιστεί μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια προστίθενται 1 ml HNO₃, 5 ml HF, 1 ml HClO₄ και επαναλαμβάνεται η εξάτμιση. Το επόμενο στάδιο είναι ίδιο με το προηγούμενο, με τη μόνη διαφορά ότι γίνεται πρόθεση 0,5 ml HClO₄. Έπειτα, εισάγεται περίπου 10 ml νιτρικού οξέος 2M (αραιωμένο) στο Teflon και αφήνεται στην πλάκα σε χαμηλότερη θερμοκρασία (περίπου 120 °C) για μία νύχτα. Την επόμενη μέρα, έγινε η παραλαβή όλων των δειγμάτων (και του τυφλού και του πιστοποιημένου). Το ιδανικό αποτέλεσμα θα είναι το διάλυμα να έχει διαλυτοποιηθεί πλήρως. Στην περίπτωση που παραμένει στερεό υπόλειμμα αναφέρεται στην έκθεση αποτελεσμάτων ότι η διάλυση δεν ήταν πλήρης. Η διαδικασία είναι η εξής : αφού τα Teflon τοποθετηθούν έξω από τον θερμοστάτη και μόλις πέσει λίγο η θερμοκρασία, το διάλυμα μεταφέρεται στους φυγοκεντρικούς σωλήνες. Ο τελικός όγκος κάθε δείγματος πρέπει να είναι 50 ml. Καθώς λοιπόν μεταφέρεται το δείγμα (που έχει διαλυτοποιηθεί πλήρως) στους φυγοκεντρικούς σωλήνες, διαπιστώνεται ότι ο όγκος είναι μικρότερος από 50 ml. Όποτε προστίθεται σταδιακά αραιωμένο νιτρικό οξύ 2M, ώστε να φτάσει το όριο των 50 ml. Αυτή η διαδικασία γίνεται σε όλα τα δείγματα. Στην συνέχεια, τοποθετούνται τα δείγματα στο ψυγείο, ώστε να ακολουθήσει η διαδικασία της διήθησης. Οι διηθήσεις πραγματοποιούνται σε όλα τα δείγματα που έχουν διαλυτοποιηθεί και γίνονται με την ειδική συσκευή διηθήσεων. Χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα 0,45 μm, έτσι ώστε να μην περάσει τίποτα πχ κόκκοι, παρά μόνο υγρό. Κατά τη διαδικασία της διήθησης, είναι πιθανό σε κάποια δείγματα

να χύθηκε λίγο από τα διάλυμα, με αποτέλεσμα να μειωθεί ο όγκος. Ωστόσο, αυτό δεν επηρεάζει την όλη διαδικασία, διότι στόχος είναι ο υπολογισμός της συγκέντρωσης και όχι ο τελικός όγκος. Τα τελικά διαλύματα τοποθετήθηκαν σε μικρά μπουκαλάκια των 50 ml και μεταφέρθηκαν στο ψυγείο. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων έλαβε χώρα στα εργαστήρια του Czech University of Life Sciences Prague με τις μεθόδους : (i) φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (ICP - AES, Induced Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy), (ii) φασματοσκοπίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP - MS, Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy)

Στο τυφλό (blank) ακολουθείται η ίδια διαδικασία χωρίς δείγμα και γίνεται τουλάχιστον ένα τυφλό για κάθε σετ δειγμάτων. Τέλος, τα Teflon που χρησιμοποιήθηκαν, ξεπλύθηκαν με νιτρικό οξύ 2M και διο-απεσταγμένο νερό (MQ) και προστέθηκε πυκνό HNO₃ για να γίνει η παλαιώση. Δηλαδή τα Teflon με πυκνό HNO₃ τοποθετούνται στη θερμική πλάκα με χαμηλή ένδειξη θερμοκρασίας για αρκετές ώρες και την επόμενη μέρα ξεπλένονται πάλι με νιτρικό οξύ 2M και MQ νερό.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β : ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΟΛΑ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΔΑΦΩΝ

Πίνακας Β1: Συνολικά αποτελέσματα συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων σε mg/kg (bdl = below detection limit)

| Sample | Pb mg/kg | Zn mg/kg | Cu mg/kg | As mg/kg | Al mg/kg | Ca mg/kg | Cd mg/kg | Cr mg/kg | Fe mg/kg | Mn mg/kg | Ni mg/kg | Sb mg/kg |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| V01 | 37,27 | 151,94 | 89,41 | 24,55 | 48847,5 | 84854,6 | 1,42 | 274,32 | 57584,0 | 916,02 | 130,27 | 5,4 |
| V02 | 19,24 | 140,24 | 40,07 | 10,11 | 50200,2 | 106440,2 | 0,49 | 251,58 | 37167,0 | 696,99 | 97,48 | 1,3 |
| V03a | 30,18 | 545,27 | 24,36 | 18,57 | 69903,7 | 34192,0 | 0,36 | 286,43 | 34053,5 | 747,20 | 73,22 | 0,9 |
| V03b | 44,94 | 558,74 | 25,23 | 19,15 | 59955,3 | 30342,2 | 0,42 | 281,37 | 31717,6 | 849,36 | 74,51 | 0,9 |
| V04 | 38,54 | 178,60 | 32,30 | 23,08 | 38534,6 | 139681,3 | 0,58 | 154,18 | 23457,6 | 522,03 | 59,96 | 4,1 |
| V05 | 32,70 | 163,43 | 30,21 | 18,31 | 49132,1 | 99720,2 | 0,54 | 166,32 | 27668,5 | 565,10 | 61,72 | 1,4 |
| V06 | 35,08 | 191,10 | 64,70 | 10,61 | 59889,0 | 73336,1 | 0,55 | 364,96 | 52186,3 | 869,67 | 119,09 | 1,5 |
| V07 | 15,76 | 101,90 | 15,20 | 11,31 | 38884,4 | 136413,2 | 0,46 | 121,80 | 22068,2 | 390,68 | 58,58 | 1,4 |
| V08 | 26,34 | 128,60 | 22,23 | 35,33 | 56155,7 | 75019,0 | 1,29 | 154,62 | 27988,7 | 673,88 | 69,75 | 4,0 |
| V09 | 34,44 | 133,15 | 25,21 | 37,33 | 60991,4 | 34662,7 | 1,32 | 172,23 | 27529,8 | 646,50 | 70,64 | 4,3 |
| V16 | 314,49 | 410,18 | 205,90 | 36,92 | 32929,8 | 131570,7 | 1,08 | 307,16 | 26466,4 | 584,42 | 57,00 | 5,5 |
| V17 | 35,65 | 114,22 | 41,04 | 22,57 | 56906,6 | 56306,2 | 0,40 | 208,07 | 32792,5 | 857,42 | 78,25 | 3,9 |
| V18 | 112,71 | 238,12 | 173,11 | 13,31 | 53142,1 | 55062,5 | 0,76 | 199,52 | 33622,3 | 906,50 | 73,93 | 3,7 |
| V19 | 100,01 | 240,25 | 114,52 | 11,78 | 48191,5 | 53401,2 | 0,64 | 192,65 | 30028,1 | 714,70 | 63,05 | 3,7 |
| V20 | 66,43 | 328,85 | 177,92 | 10,65 | 59036,2 | 58496,1 | 1,03 | 228,92 | 35456,6 | 872,08 | 73,44 | 3,3 |
| V21 | 18,60 | 91,65 | 29,54 | 11,60 | 63167,9 | 44715,1 | bdl | 172,28 | 32764,0 | 769,57 | 73,65 | 1,3 |
| V22a | 629,65 | 1082,02 | 113,35 | 25,53 | 38189,1 | 104983,8 | 1,06 | 185,30 | 38552,2 | 835,03 | 68,49 | 10,9 |
| V22b | 583,78 | 1310,28 | 104,42 | 25,06 | 38397,2 | 104459,8 | 0,94 | 188,94 | 38771,4 | 800,98 | 66,96 | 10,6 |
| V23 | 50,05 | 179,78 | 55,76 | 16,04 | 53167,1 | 58247,9 | 0,40 | 177,06 | 31759,6 | 842,71 | 68,92 | 5,9 |
| V24 | 56,52 | 145,06 | 70,87 | 21,09 | 50170,5 | 64414,3 | 0,79 | 255,53 | 35244,5 | 713,44 | 112,23 | 13,1 |
| V25 | 31,71 | 115,62 | 49,84 | 26,51 | 61039,3 | 52828,4 | 0,13 | 386,42 | 44453,9 | 962,06 | 156,26 | 18,6 |
| V26 | 80,29 | 178,47 | 38,98 | 14,59 | 48759,5 | 78339,1 | 0,27 | 167,73 | 29452,8 | 537,11 | 62,46 | 3,8 |
| V27 | 46,68 | 173,14 | 38,71 | 14,60 | 57892,4 | 42615,5 | 0,21 | 158,18 | 31330,3 | 783,63 | 57,10 | 7,4 |
| V28 | 47,09 | 126,60 | 49,86 | 7,12 | 48725,5 | 92097,0 | 0,30 | 172,19 | 30889,3 | 865,45 | 78,82 | 1,8 |
| V29 | 61,63 | 262,02 | 88,06 | 8,74 | 58131,9 | 51351,4 | 0,33 | 218,09 | 37092,2 | 1171,33 | 79,73 | 2,3 |
| V30 | 72,97 | 260,15 | 41,37 | 179,79 | 44640,59 | 58564,337 | 0,84 | 155,42 | 29298,65 | 876,27 | 89,41 | 11,98 |
| V31a | 37,31 | 140,07 | 46,42 | 128,47 | 45555,17 | 84706,903 | 0,35 | 148,32 | 28046,75 | 873,58 | 90,80 | 5,36 |
| V31b | 42,26 | 131,10 | 48,30 | 130,55 | 48129,1 | 92225,3 | 0,66 | 137,78 | 30094,6 | 801,48 | 93,06 | 6,9 |
| V32 | 371,39 | 372,31 | 87,92 | 706,53 | 27429,38 | 204288,74 | 0,87 | 90,65 | 24191,377 | 419,39 | 51,57 | 30,71 |
| V33 | 68,58 | 297,24 | 67,18 | 245,35 | 28788,4 | 176616,1 | 0,47 | 214,05 | 27775,7 | 667,49 | 91,14 | 6,8 |
| V34 | 22,39 | 71,50 | 20,24 | 604,55 | 39257,5 | 112474,5 | 0,23 | 103,03 | 24455,0 | 745,25 | 56,45 | 6,1 |
| V35 | 59,79 | 97,88 | 23,97 | 673,22 | 34426,2 | 142149,4 | 0,51 | 133,74 | 22604,8 | 597,49 | 85,68 | 11,2 |
| V36 | 29,81 | 155,17 | 42,92 | 226,26 | 42684,5 | 89756,3 | 0,35 | 181,44 | 32074,7 | 958,16 | 147,70 | 10,2 |
| V37 | 67,59 | 234,90 | 47,99 | 1853,16 | 32198,8 | 178012,5 | 0,97 | 160,88 | 24635,6 | 612,09 | 86,25 | 13,3 |
| V38 | 38,41 | 109,23 | 30,30 | 219,89 | 35384,2 | 150686,8 | 0,37 | 142,20 | 22580,3 | 585,09 | 74,25 | 5,0 |
| V39 | 27,20 | 117,12 | 45,41 | 28,04 | 64939,7 | 39472,2 | 0,35 | 401,17 | 46662,0 | 1225,57 | 165,43 | 15,2 |
| V40 | 73,54 | 143,75 | 19,24 | 125,62 | 49636,72 | 90130,858 | 0,53 | 141,21 | 31306,611 | 574,91 | 77,01 | 10,41 |
| V41 | 417,36 | 1293,46 | 80,03 | 8,03 | 68283,5 | 24367,1 | 1,89 | 263,24 | 40225,1 | 2246,70 | 63,23 | 3,3 |
| V42 | 661,66 | 1650,77 | 87,73 | 12,46 | 43790,5 | 83069,3 | 2,86 | 331,01 | 41602,3 | 1649,25 | 109,79 | 5,8 |
| V43 | 43,21 | 154,61 | 27,06 | 11,89 | 50992,2 | 83742,3 | 0,36 | 191,48 | 30225,2 | 778,42 | 88,57 | 1,3 |
| V44a | 21,87 | 92,04 | 27,79 | 24,16 | 62889,6 | 40424,926 | 0,54 | 237,24 | 36826,549 | 923,89 | 116,11 | 1,25 |
| V44b | 16,68 | 107,47 | 37,96 | 16,15 | 62246,9 | 40173,3 | 0,31 | 240,96 | 36194,6 | 1101,79 | 119,34 | 0,9 |
| V45 | 81,14 | 262,68 | 17,84 | 9,10 | 25393,2 | 223102,4 | 0,83 | 91,31 | 11257,0 | 516,17 | 37,85 | 1,1 |
| V46 | 313,67 | 1103,89 | 46,37 | 11,73 | 57466,1 | 57728,3 | 1,50 | 272,71 | 36326,0 | 1441,65 | 115,37 | 2,1 |
| V47 | 83,82 | 443,87 | 54,66 | 38,62 | 54367,2 | 26811,5 | 0,81 | 387,60 | 39142,9 | 1519,95 | 169,22 | 1,6 |

