



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ
ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ
ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ
ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ Ή
ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ
ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ
ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ**

Αρτέμιος Ρούσσοσ
Α.Μ. : 1114201700095

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ
ΔΡ ΕΥΣΤΡΑΤΙΟΣ ΚΕΛΕΠΕΡΤΖΗΣ
Επικ. Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ 2021

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία ερευνήθηκε η πηγή προέλευσης της μόλυνσης ορισμένων μετάλλων στα ελληνικά εδάφη κάποιων περιοχών μέσω του συντελεστή εμπλουτισμού (EF). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις των στοιχείων Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr, αλλά και των Fe, Al από τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τις εξής 6 ελληνικές πόλεις: Αθήνα, Άργος, Βόλος, Γρεβενά, Θήβα, Νεμέα, επιτεύχθηκε ο υπολογισμός του συντελεστή εμπλουτισμού. Απώτερος σκοπός ήταν η διάκριση των ανθρώπινων και των φυσικών πηγών προέλευσης της μόλυνσης των ιχνοστοιχείων στα εδάφη αυτών των 6 πόλεων. Οι συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων συλλέχθηκαν από έρευνες που έχουν προηγηθεί στην εκάστοτε περιοχή και ως υπόβαθρο στον τύπο του συντελεστή εμπλουτισμού τοποθετήθηκαν δύο διαφορετικές ομάδες συγκεντρώσεων, δηλαδή ο EF υπολογίστηκε με δύο διαφορετικές μεθοδολογίες. Στην πρώτη περίπτωση, τοποθετήθηκαν ως υπόβαθρο οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που έχουν υπολογιστεί στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό της Γης (Earth's Upper Crust) και στη δεύτερη περίπτωση τοποθετήθηκαν οι διάμεσες τιμές συγκέντρωσης των στοιχείων που έχουν υπολογιστεί από την έρευνα GEMAS στα ελληνικά εδάφη. Στην έρευνα GEMAS συμμετείχαν 34 Ευρωπαϊκές χώρες, από τις οποίες επιστήμονες συνέλλεξαν δείγματα από πεδινά (Gr) και καλλιεργημένα εδάφη (Ar) με στόχο τη γεωλογική χαρτογράφηση των περιοχών. Τα διαγράμματα των EF από τη μέθοδο GEMAS δίνουν ασφαλή αποτελέσματα για τις αστικές και τις αγροτικές περιοχές, ενώ τα διαγράμματα των EF που υπολογίστηκαν βάσει της σύστασης του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού δίνουν εσφαλμένα και πλαστά αποτελέσματα και σε λίγες περιπτώσεις είναι ξεκάθαρα. Επίσης, τα διαγράμματα με στοιχείο αναφοράς τον Fe δίνουν πιο ασφαλή αποτελέσματα στις περισσότερες περιπτώσεις, συγκριτικά με αυτά που έχουν ως στοιχείο αναφοράς το Al στην εφαρμογή και των δύο μεθοδολογιών (Earth's Upper Crust & GEMAS). Αποδεικνύεται ότι η μέθοδος του συντελεστή εμπλουτισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε εδάφη που δεν παίζει κύριο ρόλο η γεωλογία, αλλά σημαντική επιρροή διαδραματίζουν οι ανθρώπινες δραστηριότητες (αστικοποίηση, βιομηχανίες, καλλιέργειες). Ωστόσο, στα εδάφη, όπου η γεωλογία έχει σημαντική παρουσία και ιδιαίτερα τα υπερβασικά πετρώματα, οι τιμές του EF για Cr, Mn, Ni προκύπτουν σε πολλές περιπτώσεις μεγαλύτεροι της τιμής του 2, το οποίο αποτελεί όριο διάκρισης των φυσικών (<2) από τους ανθρώπινους παράγοντες (>2), οπότε μας δίνεται η εντύπωση πως η πηγή προέλευσης των δυνητικών τοξικών στοιχείων οφείλεται στον ανθρώπινο παράγοντα, ενώ οφείλεται σχεδόν καθαρά στο γεωλογικό παράγοντα, δηλαδή στα πετρώματα που εμφανίζονται στην εκάστοτε περιοχή.

Λέξεις - Κλειδιά: Συντελεστής εμπλουτισμού, δυνητικά τοξικά στοιχεία, ρύπανση εδάφους, αστικά και αγροτικά εδάφη, οφιολιθικά πετρώματα.

ABSTRACT

In the present study, the source of the contamination of potentially toxic trace elements in the Greek soils of some areas through the Enrichment Factor (EF) was investigated. Specifically, using the concentrations of Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr, but also of Fe, Al (that will be used as reference elements in the calculation of Enrichment Factor), where all of them are gathered from the following 6 Greek cities: Athens, Argos, Volos, Grevena, Thebes, Nemea, we achieved the calculation of the Enrichment Factor. Our goal was to distinguish the human and natural sources of trace element contamination in the soils of these cities. The concentrations of the chemical elements were used from surveys that have taken place in each area and as a background in the calculation of Enrichment Factor were placed two different concentration groups, which means it was calculated with two different methods. In the first case, the background concentrations of the data that have been calculated in the Earth's upper crust were placed and in the second case the median concentration values of the data that have been calculated by the GEMAS survey in Greek soils were placed. In the GEMAS study were involved 34 European countries, from which scientists collected samples from lowland (Gr) and cultivated soils (Ap) in order to map the geology of the Greek territories. In a general way, the graphs of the EF following the GEMAS method give safe results for the urban and rural areas, while the graphs of the EF that have been calculated based on the composition of the upper continental crust give incorrect and false results. Also, the charts that use Fe as background chemical element give safe results in most cases, compared to those that use Al as background chemical element in the process of both methods (Earth's Upper Crust & GEMAS). It turns out that the Enrichment Factor can be used successfully in soils where geology doesn't play a major role in regulating the concentrations of chemical elements, but only human activities (urbanization, industries, crops) have a significant influence. However, in soils where geology has a significant presence, especially when ultramafic rocks are present, the values of EF for Cr, Mn, Ni are in many cases higher than the value of 2, which is the limit for distinguishing natural (<2) from human factors (>2), so we think that the source of potentially toxic trace elements is due to the human factor, while it is almost purely due to the geological factor, because of the rocks that occur in each area.

Keywords: Enrichment factor, potentially toxic trace elements, environmental contamination, urban and agricultural soils, ultramafic rocks.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευστράτιο Κελεπερτζή για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του για την ολοκλήρωση της πτυχιακής μου εργασίας. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω και την κ. Αλέκο Δημητριάδη, μέλος της ομάδας της έρευνας GEMAS, για την παροχή των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων από τα ελληνικά δείγματα εδάφους, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην έρευνα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
1.1. Αντικείμενο - Στόχοι της έρευνας	7
1.2 Περιγραφή των περιοχών	9
1.2.1. Αθήνα	9
1.2.2. Άργος	11
1.2.3. Βόλος	13
1.2.4. Γρεβενά	14
1.2.5. Θήβα	15
1.2.6. Νεμέα	17
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ	20
2.1. Χαρακτηριστικά εδαφών	20
2.2. Ρύπανση εδαφών	22
2.3. Δυνητικά τοξικά στοιχεία	24
2.3.1. Χαλκός (Cu)	24
2.3.2. Μόλυβδος (Pb)	25
2.3.3. Ψευδάργυρος (Zn)	27
2.3.4. Νικέλιο (Ni)	28
2.3.5. Χρώμιο (Cr)	29
2.3.6. Μαγγάνιο (Mn)	31
2.4. Συντελεστής εμπλουτισμού (EF)	32
I. Σίδηρος (Fe)	33
II. Αργίλιο (Al)	33
3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	35
3.1. Δειγματοληψία και χημική ανάλυση	35
3.1.1. Αθήνα	35
3.1.2. Άργος	36
3.1.3. Βόλος	38
3.1.4. Γρεβενά	40
3.1.5. Θήβα	40
3.1.6. Νεμέα	41
3.2. Υπολογισμός Συντελεστή Εμπλουτισμού (EF)	43
I. Συγκεντρώσεις σύμφωνα με τη σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού	44

II. Συγκεντρώσεις σύμφωνα με τις συστάσεις της έρευνας	
GEMAS	45
3.3. Δημιουργία θηκογραμμάτων (Boxplots)	47
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	48
4.1. Αθήνα	48
4.2. Άργος.....	50
4.3. Βόλος.....	51
4.4. Γρεβενά.....	53
4.5. Θήβα.....	55
4.6. Νεμέα.....	56
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	59
5.1. Συμπεράσματα.....	59
5.2. Προτάσεις	61
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	63
1ο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	71
2ο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	74

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Αντικείμενο - Στόχοι της έρευνας

Με το πέρασμα των χρόνων, ο πληθυσμός στον ελληνικό χώρο έχει αυξηθεί σημαντικά, ιδιαίτερα στα αστικά κέντρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, ο τρόπος ζωής των κατοίκων να έχει γίνει πιο αποπνικτικός στις μεγαλουπόλεις και οι ανθρώπινες δραστηριότητες να έχουν αυξηθεί συγκριτικά με αυτές που υπήρχαν πριν από μια εικοσαετία στις αντίστοιχες πόλεις. Αυτές οι δραστηριότητες σχετίζονται κατά κύριο λόγο με τις βιομηχανίες, οι οποίες σκοπεύουν στην παραγωγή υλικών αγαθών για την κάλυψη των αναγκών των ανθρώπων, αλλά και σε μικρότερο βαθμό με τις αγροτικές καλλιέργειες που έχουν ακριβώς τον ίδιο σκοπό. Βέβαια, υπάρχουν και παράπλευρες επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία, εξαιτίας της απελευθέρωσης δυνητικών τοξικών στοιχείων. Αυτά τα στοιχεία μπορούν να εμφανιστούν στο έδαφος ως :

- 1) διαλυμένα στο εδαφικό διάλυμα,
- 2) ανταλλάξιμα και προσροφημένα στην επιφάνεια των κολλοειδών συστατικών,
- 3) συνδεδεμένα με την οργανική ουσία,
- 4) συνδεδεμένα με τα οξειδία Fe - Mn και τα ανθρακικά άλατα και
- 5) συστατικά της δομής των πρωτογενών και δευτερογενών ορυκτών.

Οι δύο πρώτες μορφές είναι ευκίνητες και επομένως διαθέσιμες για τα φυτά, ενώ οι τρεις τελευταίες είναι ακινητοποιημένες μορφές, εκτός από ορισμένες περιπτώσεις (Τρυγώνη, 2017). Τα μέταλλα μπορούν να εντοπιστούν και σε άλλα υλικά, όπως είναι η σκόνη σε δρόμους ή σπίτια, και η προέλευσή τους είναι δυνατόν να οφείλεται σε ανθρωπογενείς πηγές (βιομηχανικές, αγροτικές δραστηριότητες κλπ.) ή σε φυσική πηγή (με κύριο γνώμονα τη λιθολογία της εκάστοτε περιοχής). Για τη διάκριση της προέλευσης της πηγής μόλυνσης σε εδαφικά δείγματα χρησιμοποιείται ο Συντελεστής Εμπλουτισμού (**Enrichment factor - EF**), ο οποίος είναι ένας δείκτης που βοηθά στη διάκριση της πηγής προέλευσης των μετάλλων σε φυσικές πηγές προέλευσης και σε ανθρώπινες πηγές προέλευσης (Barbieri et al., 2016). Επίσης, σε συνδυασμό με τον δείκτη γεωσυσσώρευσης (**Geoaccumulation Index**) εκτιμά την παρουσία και την ένταση απόθεσης ανθρωπογενών μολυσματικών ουσιών στο έδαφος. Γίνεται, λοιπόν, αντιληπτό ότι το έδαφος σε κάθε περιοχή παίζει σημαντικό ρόλο για την κατανομή των τοξικών χημικών στοιχείων.

Το έδαφος είναι σημαντικό για τους ανθρώπους, καθώς χρησιμοποιείται συχνά ως αδρανές υλικό και κυρίως ως μέσο στήριξης των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Ωστόσο, το έδαφος δεν είναι σημαντικό μόνο για τους ανθρώπους, αφού αποτελεί ένα δυναμικό σύστημα, μέσα στο οποίο φιλοξενούνται ανόργανα και οργανικά συστατικά, αλλά και πολλοί έμβιοι

οργανισμοί (όπως τα σκουλήκια, τα βακτήρια, οι μύκητες κ.λπ.). Δημιουργείται μέσα στο πέρασμα των χρόνων, ως αποτέλεσμα της επίδρασης του κλίματος, του ανάγλυφου, της βλάστησης και των μικροοργανισμών του εδάφους στα πετρώματα και στα μητρικά υλικά. Αποτελεί ένα σημαντικό κομμάτι της βιόσφαιρας με πολύπλοκες λειτουργίες, διατηρώντας τα οικοσυστήματα. Οι κυριότερες λειτουργίες παρουσιάζονται περιεκτικά ως εξής (Σταματιάδης & Τσαντήλας, 2015) :

- συντήρηση της βιολογικής δραστηριότητας, της βιοποικιλότητας και της παραγωγικότητας,
- ρύθμιση της κίνησης και της κατανομής του νερού,
- καταστροφή των παθογόνων οργανισμών και διάσπαση των τοξικών ενώσεων,
- αποτελεί δεξαμενή των θεραπευτικών στοιχείων και μπορεί να τα ανακυκλώνει,
- στηρίζει τις κατασκευές και προστατεύει, καλύπτοντας, πολλούς αρχαιολογικούς θησαυρούς.

Όμως, πολλές ανθρώπινες δραστηριότητες οδηγούν στην υποβάθμιση του εδάφους με κυριότερες τις αγροτικές και τις βιομηχανικές. Το έδαφος πρέπει να προστατευτεί από όλους μας και να χρησιμοποιηθεί ορθολογικά από τον καθένα μας, όπου και όπως χρειάζεται. Όσον αφορά τα ελληνικά εδάφη, απαιτούν ιδιαίτερη φροντίδα κατά τη διαχείρισή τους, εξαιτίας του μεσογειακού κλίματος που επικρατεί στη χώρα μας και της μακρόχρονης καλλιέργειάς τους. Παρακάτω θα αναφερθούν περισσότερα για αυτά στην εκάστοτε περιοχή ενδιαφέροντος.

Ο Συντελεστής Εμπλουτισμού (EF) αν και σε πολλές έρευνες έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς, έχει υποστεί σκληρή κριτική όσον αφορά τον υπολογισμό της επίδρασης της μόλυνσης στις συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων σε εδαφικά δείγματα, γιατί δε λαμβάνει υπόψιν κάποιες βιογεωχημικές διεργασίες, οι οποίες ανακατανέμουν τα χημικά στοιχεία μεταξύ των περιβαλλοντικών ταμιευτήρων (Reimann and de Caritat, 2005, Sucharova et al., 2012). Γι' αυτό, στόχος της εργασίας αποτελεί η διερεύνηση του EF για να αποδειχθεί αν είναι ικανός να δώσει ασφαλή αποτελέσματα για δημοσιευμένα εδάφη στον ελληνικό χώρο, τα οποία έχουν μελετηθεί κι έχουν προκύψει συμπεράσματα για την πηγή προέλευσης της μόλυνσης όσον αφορά την παρουσία ιχνοστοιχείων. Αυτή η διαδικασία θα γίνει με δύο διαφορετικές ομάδες συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων αναφοράς, με την πρώτη να βασίζεται στις παγκόσμιες συστάσεις των χημικών στοιχείων στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό και τη δεύτερη να έχει ως βάση την έρευνα του GEMAS (Geochemical Mapping of Agricultural Soils). Τα δεδομένα προέρχονται από τις εξής περιοχές : Αθήνα, Άργος, Βόλος, Γρεβενά, Θήβα και Νεμέα, και τα χημικά στοιχεία που θα διερευνηθούν είναι ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb), ο ψευδάργυρος (Zn), το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni) και το μαγγάνιο (Mn), και ως στοιχεία αναφοράς θα χρησιμοποιηθούν ο σίδηρος (Fe) και το αργίλιο (Al).

1.2 Περιγραφή των περιοχών

1.2.1. Αθήνα

Η Αθήνα αποτελεί την πρωτεύουσα της Ελλάδας και την πιο πυκνοκατοικημένη πόλη της χώρας, βρίσκεται στην Αττική (Εικόνα 1.1.) και απαριθμεί περίπου 5 εκατομμύρια μόνιμους κατοίκους. Το κέντρο της βρίσκεται μέσα στην Αθηναϊκή λεκάνη, αποτελεί αστική πόλη και δεν περιέχει τεράστιου μεγέθους βιομηχανίες.



1.1. Χάρτης της Ελλάδας με τις τοποθεσίες των 6 πόλεων που μας ενδιαφέρουν να είναι σημειωμένες με κίτρινο και την κλίμακα του χάρτη κάτω δεξιά (Google Earth).

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ Η ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ

Η γεωλογία της περιοχής (Εικόνα 1.2.) χαρακτηρίζεται ποικιλόμορφη (Ραρανικόλαου et al., 2004), καθώς αποτελείται από:

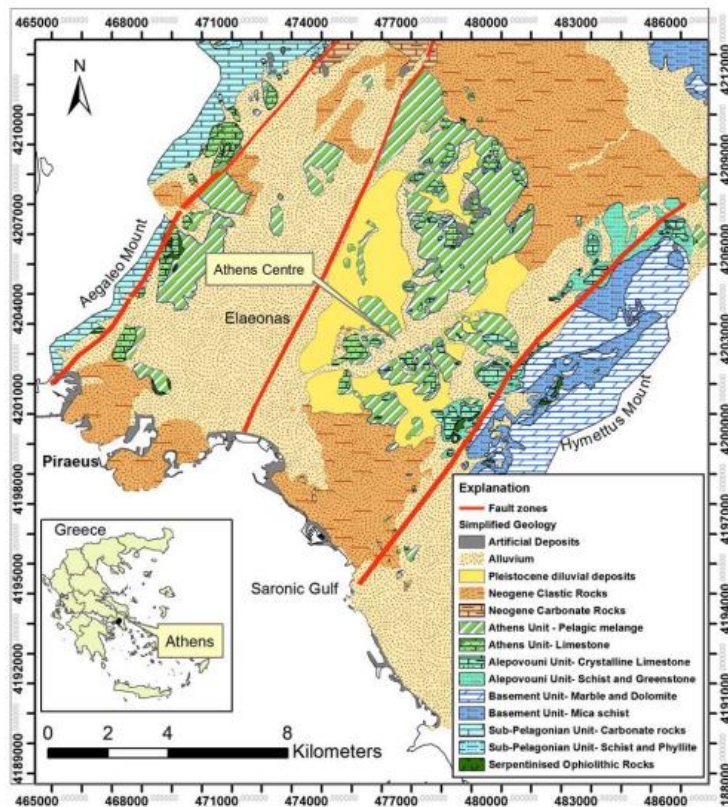
Α) τη χαμηλότερη γεωτεκτονική ενότητα, η οποία αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα, περιλαμβάνοντας μάρμαρα, δολομίτες και μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους,

Β) τεκτονική επικάλυψη της ενότητας Αλεποβουνίου, η οποία αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα και περιλαμβάνει κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους και σχιστόλιθους,

Γ) την Αθηναϊκή ενότητα που περιλαμβάνει πελαγικά ιζήματα του Ανώτερου Κρητιδικού, τα οποία αποτελούνται από μαρμάρινους ασβεστόλιθους, σχιστόλιθους, ψαμμίτες και οφιολιθικά μπλοκ,

Δ) την Υποπελαγονική ενότητα, η οποία περιλαμβάνει κυρίως ασβεστόλιθους και δολομιτικούς ασβεστόλιθους.

Βέβαια, πολλά οφιολιθικά συμπλέγματα ενσωματώνονται στη λιθολογία των αλπικών ενοτήτων. Αποθέσεις του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς καλύπτουν τα αλπικά πετρώματα κι αυτές είναι κυρίως κλαστικά και ηπειρωτικά - θαλάσσια ανθρακικά ιζήματα, αλλά και αλλουβιακά εδάφη, ιδιαίτερα γύρω από τα βουνά του λεκανοπέδιου της Αττικής.



1.2. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της περιοχής της Αθήνας (Ραρανικόλαου et al., 2004).

Γίνεται, λοιπόν, σαφές ότι πολλά χημικά στοιχεία παρουσιάζουν μεγάλη μεταβλητότητα στις συγκεντρώσεις τους, ανακλώντας την ποικιλία των λιθολογικών τύπων και των ανθρώπινων δραστηριοτήτων που υπάρχουν

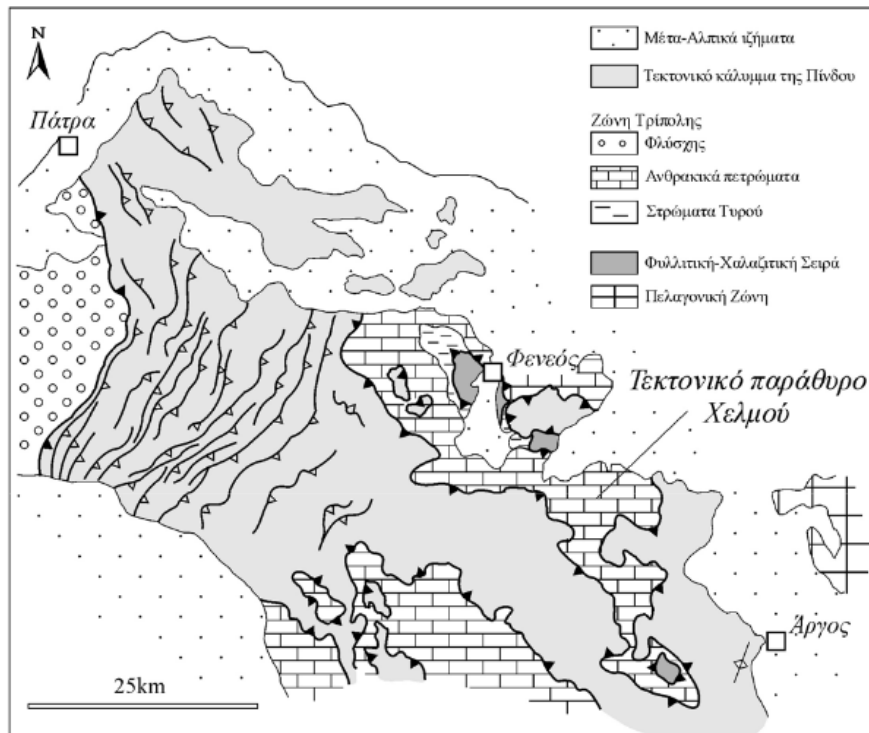
στην μεγαλούπολη. Σύμφωνα με μια γεωχημική έρευνα που πραγματοποιήθηκε γύρω από την Αθήνα και τον Πειραιά, συλλέχθηκαν 238 δείγματα με χρήση κανάβου (Argyrazi & Kelepertzis, 2014). Με τη χρήση στατιστικών μεθόδων και της εφαρμογής του G.I.S. (Geographical Information System) επιτεύχθηκε ο διαχωρισμός των φυσικών και των ανθρώπινων πηγών για 4 κύρια μέταλλα, 9 ιχνοστοιχεία και 2 μεταλλοειδή.

Από τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν βρέθηκε ότι Ni, Cr και Co έχουν μεγάλο εύρος τιμών, εξαιτίας της εμφάνισης σερπεντινωμένων οφιολιθικών πετρωμάτων τοπικά, ενώ τη μεγαλύτερη ποικιλία εμφανίζει ο Pb, ο οποίος έχει κυρίως ανθρωπογενής προέλευση. Χαμηλές συγκεντρώσεις έχουν τα στοιχεία Cu, Cd, Zn και Pb συγκριτικά με άλλες μεγαλουπόλεις κι αυτό μάρτυρα την έλλειψη ιστορικότητας της βιομηχανίας στην Αθήνα. Αυξημένες συγκεντρώσεις σε Al, K, Fe και Mn, οφείλονται σε φυσική πηγή και συγκεκριμένα συνδέονται με τις εμφανίσεις των αργιλοπυριτικών ορυκτών, ενώ ταυτόχρονα και το As εμφανίζει μεγάλη ομοιότητα με αυτά τα στοιχεία. Τα στοιχεία Cu, Pb, Zn, Cd, Sb οφείλονται κατά κύριο λόγο στην κυκλοφορία των οχημάτων μέσα στην πόλη. Ιδιαίτερα, ο μόλυβδος, αλλά και το αρσενικό σε μικρότερο βαθμό, εμφανίζονται εμπλουτισμένα σε πάρκα και δασικές περιοχές της πόλης και η προέλευση του μόλυβδου οφείλεται κυρίως στους ρύπους, ενώ το αρσενικό οφείλεται κατά βάση στη λιθολογία, χωρίς να αποκλείεται, όμως, η προέλευση του από τις ανθρώπινες δραστηριότητες.

1.2.2. Άργος

Το Άργος αποτελεί πόλη της Πελοποννήσου, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.1., και χαρακτηρίζεται ως η μεγαλύτερη του νομού Αργολίδας με πληθυσμό γύρω στους 22.000 κατοίκους και εκτείνεται σε χαμηλό υψόμετρο, κοντά στα 40 μέτρα. Ο δήμος Άργους - Μυκηνών είναι ένας από τους αρχαιότερους τόπους στην Ευρώπη. Γι' αυτό και υπάρχουν πολλά αρχαία μνημεία και οι αγροτικές καλλιέργειες γύρω από την πόλη έχουν πλούσιο παρελθόν. Ο νομός της Αργολίδας χαρακτηρίζεται από περίπλοκη γεωλογία (Εικόνα 1.3.), καθώς εμφανίζονται οι 3 κύριες ενότητες της Τρίπολης, της Πίνδου και της Υποπελαγονικής, αλλά και η σειρά Φυλλιτών - Χαλαζιτών, η οποία αποτελεί το υπόβαθρο της Πελοποννήσου και της Κρήτης. Στην περιοχή του Άργους έχουμε και μεταλλικά ιζήματα να υπέρκεινται των προηγούμενων ενοτήτων. Επίσης, έχουμε εμφάνιση πολλών οφιολιθικών μαζών και υπερμαφικών πετρωμάτων κι αυτό οφείλεται στο ότι η Αργολίδα αποτελεί ένα παλαιό ηπειρωτικό περιθώριο που δημιουργήθηκε μέσα από τις διαδικασίες της απόκλισης λιθοσφαιρικών πλακών, της πλήρους ανάπτυξης ενός παθητικού περιθωρίου, του κλεισίματος ενός ωκεανού και της τοποθέτησης των οφιολίθων και τελικά της σύγκλισης - σύγκρουσης ηπειρωτικού φλοιού (Ξυπολιάς Π., 2000).

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ Η ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ



1.3. Γενικευμένος τεκτονικός και γεωλογικός χάρτης της Βόρειας Πελοποννήσου, όπου διακρίνονται οι κύριες τεκτονοστρωματογραφικές ενότητες (Ξυπολιάς, 2000).

Σύμφωνα με μια γεωχημική έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην ευρύτερη περιοχή του Άργους, συλλέχθηκαν 66 εδαφικά δείγματα μέσα και γύρω από την πόλη του Άργους κατά μήκος του δρόμου σε τυχαία σημεία δίπλα από αυτόν (Kelepertzis, 2014). Στην περιοχή υπάρχουν πολλές καλλιέργειες, κυρίως ελιές και πορτοκαλεώνες. Εμφανίζονται κυρίως Τεταρτογενή αλλουβιακά ιζήματα στην επιφάνεια του εδάφους, ενώ γύρω τα βουνά χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση ανθρακικών πετρωμάτων και φλώσιξη που αποτελείται από μάρμαρα, ψαμμίτες και σχιστόλιθους. Τα δείγματα πάρθηκαν από τα ανώτερα 20 εκατοστά του εδάφους και προέκυψαν αποτελέσματα για τα στοιχεία Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, As, Cd, P, Cr και K μέσω ανάλυσης των γεωχημικών διαλυμάτων με ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) με χαμηλά όρια ανίχνευσης.

Αυξημένες συγκεντρώσεις στα Ni, Cr, Co, Fe και Mn οφείλονται στην υπερβασική γεωλογία της περιοχής, αλλά υψηλές τιμές του μαγγανίου μπορούν να οφείλονται στην ευρεία χρήση λιπασμάτων, χωρίς όμως να αποτελούν κύριο παράγοντα στη συγκέντρωση του μαγγανίου. Η εξάπλωση του εμπλουτισμού των Cu, Zn, Cd, Pb οφείλεται στην έντονη χρήση γης και ιδιαίτερα στην καλλιέργεια πορτοκαλεώνων. Ο εμπλουτισμός σε χαλκό στα καλλιεργημένα εδάφη οφείλεται στη χρήση μυκητοκτόνων, ενώ ο εμπλουτισμός σε κάδμιο, μόλυβδο, αλλά και αρσενικό σε μικρότερο βαθμό, οφείλεται στη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων. Τέλος, η μεγάλη γεωχημική μεταβλητότητα του νικελίου, του χρωμίου, του κοβαλτίου και του μαγγανίου μπορεί να εξηγηθεί από την αφθονία των διάφορων φάσεων ορυκτών στα

εδάφη που φιλοξενούν νικέλιο και χρώμιο και είναι δυνατόν να τα απελευθερώσουν, όταν έρθουν σε επαφή με το μίγμα aqua regia, το οποίο αναμίχθηκε στα δείγματα.

1.2.3. Βόλος

Ο Βόλος βρίσκεται στη Θεσσαλία (Εικόνα 1.1.), είναι η πρωτεύουσα του νομού Μαγνησίας και αποτελεί βιομηχανική πόλη μεσαίου μεγέθους που αριθμεί περίπου 150.000 κατοίκους και εκτείνεται σε υψόμετρο ως τα 300 μέτρα. Στην πόλη υπάρχει λιμάνι, οπότε υπάρχει και ανάπτυξη του τουρισμού, εργοστάσια χάλυβα και τσιμέντου, αλλά αναπτύσσονται και γεωργικές καλλιέργειες σε ένα κομμάτι της περιοχής. Η γεωλογία της περιοχής (Εικόνα 1.4.) χαρακτηρίζεται ποικίλη και περιλαμβάνει πετρώματα της μεταμορφωμένης Πελαγονικής ζώνης και παρουσιάζονται από το παλαιότερο έως το νεότερο ως εξής (Μουντράκης, 2015):

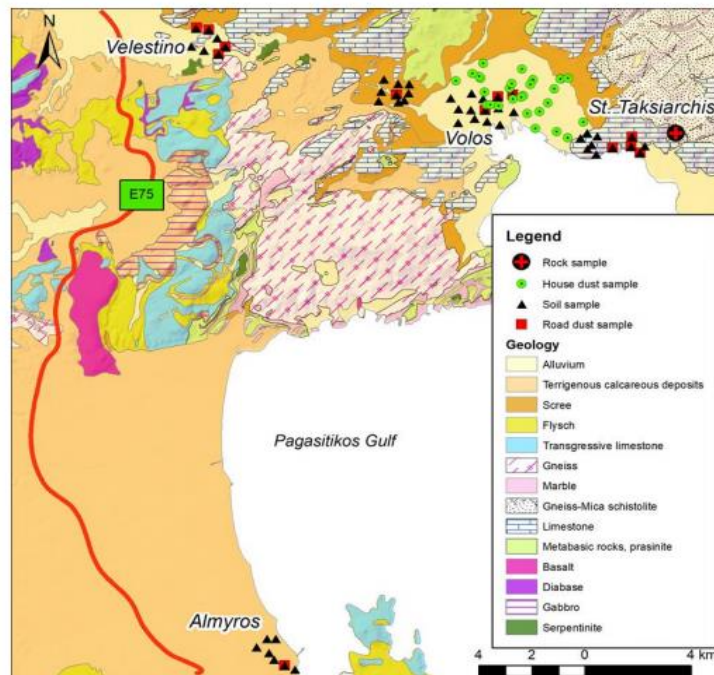
Α) Σχιστόλιθοι - Σχιστογενέσιοι Φυλλίτες - Χαλαζίτες (Αν. Παλαιοζωικό - Κατ. Τριαδικό),

Β) Μάρμαρα και κρυσταλλικοί Δολομίτες (Μέσο Τριαδικό - Αν. Ιουρασικό),

Γ) Πράσινοι Γενέσιοι - Σχιστογενέσιοι,

Δ) Αμφιβολιτικοί - Επιδοιτικοί - Χλωριτικοί Σχιστόλιθοι.

Επίσης, εμφανίζονται αποθέσεις ιζημάτων ηλικίας Πλειόκαινου - Πλειστοκαινού στην περιοχή των εργοστασίων, οι οποίες συνίστανται από αργλοαμμώδη υλικά και αργίλους κατά κύριο λόγο. Εμφανίζονται και πιο σύγχρονες αποθέσεις ιζημάτων στην ευρύτερη περιοχή.



1.4. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης (Kelepertzis, 2020). Στην εικόνα παρουσιάζονται και τα σημεία δειγματοληψίας από την εργασία Kelepertzis et al., 2020.

Σύμφωνα με μια γεωχημική έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην ευρύτερη περιοχή του Βόλου συλλέχθηκαν 49 δείγματα από τα ανώτερα 10 cm του εδάφους σε 5 περιοχές που θεωρείται ότι υπάρχει μόλυνση του εδάφους, γύρω από 2 εργοστάσια χάλυβα, στη βιομηχανική δυτική πλευρά της πόλης, στο εργοστάσιο τσιμέντου στα ανατολικά της πόλης και στον πυρήνα της πόλης (Kelepertzis et al., 2020). Επιπλέον, συλλέχθηκαν 15 δείγματα δρόμου τυχαία σε αποστάσεις μικρότερες των 10 μέτρων από τον αυτοκινητόδρομο και 24 δείγματα σκόνης από σπίτια κατοίκων της πόλης του Βόλου. Υπολογίστηκαν οι ολικές συγκεντρώσεις των στοιχείων Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, Zn με χρήση ICP-OES και ICP-MS, όπου χρειαζόταν.

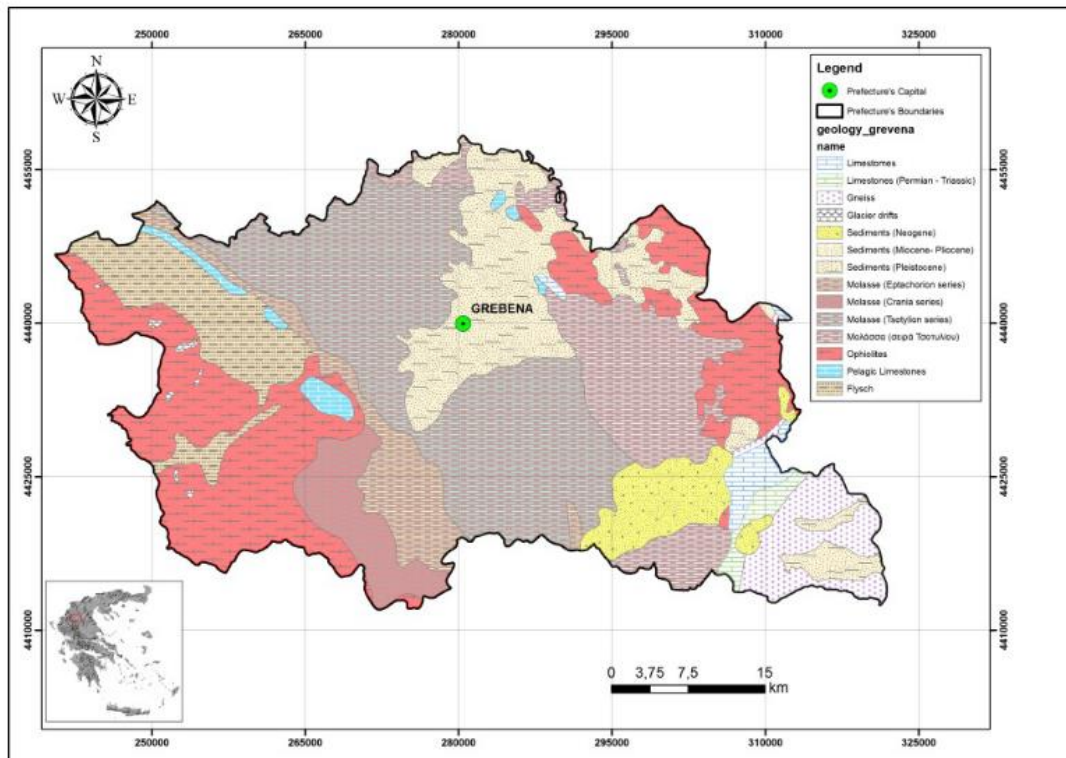
Τα στοιχεία Pb, Zn, Cd εμφανίζονται εμπλουτισμένα γύρω από το εργοστάσιο στο Βελεστίνο, ενώ χαμηλότερο βαθμό εμπλουτισμού παρουσιάζει και το As. Τα εδάφη της πόλης βρέθηκαν μέτρια εμπλουτισμένα σε Pb, Zn, η εργοστασιακή περιοχή μεταξύ του Βόλου και του Αλμυρού βρέθηκε χαμηλά εμπλουτισμένη σε Cd, Pb, Zn, As, ενώ υψηλός εμπλουτισμός για Pb και μέτριος για Cd, Sb υπολογίστηκε γύρω από το εργοστάσιο τσιμέντου. Έτσι, λοιπόν καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις μόλυβδου, ψευδαργύρου, χαλκού και καδμίου αντικατοπτρίζουν την περιφερειακή ανθρωπογενής μόλυνση που σχετίζεται με τη λειτουργία των χαλυβουργιών και τις εκπομπές αερίων από τα οχήματα, τα υψηλά φορτία αρσενικού, θαλίου και αντιμονίου οφείλονται στην τοπική μεταλλοφορία γύρω από το εργοστάσιο τσιμέντου και οι αυξημένες τιμές σε χρώμιο, μαγγάνιο, νικέλιο οφείλονται στα οφιολιθικά πετρώματα της περιοχής.

Τα δείγματα σκόνης εμφανίζονται περισσότερο εμπλουτισμένα στα περισσότερα στοιχεία συγκριτικά με τα δείγματα εδάφους, εκτός από το αρσενικό και το νικέλιο, τα οποία εμφανίζονται ομοιόμορφα και στις δύο περιπτώσεις, και το χρώμιο, το οποίο έχει μεγαλύτερη εμφάνιση στα δείγματα κοντά σε δρόμο. Το συνολικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι κύρια ανθρωπογενής πηγή μόλυνσης σε Pb για το έδαφος και τις σκόνες αποτελεί η βιομηχανική δραστηριότητα στην περιοχή που σχετίζεται με τη χαλυβουργία. Σαφώς, οι εκπομπές των οχημάτων συνέβαλαν επιπλέον στην αυξημένη συγκέντρωση μόλυβδου, αλλά σε μικρότερο βαθμό, κι έτσι επηρεάζεται η γεωχημική σύνθεση σκόνης σε δρόμους και σπίτια.

1.2.4. Γρεβενά

Τα Γρεβενά αποτελούν πόλη της Μακεδονίας και βρίσκονται στη δυτική Μακεδονία (Εικόνα 1.1.). Αποτελούν μια μικρή πόλη που βρίσκεται κατά μέσο όρο στο υψόμετρο των 530 μέτρων και αριθμεί κοντά στους 13.000 μόνιμους κατοίκους. Η γεωλογία της περιοχής (Εικόνα 1.5.) παρουσιάζει αρκετά στοιχεία, καθώς στην περιοχή εντοπίζονται η Πελαγονική ενότητα, η Υποπελαγονική ενότητα και η ενότητα της Πίνδου. Σε αυτές βρίσκουμε κυρίως φλύσχη, οφιολίθους, ασβεστόλιθους, γνεύσιους και μολασσικούς

σχηματισμούς, ενώ από πάνω τους υπέρκεινται σε ορισμένες τοποθεσίες ιζήματα Νεογενούς έως Πλειστοκαινικής ηλικίας (Tsiaras & Domakinis, 2013).



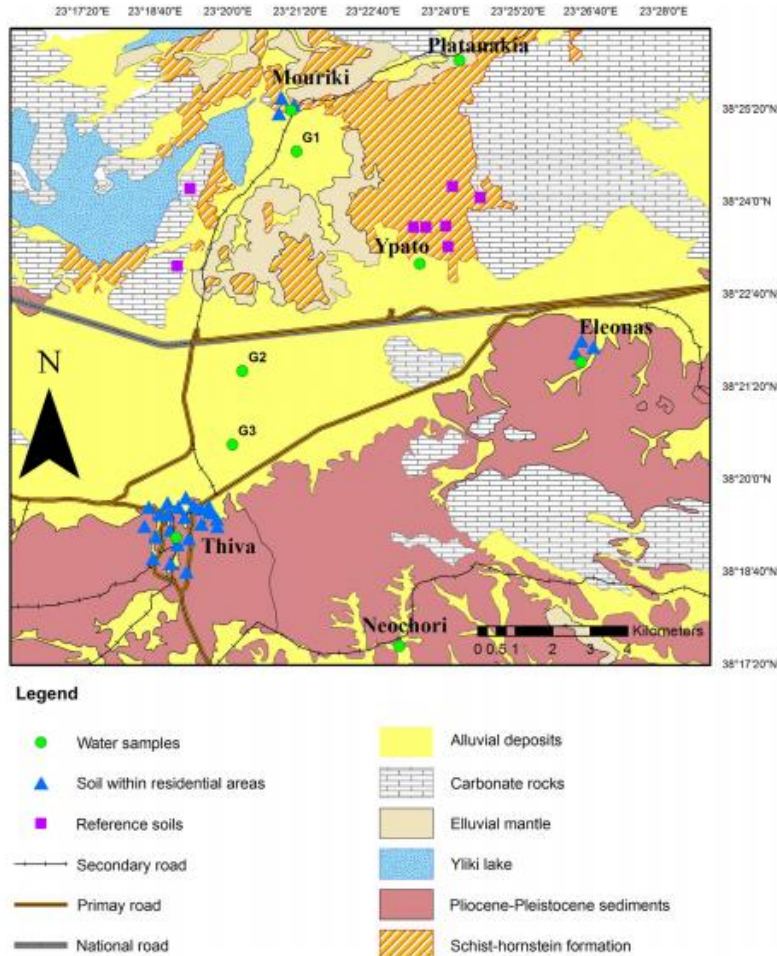
1.5. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής των Γρεβενών (Tsiaras & Domakinis, 2013).

Στην περιοχή δεν έχει πραγματοποιηθεί κάποια ολοκληρωμένη γεωχημική έρευνα όσον αφορά τις συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων, αλλά όπως αντιλαμβανόμαστε από την έρευνα που έχει διεξαχθεί στην περιοχή με σκοπό την απόδειξη της σχέσης των δασών που περιέχουν μανιτάρια με τη γεωλογία της περιοχής κάνοντας χρήση του λογισμικού του G.I.S. (Tsiaras & Domakinis, 2013), αντιλαμβανόμαστε ότι στην περιοχή κυριαρχούν μολασσικοί σχηματισμοί, οφιολίθοι κι ο φλύσχης. Έτσι, αναμένουμε υψηλές συγκεντρώσεις των Cr, Mn, Co, Ni, ίσως και του As, εξαιτίας της επικράτησης της υπερμαφικής σύστασης στα πετρώματα της περιοχής.

1.2.5. Θήβα

Η πόλη της Θήβας βρίσκεται στην Στερεά Ελλάδα (Εικόνα 1.1.), είναι η πρωτεύουσα του νομού Βοιωτίας και αποτελεί μια από τις αρχαιότερες πόλεις της Ελλάδας. Αριθμεί περίπου 22.800 κατοίκους και εκτείνεται σε υψόμετρο κατά μέσο όρο 215 μέτρων. Η γεωλογία της περιοχής (Εικόνα 1.6.) χαρακτηρίζεται από Πλειοκαινικά - Πλειστοκαινικά ιζήματα που περιέχουν μάργες, αργίλους και ψαμμίτες, και αλλουβιακές αποθέσεις. Τα αλλουβιακά εδάφη αντικατοπτρίζουν την αποσάθρωση παλαιότερων γεωλογικών σχηματισμών, όπως οι σχιστόλιθοι, τα ανθρακικά πετρώματα και τα υπερμαφικά πετρώματα (Kelepertzis, 2014). Σημαντική κρίνεται η εμφάνιση Αρτέμιος Ρούσσοσ Αθήνα 2021

οφιολιθικών συμπλεγμάτων, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στη γεωλογία της περιοχής.



1.6. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης και τα δείγματα εδάφους και νερού για την εργασία του Kelepertzis, 2014. Τα G1, G2, G3 αναφέρονται στα δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από την κοιλάδα.

Σύμφωνα με μια γεωχημική έρευνα συλλέχθηκαν 29 εδαφικά δείγματα και κάποια δείγματα νερού από την πόλη της Θήβας και τα γύρω χωριά με σκοπό τη διερεύνηση της μόλυνσης νερών και εδαφών, τα οποία είναι πιθανόν να προκαλέσουν προβλήματα υγείας στους ανθρώπους (Kelepertzis, 2014). Οι συγκεντρώσεις ορισμένων χημικών στοιχείων υπολογίστηκαν και από τα αποτελέσματα προκύπτουν αρκετά συμπεράσματα. Ο Cu δείχνει εμπλουτισμό στα περισσότερα δείγματα, τα στοιχεία Pb, Zn δείχνουν σχετικό εμπλουτισμό σε μερικά δείγματα και τα στοιχεία Ni, Cr, Co, Mn εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις σε ορισμένα δείγματα. Όσον αφορά τα δείγματα νερού, εκεί προσοχή πρέπει να δοθεί στις αυξημένες συγκεντρώσεις Cr (VI), δηλαδή στις συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου.

Συμπερασματικά, το νικέλιο, το κοβάλτιο και το μαγγάνιο συνδέονται με τα υπερβασικά πετρώματα, οπότε έχουν φυσική προέλευση. Το χρώμιο σχετίζεται σε ορισμένες περιπτώσεις με τον σίδηρο, καθώς το χρώμιο ενσωματώνεται στη δομή άμορφων ή καλά κρυσταλλωμένων μεταλλικών

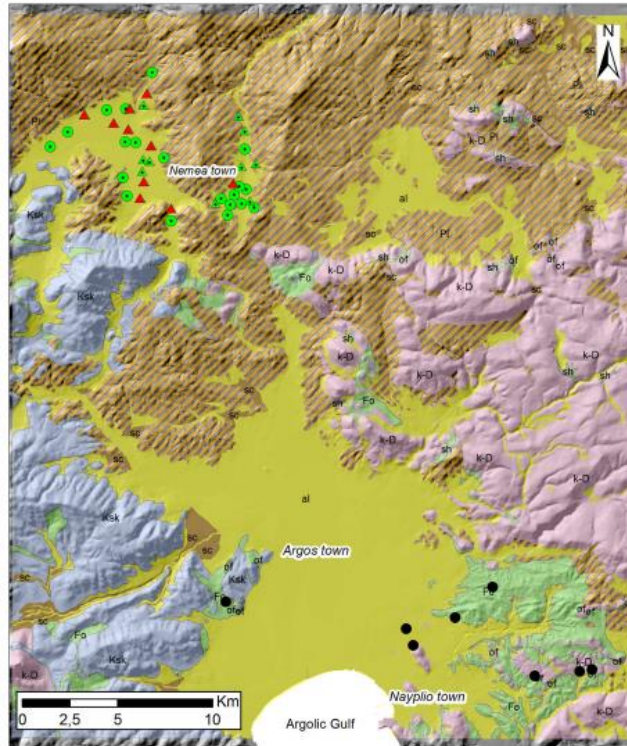
οξειδίων Fe. Το ασβέστιο, το στρόντιο, ο ψευδάργυρος και το κάδμιο συνδέονται με τα ανθρακικά πετρώματα. Ωστόσο, η αύξηση των Pb, Zn, Cu, Cd τοπικά οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, αλλά σε γενική κλίμακα στην περιοχή δεν υπάρχει μεγάλη επιρροή σε αυτά τα χημικά στοιχεία από τους ανθρώπους. Μάλιστα, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος συνδέονται με αργιλικά ορυκτά, τα οποία έχουν σχηματιστεί από τις καιρικές διαδικασίες και αυτά τα ορυκτά παγιδεύουν τέτοια μέταλλα, όπως ο Cu κι ο Zn. Οι αυξημένες τιμές Ni, Cr έχουν μελετηθεί και ευρύτερα στην κοιλάδα της Θήβας (Kelepertzis et al., 2013) κι έχει δειχθεί ότι αυτά τα χημικά στοιχεία οφείλουν την προέλευσή τους σε φυσική πηγή και συγκεκριμένα στα οφιολιθικά πετρώματα της περιοχής.

1.2.6. Νεμέα

Η Νεμέα είναι μια μικρή πόλη στην Πελοπόννησο, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.1., μερικά χιλιόμετρα νοτιοδυτικά της Κορίνθου, και αριθμεί περίπου 3.800 μόνιμους κάτοικους. Τοποθετείται σε υψόμετρο κατά μέσο όρο 320 μέτρων και περιτριγυρίζεται από πολλές καλλιέργειες, με χαρακτηριστικότερες αυτές των αμπελώνων, αποτελώντας ουσιαστικά μια περιοχή που επικρατεί το μεσογειακό κλίμα. Η γεωλογία της (Εικόνα 1.7.) ποικίλει (Chiari et al., 2013, Photiades, 2010) και χαρακτηρίζεται από :

- Α) πελαγικούς και δολομιτικούς ασβεστόλιθους ρηχών νερών,
- Β) ραδιολαρίτες και μάργες που περιλαμβάνουν τα οξείδια κονδύλων και είναι καλυμμένα ή πλούσια σε Mn,
- Γ) φλύσχη που περιέχει αμμώδη μάρμαρα, ψαμμίτες, ασβεστόλιθους και άλλα κλαστικά υλικά,
- Δ) οφιολιθικά πετρώματα που συμπεριλαμβάνουν και μικρά σερπεντινωμένα τεμάχια πετρωμάτων.

Επίσης, συναντώνται μεταλλικά ιζηματα, τα οποία καλύπτουν το αλπικό υπόβαθρο και περιλαμβάνουν μάρμαρα, ψαμμίτες και κροκαλοπαγή. Η αμπελοργία αναπτύσσεται κυρίως στα αλλουβιακά εδάφη της περιοχής.



1.7. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης (Tataris & Maragoudakis, 1964, Papastamatiou et al., 1960) για την εργασία των Kelepertzis et al., 2017. Σύμβολα γεωλογικών σχηματισμών :

al: alluvial deposits, sc: scree and debris, Pl: marls, Fo: flysch, Ksk: pelagic limestone, sh: shale and chert, k-D: dolomitic limestone, of: ophiolitic rocks.

Σύμφωνα με τη γεωχημική έρευνα στην περιοχή της Νεμέας (Kelepertzis et al., 2018) συλλέχθηκαν 40 εδαφικά δείγματα από χωράφια με αμπελώνες της περιοχής. Η δειγματοληψία ακολούθησε μια δοκιμασμένη στρατηγική (Wightwick et al., 2006), κατά την οποία συλλέγεται ένα σύνθετο δείγμα από όσο το δυνατόν περισσότερους αμπελώνες, αντί να συλλεχθούν πολλά δείγματα από λίγους αμπελώνες. Τα 20 δείγματα συλλέχθηκαν από τα ανώτερα 20 εκατοστά τους εδάφους, ενώ τα άλλα 20 στα ανώτερα 50 εκατοστά του εδάφους από τυχαίους αμπελώνες. Όλα τα δείγματα πάρθηκαν από συγκεκριμένες αποστάσεις από το δρόμο και επειδή σκοπός της εργασίας είναι η ανίχνευση μεγάλης συγκέντρωσης Cu, τα δείγματα συλλέχθηκαν κοντά στα αμπέλια κι όχι ανάμεσα στις γραμμές αμπελώνων που παρουσιάζουν χαμηλότερη συγκέντρωση Cu (Pietrzak & McPhail, 2004, Mirlean et al., 2007). Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Ca, Al, Fe, K, Mg, P, As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn υπολογίστηκαν με χρήση του ICP-MS.

Τα Cd, Pb, Zn μετρήθηκαν κάτω από τα αντίστοιχα όρια που έχουν οριστεί για τα ευρωπαϊκά γεωργικά εδάφη, ενώ τα Ca, Cd, Cu, Co, Cr, Mn, Ni ξεπερνούν τα θεσμοθετημένα όρια, τα οποία όρια όταν ξεπεραστούν σημαίνει ότι έχουμε μόλυνση των εδαφών της περιοχής στα συγκεκριμένα τοξικά στοιχεία. Το νικέλιο και ο χαλκός ξεπερνούν τα ορισμένα όρια στο 58% των περιπτώσεων στα επιφανειακά δείγματα και στο 20% στα δείγματα βάθους 50

cm. Ο Cu και ο P έχουν πιο έντονη παρουσία στα επιφανειακά δείγματα, ενώ τα As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn εμφανίζονται σχεδόν όμοια και στο έδαφος και στο υπέδαφος. Με την εφαρμογή του συντελεστή εμπλουτισμού (EF) προκύπτει ότι ο Cu δείχνει τον μεγαλύτερο εμπλουτισμό, τα P, Mn, Cd, As παρουσιάζουν μέτριο εμπλουτισμό, ενώ τα Pb, Zn, Ni, Cr, Co δεν είναι εμπλουτισμένα. Σε μεγαλύτερα βάθη, ο φώσφορος απεμπλουτίζεται, ενώ ο χαλκός παραμένει μέτρια ως σημαντικά εμπλουτισμένος σε σχέση με τα επιφανειακά δείγματα.

Το συμπέρασμα που προκύπτει από τους στατιστικούς παράγοντες είναι ότι ο εμπλουτισμός σε Cu, οφείλεται στη χρήση θεικού χαλκού ως μυκητοκτόνο στους αμπελώνες. Η εμφάνιση των Co, Ni, Cr οφείλεται στα οφιολιθικά πετρώματα της περιοχής. Ο μέτριος εμπλουτισμός των P, As, Cd, Mn οφείλεται για τα 3 πρώτα στα ανόργανα λιπάσματα και στα φυτοφάρμακα, ενώ το Mn εμφανίζει εμπλουτισμό λόγω της χαρακτηριστικής λιθολογίας της ενότητας της Πίνδου με τους κονδύλους μαγγανίου, οι οποίοι περιλαμβάνουν και μικρές ποσότητες Fe και χαμηλές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων, όπως ο Cu, ο Zn, το Ni, το Co κι ο Pb. Τέλος, αντιλαμβανόμαστε ότι ο Cu μετακινείται σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα στα εδάφη της περιοχής, εξαιτίας της έκπλυσης και της άροσης (βαθιού οργώματος) πριν από την αναφύτευση των αμπελών.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

2.1. Χαρακτηριστικά εδαφών

Τα δυνητικά τοξικά στοιχεία συναντώνται συχνά στο έδαφος και την σκόνη. Το έδαφος αποτελεί τμήμα του αποσαθρωμένου πετρώματος στην επιφάνεια της γης και συνίσταται από πολλούς εδαφικούς ορίζοντες, οι οποίοι το καθιστούν περίπλοκο σχηματισμό. Οι εδαφικοί ορίζοντες είναι τα χαρακτηριστικά στρώματα του εδάφους, τα οποία διαφέρουν σε φυσική και χημική σύσταση, οργανικό υλικό και δομή. Οι εδαφικοί ορίζοντες διαμορφώνονται από τις κλιματικές μεταβολές, τους ζώντες στο έδαφος οργανισμούς και την επιφανειακή διαμόρφωση της χέρσου. Οι ορίζοντες συνήθως δημιουργούνται από την εκλεκτική συγκέντρωση ή απομάκρυνση συγκεκριμένων ιόντων, κολλοειδών και χημικών ενώσεων. Αυτή η συγκέντρωση και απομάκρυνση προκαλείται από την κατεισδυση προς τα μεγαλύτερα βάθη του νερού. Η κατακόρυφη τομή των οριζόντων του εδάφους ονομάζεται εδαφικό προφίλ. Οι ορίζοντες εδάφους, οι οποίοι εμφανίζονται συχνά σε ένα εδαφικό προφίλ είναι οι O, A, E, B, C και R (Τσιραμπίδης, 2008)

Αναλυτικότερα, ο ορίζοντας O είναι ο ανώτερος κι αυτός που περιέχει τη βλάστηση, ενώ μέσα του ζουν και πολλοί έμβιοι οργανισμοί. Ο ορίζοντας A μπορεί να υποδιαιρεθεί σε ορίζοντα A1, όπου βρίσκονται τα οργανικά θραύσματα και σε ορίζοντα A2, όπου αποτελεί τη ζώνη έκπλυσης με οργανικό υλικό (χούμος). Γενικότερα, ο ορίζοντας A χαρακτηρίζεται από την αποσύνθεση οργανικού υλικού, γι' αυτό και το χρώμα του είναι μαύρο, και χαρακτηρίζεται από την οξείδωση και την έκπλυση του εδάφους. Στον επόμενο ορίζοντα, τον E, κόκκοι μεγέθους αργίλου, καθώς και οξείδια του αργιλίου και του σιδήρου απομακρύνονται από αυτόν προς μεγαλύτερα βάθη, εξαιτίας της έκπλυσής τους από το κατεισδύων νερό. Στον ορίζοντα αυτόν απομένουν μονάχα καθαροί κόκκοι άμμου και χονδρόκοκκης ιλύος. Ακολουθεί ο ορίζοντας B, στον οποίο κόκκοι αργίλου, οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου, καθώς και οργανικό υλικό που εκπλύθηκαν από τους ορίζοντες A και E αποτίθενται σε κρυσταλλική ή άμορφη κατάσταση. Είναι εξαιρετικά πυκνό και συνεκτικό στρώμα, εξαιτίας της πλήρωσης των διάκενων των κόκκων με οξείδια και άργιλο. Πρέπει να σημειωθεί ότι το ριζικό σύστημα των φυτών διεισδύει σε αυτούς τους τρεις ορίζοντες (A, B, E), οπότε επηρεάζει σε ένα βαθμό τον σχηματισμό και την ανάπτυξή τους. Κάτω από τον ορίζοντα B, βρίσκεται ο ορίζοντας C, ο οποίος δεν θεωρείται εδαφικός ορίζοντας. Ουσιαστικά πρόκειται για μια ενδιάμεση στρώση μεταξύ εδάφους και μητρικού πετρώματος, στην οποία λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες της αποσάθρωσης, οπότε έχουμε την εμφάνιση του εξαλλοιωμένου

μητρικού πετρώματος (σαπρολίτης) και του θρυμματισμένου μητρικού πετρώματος. Έτσι, δημιουργείται ο μανδύας αποσάθρωσης τα υλικά του οποίου μπορούν να αποτελέσουν προϋπάρχον υλικό για τον σχηματισμό εδάφους. Τέλος, υπάρχει ο ορίζοντας R, στον οποίο τοποθετείται το μητρικό υγιές πέτρωμα. Όλοι οι οριζόντες εδαφών που προαναφέρθηκαν μπορούν να παρατηρηθούν στην εικόνα 2.1. (Τσιραμπίδης, 2008).



2.1. Απεικόνιση των εδαφικών οριζόντων σε ένα εδαφικό προφίλ (Τσιραμπίδης, 2008).

Τα κύρια συστατικά του εδάφους είναι τα ανόργανα υλικά, η άμμος, η ιλύς και η άργιλος. Η ταξινόμηση αυτή βασίζεται στο μέγεθος των σωματιδίων:

- ◆ Άμμος -> 2mm-62,5μm
- ◆ Ιλύς -> 62,5-4 μm
- ◆ Άργιλος -> <62,5 μm
- ◆ Πηλός -> μείγμα ιλύς και αργίλου

Η κοκκομετρική ταξινόμηση των εδαφών γίνεται ανάλογα με το ποσοστό άμμου, ιλύος και αργίλου. Έτσι τα εδάφη χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες (Τσιπούρα - Βλάχου, 2017) :

A. Τα αμμώδη ή ελαφρά εδάφη, τα οποία είναι πολύ χαλαρά χωρίς συνεκτικότητα και έχουν μεγάλη περατότητα,

B. Τα πηλώδη ή μεσαία εδάφη, τα οποία έχουν περίπου ίσα ποσοστά άμμου, ιλύος και αργίλου και ιδιότητες ενδιάμεσες των δύο άλλων κατηγοριών.

C. Τα αργιλώδη ή βαριά εδάφη, τα οποία έχουν μεγάλη πλαστικότητα, μικρή περατότητα και μεγάλη συνεκτικότητα.

Άλλους τύπους εδαφών συνιστούν τα ασβεστικά, τα πυριτικά, τα όξινα κ.λπ.

2.2. Ρύπανση εδαφών

Η κοκκομετρική ταξινόμηση των εδαφών παίζει καθοριστικό ρόλο στην ανακατανομή των ιχνοστοιχείων στο περιβάλλον και στους ζωντανούς οργανισμούς. Ιχνοστοιχεία ονομάζονται συγκεκριμένα ανόργανα χημικά στοιχεία, οπού απαντούν συνήθως σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα εδάφη (<1000 mg/kg) και η παρουσία τους σε πολύ μικρές ποσότητες στους οργανισμούς κρίνεται απαραίτητη. Ωστόσο, η μεγάλη συσσώρευση τους στα εδάφη, εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, ελλοχεύει πολλούς κινδύνους για το περιβάλλον και τους οργανισμούς, ιδιαίτερα όταν φτάσουμε στο στάδιο να υπάρχει ρύπανση του εδάφους. Έτσι, λοιπόν, η ρύπανση του εδάφους αφορά στη συγκέντρωση ρυπογόνων ουσιών (μετάλλων, ιχνοστοιχείων κλπ.) 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. Όσον αφορά τις ανθρώπινες δραστηριότητες, η ρύπανση του εδάφους συχνά οφείλεται στη χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων, στην κακή διαχείριση των απορριμμάτων, σε ατυχήματα που συμβαίνουν σε εργοστάσια, στις μεταφορές τοξικών αποβλήτων και στις εξορυκτικές δραστηριότητες (ορυχεία, μεταλλεία). Η ρύπανση του εδάφους σχεδόν ποτέ δεν είναι μεμονωμένη, αλλά είναι δυνατόν να συνδέεται με τη ρύπανση του αέρα, των νερών και του υπεδάφους.

Οι επιπτώσεις από την ρύπανση του εδάφους είναι εμφανείς εκτός από την αισθητική εικόνα της περιοχής, την οικονομική και κοινωνική πρόοδο, και στην ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, τη χλωρίδα, την πανίδα, καθώς και σε 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 συνέπειες. Αυτές δεν συνδέονται μόνο με το κόστος αποκατάστασης, αλλά και με την αξία και τη χρήση της γης, και τον τρόπο που επηρεάζονται οι γύρω περιοχές από το ρυπασμένο πεδίο.

Οι 3 κύριες αιτίες ρύπανσης του εδάφους από τον ανθρώπινο παράγοντα αποτελούν οι αγροτικές δραστηριότητες, οι βιομηχανικές δραστηριότητες και η αστικοποίηση.

Στην πρώτη περίπτωση έχουμε τη χρήση μυκητοκτόνων, φυτοφαρμάκων, χημικών λιπασμάτων στις καλλιέργειες, με σκοπό την αύξηση της παραγωγής και της διατήρησης - συντήρησης της σοδειάς. Όμως, μέσα σε όλα αυτά περιέχονται ίχνη από τοξικά μέταλλα και μεταλλοειδή, τα οποία παραμένουν στο έδαφος και συσσωρεύονται στους επιφανειακούς ορίζοντες, ειδικά στα σημεία κοντά στις ρίζες των φυτών. Η αυξανόμενη χρήση τους τις τελευταίες δεκαετίες έχει επιφέρει τις συνέπειες στην επιφάνεια του εδάφους με

συγκέντρωση ενώσεων μεγάλης τοξικότητας με κυρίαρχα ιχνοστοιχεία, το αρσενικό (As), τον ψευδάργυρο (Zn), τον χαλκό (Cu).

Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε τη ρύψη βιομηχανικών αποβλήτων, τα οποία μπορούν να περιέχουν συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, όπως ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), το κάδμιο (Cd), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni), το αρσενικό (As) κ.ά. Δεν απαιτείται να βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά στερεά απόβλητα είτε στα οικιστικά απόβλητα, αλλά η είσοδος τους στις τροφικές αλυσίδες και η βιολογική τους συσσώρευση αυξάνει σημαντικά την τοξικότητά τους. Η ανεξέλεγκτη διάθεση απορριμμάτων αποτελεί παγκοσμίως σημαντικό ζήτημα και ιδιαίτερα στη χώρα μας, ακόμα και στις μέρες μας υπάρχουν κοντά στους 1.500 χώρους ανεξέλεγκτης διάθεσης αποβλήτων (Χ.Α.Δ.Α.), οι οποίοι δεν έχουν αντικατασταθεί ολοκληρωτικά από κάποιο σύγχρονο τρόπο διάθεσης των απορριμμάτων φιλικότερο προς το περιβάλλον. Για παράδειγμα, κάποιοι από αυτούς τους τρόπους είναι η ανακύκλωση ορισμένων υλικών (χαρτί, μέταλλο, πλαστικό, γυαλί), η υγειονομική ταφή, η λιπασματοποίηση, η άλεση και η πολτοποίηση, καθώς και η καύση των απορριμμάτων.

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας ρύπανσης του εδάφους, αλλά και γενικότερα του οικοσυστήματος, αποτελεί η κυκλοφορία των οχημάτων, τα οποία εκπέμπουν μεγάλο αριθμό καυσαερίων στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση τοξικών στοιχείων στην ατμόσφαιρα και την μετέπειτα είσοδο τους στη βιόσφαιρα και στον υδροφόρο ορίζοντα. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται συχνά σε αστικές πόλεις, όπου κυκλοφορούν πολλά οχήματα (π.χ. Αθήνα, Θεσσαλονίκη κ.λπ.).

Το έδαφος μπορεί να εμφανιστεί εμπλουτισμένο σε μέταλλα, λόγω του γεωλογικού παράγοντα, δηλαδή εξαιτίας της φυσικής προέλευσης των μετάλλων. Οι φυσικές αιτίες που επιδρούν στην αύξηση της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων (Saaltink et al., 2013) είναι οι καιρικές συνθήκες, οι αντιδράσεις των Fe-Al οξειδίων με ορυκτά, τα αργιλικά ορυκτά, τα ανθρακικά ορυκτά, τα μαγνησιούχα αργιλικά ορυκτά, οι άστριοι και το οργανικό υλικό, το οποίο επηρεάζεται κι από τις γεωργικές δραστηριότητες (ανθρώπινη επιρροή). Μάλιστα, υποστηρίζεται ότι οι γεωγενείς παράγοντες είναι σημαντικότεροι από τους γεωργικούς για τον υπολογισμό της γεωχημικής σύστασης των εδαφών (Saaltink et al., 2013).

Γίνεται αντιληπτό ότι η ρύπανση των εδαφών από τα δυνητικά τοξικά στοιχεία αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα που καλείται να επιλύσει ο άνθρωπος, αν θέλει την επικράτηση ενός υγιούς οικοσυστήματος. Τα εδάφη που βρίσκονται σε αστικές περιοχές αποτελούνται από διαφορετικά ιχνοστοιχεία από αυτά που συγκεντρώνονται σε αγροτικά εδάφη ή σε εδάφη που επικρατεί ο γεωλογικός παράγοντας. Τα κύρια μέταλλα που θα μελετηθούν στην παρούσα εργασία είναι ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb), ο ψευδάργυρος (Zn), το νικέλιο (Ni), το χρώμιο (Cr) και το μαγγάνιο (Mn) και τα στοιχεία αναφοράς, δηλαδή ο σίδηρος (Fe) και το αργίλιο (Al).

2.3. Δυνητικά τοξικά στοιχεία

Τα χημικά στοιχεία στο έδαφος αναφέρονται ως ιχνοστοιχεία, λόγω της εμφάνισής τους σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 100 mg/kg. Τα περισσότερα από αυτά τα ιχνοστοιχεία που είναι σημαντικά για το περιβάλλον και για την υγεία των ζωντανών οργανισμών αποτελούν τα μέταλλα, όπως ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, το χρώμιο κ.λπ. Άλλα ιχνοστοιχεία που κρίνονται ιδιαίτερης σημασίας είναι τα μεταλλοειδή (π.χ. αντιμόνιο, αρσενικό), τα μη μέταλλα (π.χ. σελήνιο), τα ακτινοειδή (π.χ. ουράνιο) και τα αλογόνα, όπως είναι το φθόριο και το ιώδιο (Hooda, 2010).

Τα ιχνοστοιχεία αλλιώς ονομάζονται και <<τοξικά στοιχεία>> ή <<βαρέα μέταλλα>> αν και κανένας από αυτούς τους όρους, από χημικής άποψης, δεν καλύπτει το σύνολο τους. Ο όρος <<βαρέα μέταλλα>> είναι ευρέως αναγνωρισμένος όρος για ομάδες στοιχείων με πυκνότητα μεγαλύτερη από 6 g/cm, αλλά δεν είναι όλα ιχνοστοιχεία. Επίσης, ο όρος <<τοξικά στοιχεία>> δεν είναι κατάλληλος, καθώς τα ιχνοστοιχεία γίνονται τοξικά για τους ζωντανούς οργανισμούς μόνο όταν εκτεθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις αυτών. Για αυτό το λόγο, τα ιχνοστοιχεία αναφέρονται συχνά ως **δυνητικά τοξικά στοιχεία**, καθώς ο όρος είναι πιο περιεκτικός και πιο κατάλληλος από τις χρήσεις των όρων βαρέα μέταλλα ή τοξικά στοιχεία (Hooda, 2010).

Παρακάτω παρουσιάζονται τα 6 δυνητικά τοξικά στοιχεία που μελετώνται στην παρούσα εργασία :

2.3.1. Χαλκός (Cu)

Το χημικό στοιχείο **χαλκός (Copper)** είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29, το σύμβολό του είναι Cu, έχει κοκκινωπό χρώμα, είναι όλκιμος και ελατός και ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης.

Οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες που παρουσιάζει είναι ότι αποτελεί μέταλλο με χαρακτηριστικό χρώμα (ερυθρό του χαλκού) και χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Επίσης, είναι μαλακός (σκληρότητα 2.5-3 στην Κλίμακα Mohs), δύστηκτος (σημείο τήξεως 1084,6° C, σημείο βρασμού 2562° C) και πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Δεν εμφανίζει οχιστότητα, ενώ έχει ανώμαλη θραύση. Είναι τελείως αδιαφανής, ακόμη και σε λεπτά ελάσματα. Δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες.

Οι κυριότερες χημικές ιδιότητες που παρουσιάζει είναι ότι εμφανίζει δύο αριθμούς οξειδωσης (+1 και +2), δεν είναι ιδιαίτερα δραστικό μέταλλο γι' αυτό και δεν αντιδρά εύκολα με άλλα στοιχεία και δεν χρησιμοποιείται ευρέως ως αναγωγικό. Στον ατμοσφαιρικό αέρα καλύπτεται αρχικά από οξειδίο του, το οποίο, με το διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε ανθρακικό χαλκό, προσδίδοντάς του πρασινωπό χρώμα. Αντιδρά με οξυγόνο, θείο και αλογόνα προς τις αντίστοιχες ενώσεις. Δεν προσβάλλεται από αραιά οξέα

ούτε από πυκνόθειικό οξύ, προσβάλλεται από το νιτρικό οξύ (HNO_3). Τέλος, έχει δύο σταθερά ισότοπα το ^{63}Cu και το ^{65}Cu .

Ο χαλκός είναι ένα από τα λίγα μέταλλα που εμφανίζονται φυσικά ως μη σύνθετα ορυκτά (δηλαδή, φυσικός χαλκός). Ο χαλκός είναι χαλκόφιλο στοιχείο και κάποια από τα πιο χαρακτηριστικά ορυκτά που σχηματίζει είναι ο χαλκοπυρίτης (CuFeS_2), ο κοβελίνης (CuS), ο μαλαχίτης [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$], ο βορνίτης (Cu_5FeS_4) και ο χαλκοσίνης (Cu_2S). Δεν θεωρείται ευκίνητο στοιχείο για αυτό οι συγκεντρώσεις του δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις (Oorts, 2013).

Κατατάσσεται 26ο σε αφθονία στη λιθόσφαιρα και η μέση αφθονία Cu στο φλοιό της γης είναι γύρω στα 60 mg/kg. Οι συγκεντρώσεις χαλκού (Cu) στο έδαφος εξαρτώνται συχνά από τη γεωλογία και σε φυσιολογικά πλαίσια κυμαίνονται μεταξύ 2 και 50 mg/kg. Η αφθονία του Cu σε πετρώματα δείχνει την τάση συγκέντρωσης του σε πυριγενή πετρώματα και σε αργιλώδη ιζήματα, αλλά γενικά η αφθονία Cu σε πετρώματα είναι πολύ μεταβλητή. Τα εδάφη που περιέχουν υψηλές ποσότητες αργιλικών ορυκτών και οργανικής ύλης συνήθως έχουν υψηλότερες φυσικές συγκεντρώσεις υποβάθρου Cu, ενώ τα χαμηλότερα περιεχόμενα του Cu εντοπίζονται συχνά σε ελαφρά αμμώδη εδάφη.

Η ευρεία χρήση του Cu είχε ως αποτέλεσμα σημαντικές ανθρωπογενείς εισόδους του μετάλλου στα εδάφη μέσω της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης και των γεωργικών εργασιών (λιπάσματα, φυτοφάρμακα κ.λπ.). Συνήθως εμφανίζεται στη διοθενή του κατάσταση (+2) και συνδέεται στενά με την οργανική ύλη σε αρκετές περιπτώσεις (Oorts, 2013).

Ο Cu μπορεί να χαρακτηριστεί τοξικός, όταν είναι βιοδιαθέσιμος σε υψηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος όχι μόνο για το περιβάλλον, αλλά και για τους ζωντανούς οργανισμούς. Βέβαια, σημαντικό ρόλο παίζουν οι ιδιότητες του εδάφους, ιδιαίτερα η καθίζηση, η συμπλοκοποίηση και η προσρόφηση (Alloway, 2013), αλλά και η ευαισθησία που εμφανίζει ο εκάστοτε οργανισμός στην τοξικότητα του χαλκού.

Ο χαλκός χρησιμοποιείται κατά κόρον σε ηλεκτρονικές συσκευές, όπως τα καλώδια, τα πηνία, οι μπαταρίες αυτοκινήτων, στη χημεία σε πολλές αντιδράσεις, σε ποικιλία κατασκευών, π.χ. στα μαγειρικά σκεύη, για στέγαση κτιρίων. Ιδιαίτερη αναφορά απαιτείται να γίνει για τη χρήση του σε φυτοφάρμακα και λιπάσματα, τα οποία χρησιμοποιούνται εκτενώς σε καλλιέργειες από τον άνθρωπο εδώ και δεκαετίες και έχουν οδηγήσει σε σημαντική αύξηση του στα επιφανειακά εδάφη.

2.3.2. Μόλυβδος (Pb)

Το χημικό στοιχείο **μόλυβδος (Lead)** είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 82, ανήκει στα βαρέα μέταλλα και είναι πυκνότερο από τα περισσότερα κοινά

υλικά, έχει το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό από όλα τα σταθερά στοιχεία και το χημικό του σύμβολο είναι Pb.

Σαν υλικό οι κύριες φυσικές του ιδιότητες είναι πως όταν κόβεται, αρχικά, έχει κυανόλευκο χρώμα, αλλά εξασθενεί σε ματ γκρι όταν εκτίθεται στον αέρα και σε γυαλιστερό ασημί όταν βρίσκεται σε υγρό. Επίσης, είναι ελατό και όλκιμο μέταλλο, με μεγάλη πυκνότητα και αντοχή στη διάβρωση, είναι πολύ μαλακό μέταλλο με σκληρότητα 1,5 στην κλίμακα Mohs.

Ο μόλυβδος μπορεί να χαρακτηριστεί χαλκόφιλο σαν χημικό στοιχείο και το κύριο ορυκτό από το οποίο εξάγεται το μέταλλο Pb είναι ο γαληνίτης (PbS). Άλλα αρκετά σημαντικά ορυκτά είναι ο αγκλεσίτης (PbSO₄), ο κερουσίτης (PbCO₃) και ο πυρομορφίτης [Pb₅(PO₄)₃Cl]. Ο μόλυβδος έχει δύο καταστάσεις οξείδωσης (+2 και +4) και βρίσκεται συνήθως στη μορφή Pb²⁺.

Η μέση περιεκτικότητα σε Pb στον φλοιό της Γης εκτιμάται περίπου στα 15 mg/kg. Η αφθονία του δείχνει μια τάση για συγκέντρωση στη σειρά οξέων των πυριγενών πετρωμάτων και των αργιλικών ιζημάτων, ενώ στα υπερμαφικά πετρώματα και τα ασβεστολιθικά ιζήματα, παρουσιάζει χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Γενικότερα, ο μόλυβδος έχει την τάση να συγκεντρώνεται στον επιφανειακό ορίζοντα του εδάφους και να δημιουργεί σταθερά σύμπλοκα με τα οργανικά κολλοειδή (Kabata - Pendias, 2001). Ο μόλυβδος συνδέεται ιδιαίτερα με τη χουμική ύλη σε εδάφη που είναι πλούσια σε οργανικά υλικά και με τα οξειδία σιδήρου σε ορυκτό έδαφος. Γενικά, είναι ακίνητος στο έδαφος εκτός αν παρουσιάζεται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις (Steinnes, 2013). Βέβαια, ο μόλυβδος συνήθως συσσωρεύεται στην επιφάνεια του εδάφους και μειώνεται όσο αυξάνεται το βάθος (Kabata - Pendias & Mukherjee, 2007).

Ο Pb έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως από τον άνθρωπο μέσα στην πάροδο του χρόνου κι αυτό έχει οδηγήσει σε εκτεταμένη ρύπανση των επιφανειακών εδαφών, ιδιαίτερα σε τοπική κλίμακα. Αυτές οι πηγές ρύπανσης συνδέονται κυρίως με την εξόρυξη και την τήξη του μετάλλου, αλλά και την προσθήκη οργανικών ενώσεων μόλυβδου στη βενζίνη. Άλλες πηγές ρύπανσης του Pb στο έδαφος αποτελούν οι σφαίρες από όπλα και οι λάσπες των λυμάτων. Η απελευθέρωση μόλυβδου στην ατμόσφαιρα μπορεί να οδηγήσει σε επιφανειακή ρύπανση ακόμα και σε παγκόσμια κλίμακα (Steinnes, 2013).

Μεγάλη συγκέντρωση του Pb στο επιφανειακό έδαφος αναμένεται να επηρεάσει την υγεία των οργανισμών, με κρίσιμο ρόλο στην κατανομή του να παίζουν οι τοπογραφικές και οι κλιματικές επιδράσεις, οι ιδιότητες του εδάφους και η μικροβιακή δραστηριότητα. Το φαινόμενο έντονης συγκέντρωσης μόλυβδου στο επιφανειακό προφίλ του εδάφους συχνάζει στις αστικές περιοχές που υπάρχουν πολλές εκπομπές αερίων από οχήματα, πηγές θέρμανσης και βιομηχανικές πηγές, παρουσιάζοντας ρύπανση του εδάφους και της ατμόσφαιρας, αλλά και του υδροφόρου ορίζοντα, ιδιαίτερα αν υπάρχουν απόβλητα.

Όπως αντιλαμβανόμαστε, ο μόλυβδος έχει ποικίλες χρήσεις στην καθημερινότητα μας. Χρησιμοποιείται ευρέως σε μπαταρίες για οχήματα αλλά και ως πρόσθετο για καύσιμα αεροσκαφών. Επιπλέον, καθώς έχει

μονωτικές ιδιότητες, χρησιμοποιείται στην ιατρική για προστασία από τη ραδιενέργεια και την επικίνδυνη ακτινοβολία στις ποδιές των ασθενών, οι οποίοι εκτίθενται σε ακτίνες Χ. Τέλος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί κι ως ηχομονωτικό υλικό σε στούντιο ηχογράφησης και άλλους παρόμοιους χώρους.

2.3.3. Ψευδάργυρος (Zn)

Το χημικό στοιχείο **ψευδάργυρος (Zinc)** είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30, το σύμβολό του είναι Zn και είναι γνωστός επίσης και ως τσίγκος, από το γερμανικό Zink, είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο, αν και οι περισσότεροι κοινοί εμπορικοί βαθμοί του μετάλλου έχουν ένα θαμπό αποτέλεσμα.

Κάποιες από τις κύριες φυσικοχημικές του ιδιότητες είναι ότι έχει σκληρότητα 2.5 στην κλίμακα Mohs, ο μεταλλικός ψευδάργυρος είναι σκληρός και εύθραυστος στις περισσότερες θερμοκρασίες αλλά γίνεται ελατός μεταξύ 100 και 150 °C, ενώ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 210 °C, το μέταλλο γίνεται εύθραυστο πάλι και μπορεί να καταστραφεί με ένα χτύπημα. Ο ψευδάργυρος είναι ένας καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Επιπροσθέτως, σε σχέση με άλλα μέταλλα, ο ψευδάργυρος έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (~420 °C) και βρασμού (~900 °C). Το σημείο τήξης του είναι το χαμηλότερο όλων των στοιχείων μετάπτωσης εκτός από τον υδράργυρο (Hg) και το κάδμιο (Cd).

Ο ψευδάργυρος είναι χαλκόφιλο στοιχείο και σχηματίζει αρκετά ορυκτά, με χαρακτηριστικότερα τον σφαλερίτη (ZnS), τον σμιθονίτη (ZnCO₃), τον ψευδαργυρίτη (ZnO) και τον βιλεμίτη (Zn₂SiO₄). Όλα αυτά τα ορυκτά περιέχουν περίπου 50% Zn. Ο ψευδάργυρος θεωρείται από τα πιο κινητικά μέταλλα κυρίως σε όξινες συνθήκες στα εδαφικά διαλύματα, ενώ σε αναγωγικές συνθήκες σχεδόν πάντα καθιζάνει.

Ο Zn είναι το 24ο πιο άφθονο στοιχείο στη γη και υπάρχει φυσικά σε όλα τα εδάφη σε τυπικές συγκεντρώσεις υποβάθρου 10 -100 mg/kg. Η περιεκτικότητα του Zn στα εδάφη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του μητρικού υλικού, την οργανική ουσία, την υφή και το pH. Εδάφη που έχουν σχηματισθεί από βασικά πετρώματα είναι πολύ περισσότερο εμπλουτισμένα σε Zn σε σχέση με αυτά που προέρχονται από γρανίτες και γνεύσιους. Παράλληλα, χαμηλότερη περιεκτικότητα Zn παρατηρείται σε ελαφρά αμμώδη εδάφη, ενώ η αυξημένη συγκέντρωσή του παρατηρείται συχνά σε ασβεστολιθικά και οργανικά εδάφη. Τέλος, συνδέεται συχνά με ένυδρα οξειδία του Fe και Al, με αργιλικά ορυκτά και με χουμικές ενώσεις, όπου καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό την διαλυτότητα του. Στη φύση εμφανίζονται 5 ισότοπα του ψευδαργύρου.

Ο Zn μπορεί να έχει εμπλουτιστεί στα εδάφη, λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων μέσω ατμοσφαιρικών εναποθέσεων, λίπανσης και εφαρμογής λυματολάσπης (βιομηχανικά απόβλητα). Έχουν βρεθεί

μολυσμένα με ψευδάργυρο εδάφη με αρνητικές επιπτώσεις στο εδαφικό οικοσύστημα γύρω από χυτήρια Zn, κοντά σε ορυχεία Zn (Mertens & Smolders, 2013). Αυξημένη συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο ανώτερο έδαφος μπορεί να οδηγήσει σε μόλυνση του ανώτερου εδάφους και σε αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία των οργανισμών, αν καταναλωθεί. Υψηλές τιμές Zn είναι δυνατόν να παρατηρηθούν και σε αγροτικές και σε βιομηχανικές περιοχές (Mertens & Smolders, 2013).

Οι κυριότερες χρήσεις του γίνονται σε μπαταρίες, ιδιαίτερα στις αλκαλικές και στα κράματα, με χαρακτηριστικότερο τον ορείχαλκο. Χρησιμοποιείται και ως αντιδιαβρωτικό υλικό στον σίδηρο ή στον χάλυβα, καθώς προστατεύει τα μέταλλα από τη διάβρωση.

2.3.4. Νικέλιο (Ni)

Το χημικό στοιχείο **νικέλιο (Nickel)** είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 28, χημικό σύμβολο το Ni και έχει βρίσκεται συνήθως σε μίγμα 5 ισοτόπων με κυριότερο το ⁵⁸Ni. Το νικέλιο τοποθετείται μεταξύ κοβαλτίου (Co) και χαλκού (Cu) στην 10η ομάδα του περιοδικού πίνακα

Οι σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητές του είναι ότι εμφανίζεται αργυρόλευκο και κάτω από τους 385°C ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Είναι σκληρό όπως ο σίδηρος, σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να είναι και σκληρότερο. Επίσης, είναι ελατό, ανθεκτικότερο του σιδήρου και αμετάβλητο στον αέρα ως συμπαγές. Διαλύεται στο νιτρικό οξύ, ενώ στο υδροχλωρικό οξύ διαλύεται αργά και "εν βρασμό", δεν αντιδρά με τα αλκάλια.

Φυσιολογικά, οι καταστάσεις οξειδωσης του Ni είναι 0 ή +2, αν και οι καταστάσεις +1 και +3 μπορούν υπάρχουν υπό ορισμένες συνθήκες. Το κυρίαρχο ανόργανο είδος είναι το Ni⁺². Τα κυριότερα ορυκτά στα οποία εμφανίζεται το νικέλιο είναι ο νικελίνης και η παραλλαγή του, ο μλλερίτης (NiS), το αρσενονικέλιο (NiAs), το αντιμονονικέλιο (NiSb), ο αρσενονικελοπυρίτης [(Ni,Fe)AsS] και ο αντιμονονικελοπυρίτης [NiSbS].

Το Ni εμφανίζεται σε όλους τους τύπους πετρωμάτων και το εύρος συγκέντρωσής του εξαρτάται από την περιοχή και κυρίως την υφή του εδάφους. Η αφθονία του νικελίου στον φλοιό της Γης κυμαίνεται περίπου στα 80 mg/kg. Το νικέλιο βρίσκεται στην πλειονότητά του στα πυριγενή πετρώματα και συχνά σχετίζεται με όλες τις γεωχημικές φάσεις των ορυκτολογικών κύκλων. Υψηλές συγκεντρώσεις περίπου 2.000 mg/kg Ni μπορούν να βρεθούν στα λεγόμενα σερπεντινωμένα εδάφη. Η σερπεντινοποίηση είναι μια γεωλογική χαμηλής θερμοκρασίας μεταμορφική διεργασία, στην οποία οξειδώνονται χαμηλής πυριτικότητας μαφικά και υπερμαφικά πετρώματα και υδρολύονται σε σερπεντινίτη. Έτσι, λοιπόν, υψηλές συγκεντρώσεις Ni εμφανίζονται στα σερπεντινωμένα πετρώματα και εδάφη και η προέλευσή του οφείλεται σε αυτά, όπως και του Cr, και αποικίζονται από μια εξειδικευμένη χλωρίδα που μπορεί να παρουσιάσει

κάποια περίεργα είδη φυτών, τα οποία είναι ικανά να συσσωρεύσουν τεράστιες συγκεντρώσεις νικελίου στο πάνω μέρος των εδαφών (Gonnelli & Renella, 2013). Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις Νί στα εδάφη παρουσιάζονται σε αμμώδη υλικά και οι υψηλότερες τιμές στα εδάφη προέρχονται από ηφαιστειακά πετρώματα.

Τις τελευταίες δεκαετίες, η μεγάλη απελευθέρωση των Cr και Ni από βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως η κατασκευή ανοξείδωτου χάλυβα, καθώς και η χρήση λυμάτων ιλύος για την τροποποίηση του εδάφους στα γεωργικά εδάφη, προκάλεσε εντοπισιακή αύξηση της συγκέντρωσης αυτών των δύο μετάλλων στην λιθόσφαιρα και άλλους περιβαλλοντικούς ταμιευτήρες. Αυτό έχει οδηγήσει σε αυξανόμενη περιβαλλοντική ανησυχία, αφού από την μία οι σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις Ni είναι απαραίτητες για τα φυτά και άλλους ζωντανούς οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων και των ανθρώπων, αλλά από την άλλη το νικέλιο είναι τοξικό για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς εάν υπάρχει σε υπερβολικά υψηλές συγκεντρώσεις (Gonnelli & Renella, 2013). Σε περίπτωση ύπαρξης μεγάλης συγκέντρωσης Ni μέσα στον οργανισμό, τότε εμφανίζεται καρκινογένεση, όχι απλά τοξικότητα, και συχνά οφείλεται στη βλάβη των πρωτεϊνών ή των νουκλεϊκών οξέων.

Γενικά, το νικέλιο παράγεται από ανθρώπινες δραστηριότητες, αν δε βρίσκεται εμπλουτισμένο στα πετρώματα ορισμένων περιοχών, με τις δύο κυριότερες από αυτές να είναι οι εκπομπές από εργασίες επεξεργασίας μετάλλων και οι αναθυμιάσεις από καύση άνθρακα και πετρελαίου. Βέβαια, μπορεί να έχει και αγροτική προέλευση, καθώς η εφαρμογή ιλύος και φωσφορικών λιπασμάτων στα γεωργικά εδάφη μπορούν να οδηγήσουν στη συγκέντρωση κρίσιμης ποσότητας νικελίου στα ανώτερα εδάφη (Gonnelli & Renella, 2013).

Το νικέλιο χρησιμοποιείται ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων στη παρασκευή λιπών, επειδή σε λεπτό διαμερισμό διαλύει το υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές τον όγκο του. Όταν βρίσκεται σε μεγαλύτερες ποσότητες, χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα με το χάλυβα (νικελιοχάλυβας) για την αύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητάς του. Έτσι, από αυτό παρασκευάζονται πυροσωλήνες (πυροβόλων όπλων) και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική, επίσης, είναι και η επνικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση. Άλλες χρήσεις του είναι στη κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων, στη χημεία ως καταλύτης και, τέλος, στη παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου.

2.3.5. Χρώμιο (Cr)

Το **χρώμιο (Chromium)** είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη

χρώμα, επειδή έχει πολλές έντονα έγχρωμες ενώσεις. Έχει τρία σταθερά ισότοπα, με το ^{52}Cr να επικρατεί στη φύση και είναι ένα στοιχείο μετάπτωσης της 1ης σειράς και της 6ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα,

Οι σημαντικότερες φυσικοχημικές του ιδιότητες ξεκινούν από το γεγονός ότι το χημικά καθαρό χρώμιο, στις κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, είναι γυαλιστερό, σκληρό και εύθραυστο μεταβατικό μέταλλο, με (σχετικά) υψηλή θερμοκρασία τήξης. Επίσης, αποτελεί το στοιχείο που προσθέτει τις αντιοξειδωτικές ιδιότητες στο κράμα χάλυβα. Επιπλέον, το Cr εκτιμάται ιδιαίτερα ως μέταλλο που μπορεί να στιλβωθεί εξαιρετικά, ενώ αντιστέκεται στην αμαύρωση. Το στιλβωμένο χρώμιο ανακλά περίπου το 70% του ορατού φάσματος, καθώς και περίπου το 90% του υπέρυθρου.

Το χρώμιο είναι λιθόφιλο, μεταλλικό στοιχείο και σχηματίζει αρκετά ορυκτά, συμπεριλαμβανομένου του χρωμίτη (FeCr_2O_4) και του κροκοίτη (PbCrO_4) και βρίσκεται και ως επουσίωδες στοιχείο, σε αρκετά άλλα ορυκτά, όπως ο σπινέλιος, ο αμφίβολος, ο πυρόξενος και ο γρανάτης. Το χρώμιο μπορεί να υπάρχει σε καταστάσεις οξείδωσης που κυμαίνονται από 0 έως +6, αλλά μόνο τα Cr^{+3} και Cr^{+6} είναι αρκετά σταθερά στο έδαφος. Το τρισθενές χρώμιο είναι αδιάλυτο στο νερό, δεν εμφανίζει κινητικότητα και έτσι δεν προκαλεί ρύπανση στα ύδατα, καθώς επίσης προέρχεται από την φυσική αποσάθρωση υπερβασικών πετρωμάτων. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό και έτσι εμφανίζει ιδιαίτερη κινητικότητα και είναι τοξικό για τον άνθρωπο. Η σχέση μεταξύ τους εξαρτάται πολύ από το pH και την παρουσία οξειδωτικών στοιχείων στην περιβάλλουσα περιοχή, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις το Cr^{+3} υπερισχύει.

Το χρώμιο είναι το 22ο σε αφθονία χημικό στοιχείο στο φλοιό της Γης, με μέση συγκέντρωση της τάξης των 100 ppm. Ενώσεις του χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον, χάρη στη διάβρωση των χρωμιούχων πετρωμάτων, αλλά και των ηφαιστειακών εκρήξεων. Η συγκέντρωση του χρωμίου στο έδαφος ποικίλλει από 1 ως 300 mg/kg. Όπως και στο νικέλιο, υψηλές συγκεντρώσεις Cr εμφανίζονται στα σερπεντινωμένα πετρώματα και εδάφη και η προέλευσή του οφείλεται σε αυτά (Gonnelli & Renella, 2013). Το χρώμιο συνδέεται κυρίως με μαφικά και υπερμαφικά πετρώματα, στα οποία μπορεί να πάρει τιμές μέχρι 3.000 mg/kg. Τα όξινα πυριγενή και ιζηματογενή πετρώματα εμφανίζουν πολύ χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Cr, ενώ υψηλότερο περιεχόμενο βρίσκεται στα αργιλώδη ιζήματα (Kabata - Pendias, 2001).

Το τρισθενές χρώμιο χρειάζεται στον ανθρώπινο οργανισμό και η ανεπάρκεια του μπορεί να προκαλέσει προβλήματα υγείας, όπως και η κατανάλωση του σε μεγάλες ποσότητες. Από την άλλη, το εξασθενές χρώμιο είναι τοξικό κι αν καταναλωθεί σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί θάνατο σε ζώα και ανθρώπους. Η έκθεση του ανθρώπου σε ουσίες που περιέχουν Cr περιλαμβάνει κατάποση τροφής και νερού, εισπνοή αερομεταφερόμενων σωματιδίων και επαφή με πολλά κατασκευασμένα είδη που περιέχουν Cr ενώσεις. Το Cr παράγεται από ανθρώπινες δραστηριότητες με κυριότερες τη μεταλλουργία και τη βιομηχανία. Ο υψηλός εμπλουτισμός του στο έδαφος

μπορεί να οφείλεται σε ανθρώπινο παράγοντα, μόνο όταν συγκεντρώνεται σε τοπική κλίμακα, διαφορετικά οφείλεται στον γεωλογικό παράγοντα. Γενικότερα, θέμα με το Cr⁺⁶ υπάρχει στα νερά και ιδιαίτερα στα υπόγεια ύδατα, εξαιτίας της κινητικότητας (και εννοείται και της τοξικότητας) του εξασθενούς χρωμίου (Kaprara et al., 2015).

Τις τελευταίες δεκαετίες, η μεγάλη απελευθέρωση των Cr και Ni από βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως η κατασκευή ανοξείδωτου χάλυβα, καθώς και η χρήση λιμάτων ιλύος για την τροποποίηση του εδάφους στα γεωργικά εδάφη, προκάλεσε εντοπισιακή αύξηση της συγκέντρωσης αυτών των δύο μετάλλων στην λιθόσφαιρα και άλλους περιβαλλοντικούς ταμιευτήρες. Αυτό έχει οδηγήσει σε αυξανόμενη περιβαλλοντική ανησυχία, αφού από την μία οι σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις Cr είναι απαραίτητες για τα φυτά και άλλους ζωντανούς οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων και των ανθρώπων, αλλά από την άλλη το χρώμιο είναι τοξικό για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς εάν υπάρχει σε υπερβολικά υψηλές συγκεντρώσεις (Gonnelli & Renella, 2013).

Οι χρήσεις του χρωμίου ποικίλουν, ξεκινώντας από οδοντοτεχνικά κράματα όπως τα CoCr και NiCr, στην κατασκευή χρωμοχαλύβων, οι οποίοι είναι ανοξείδωτοι. Επιπροσθέτως, κράμα χρωμίου - βαναδίου χρησιμοποιείται στην κατασκευή κλειδιών. Χρησιμοποιείται σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, παραγωγή χρωμάτων και χρωστικών ουσιών, βυρσοδεψίας, συντήρησης ξύλου, με σκοπό την προστασία από τη διάβρωση.

2.3.6. Μαγγάνιο (Mn)

Το **μαγγάνιο (Manganese)** είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Mn και ατομικό αριθμό 25, δεν έχει βρεθεί ως ελεύθερο στοιχείο στη φύση και συχνά βρίσκεται σε ορυκτά σε συνδυασμό με σίδηρο. Αποτελείται μόνο από ένα σταθερό ισότοπο το ⁵⁵Mn και το μαγγάνιο αποτελεί μέλος των στοιχείων μεταπτώσεως της πρώτης σειράς του Περιοδικού Πίνακα

Οι κύριες φυσικές και χημικές του ιδιότητες είναι ότι το χημικά καθαρό μαγγάνιο, υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος (25°C, 1 atm), είναι αργυρό γκρίζο μέταλλο που ομοιάζει στην όψη με το σίδηρο. Είναι σκληρό, δύστηκτο και πολύ εύθρυπτο, αλλά εύκολο να οξειδωθεί. Τόσο το μεταλλικό μαγγάνιο, όσο και τα συνηθισμένα ιόντα του, είναι παραμαγνητικά. Τέλος, το μαγγάνιο θαμπώνει αργά στον αέρα και οξειδώνεται (σκουριάζει), όπως και ο σίδηρος, όταν έρχεται σε επαφή για σημαντικό χρονικό διάστημα με νερό που περιέχει διαλυμένο οξυγόνο.

Το μαγγάνιο έχει αρκετές καταστάσεις οξείδωσης που κυμαίνονται από +2 έως +7. Είναι λιθόφιλο στοιχείο και το πιο κοινό ορυκτό Mn είναι ο πυρολουσίτης (MnO₂), ενώ άλλα σημαντικά ορυκτά του είναι ο ροδοχρωσίτης (MnCO₃), ο χαουσμανίτης (Mn₃O₄) και ο μαγγανίτης [MnO(OH)]. Πιο

συνηθισμένο είναι το δισθενές κατιόν μαγγανίου που αντικαθιστά εύκολα τις θέσεις άλλων δισθενών κατιόντων, με χαρακτηριστικότερα παραδείγματα το Fe^{+2} και το Mg^{+2} .

Το μαγγάνιο είναι ένα από τα πιο άφθονα ιχνοστοιχεία στη λιθόσφαιρα. Η εμφάνιση του σε πετρώματα κυμαίνεται από 350 έως 2.000 mg/kg και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στα μαφικά πετρώματα. Τα υψηλότερα επίπεδα εμφανίζονται σε αργιλώδη και ασβεστολιθικά εδάφη. Το μαγγάνιο είναι σχετικά κινητικό στα εδάφη. Υψηλός εμπλουτισμός σε Mn μπορεί να παρατηρηθεί και σε άλλα εδάφη, εκτός από αυτά που περιέχουν μαφικά πετρώματα, με κυριότερα τα εδάφη πλούσια σε Fe και οργανικά ύλη και τα εδάφη από άνυδρες ή ημίξηρες περιοχές.

Η δραστηριότητα των οξειδίων του Mn και οι αντιδράσεις τους επηρεάζουν τη διαλυτότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του κοβαλτίου στα φυτά. Τα οξείδια του Mn συμμετέχουν, επίσης, σε αντιδράσεις προσρόφησης και οξείδωσης που επηρεάζουν την υγεία του εδάφους, δεδομένου ότι η πρώτη επηρεάζει τη διαθεσιμότητα των ιχνοστοιχείων αυτού και η δεύτερη οξειδώνει τα οργανικά τμήματα αυτού, εκ των οποίων ορισμένα είναι τοξικά για τα φυτά (Uren, 2013).

Το Mn δε βρίσκεται σε υψηλές ποσότητες στους οργανισμούς, ούτε αποτελεί ιδιαίτερα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την επιβίωσή τους. Σαφώς, αν καταποθεί σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλούνται προβλήματα υγείας. Όσον αφορά την προέλευση του από τον ανθρώπινο παράγοντα, οι πηγές του μαγγανίου περιλαμβάνουν τις μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες, τις μηχανολογικές εργασίες, την κυκλοφορία των οχημάτων και τις αγροτικές δραστηριότητες. Κι αυτό, όπως το χρώμιο, όταν έχει υψηλό εμπλουτισμό στο έδαφος μπορεί να οφείλεται σε ανθρώπινο παράγοντα, μόνο όταν συγκεντρώνεται σε τοπική κλίμακα, διαφορετικά οφείλεται στον γεωλογικό παράγοντα (Uren, 2013).

Το μαγγάνιο χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή χάλυβα, γυαλιού, ξηρών ηλεκτρικών σπληνών και χημικών προϊόντων. Ειδικότερα, η φωσφορική επικάλυψη μαγγανίου χρησιμοποιείται για την αποτροπή διάβρωσης και οξείδωσης σε χάλυβα, το ιονισμένο μαγγάνιο χρησιμοποιείται βιομηχανικά ως χρωστική σε διάφορα χρώματα, με το χρωματισμό να εξαρτάται από τη βαθμίδα οξείδωσης των ιόντων και το διοξείδιο του μαγγανίου χρησιμοποιείται ως υλικό καθόδου σε αλκαλικές μπαταρίες άνθρακα - ψευδαργύρου.

2.4. Συντελεστής εμπλουτισμού (EF)

Ο συντελεστής εμπλουτισμού χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της εμφάνισης και για τον προσδιορισμό της έντασης της απόθεσης του ανθρωπογενούς μολυσματικού παράγοντα στο επιφανειακό έδαφος. Οι 3 κύριες πηγές μετάλλων σε εδάφη, όπως αναφέρθηκε και αναλυτικά

παραπάνω, είναι η εκβιομηχάνιση, η αστικοποίηση και οι γεωργικές πρακτικές.

Ο ΕF υπολογίζεται από την κανονικοποίηση μιας συγκέντρωσης μετάλλου στο ανώτερο έδαφος σε σχέση με τη συγκέντρωση ενός στοιχείου αναφοράς. Το στοιχείο αναφοράς αυτό έχει ιδιαίτερα σταθερή παρουσία στο έδαφος και χαρακτηρίζεται από απουσία κάθετων φαινομένων κινητικότητας ή υποβάθμισης. Επίσης, η συγκέντρωσή του δεν έχει επηρεαστεί από τους ανθρώπινους παράγοντες. Σε πολλές μελέτες ως στοιχεία αναφοράς έχουν χρησιμοποιηθεί ο Fe, το Al, το Mn και το Rb (Barbieri, 2016), αλλά ο σίδηρος και το αργίλιο αποτελούν τα κυριότερα και αυτά θα μας απασχολήσουν.

I. Σίδηρος (Fe)

Ο **σίδηρος (ferrum)** είναι το χημικό στοιχείο με το σύμβολο Fe και ατομικό αριθμό 26. Πιο συγκεκριμένα, είναι μέταλλο που ανήκει στην 1η κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης, της 8ης ομάδας του περιοδικού συστήματος. Κατά μάζα, είναι το αφθονότερο χημικό στοιχείο στη Γη, σχηματίζοντας πολύ μεγάλο ποσοστό τόσο του εξωτερικού, όσο και του εσωτερικού πυρήνα του πλανήτη. Ακόμη, είναι το τέταρτο αφθονότερο χημικό στοιχείο στο φλοιό της Γης, μετά από το οξυγόνο (O₂), το πυρίτιο (Si) και το αργίλιο (Al). Ο καθαρός (στοιχειακός) σίδηρος σπανίζει στον φλοιό της Γης, αλλά σχηματίζει άφθονα σιδηρούχα ορυκτά.

Στην περίπτωση μας χρησιμοποιούμε τον Fe⁺², ο οποίος έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τον υπολογισμό του συντελεστή εμπλουτισμού σε θαλάσσια ιζήματα, ωστόσο δεν αποτελεί μητρικό στοιχείο και η γεωχημεία του είναι παρόμοια με αυτή πολλών ιχνοστοιχείων σε οξικό και ανοξικό περιβάλλον (Barbieri et al., 2015).

II. Αργίλιο (Al)

Το **αργίλιο ή αλουμίνιο (Aluminium)** είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο Al και ατομικό αριθμό 13. Είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο, στοιχείο που ανήκει στην 13η ομάδα του περιοδικού συστήματος. Είναι από τα πιο ελαφρά μεταλλικά στοιχεία σε πυκνότητα (π.χ. το 1/3 περίπου του χάλυβα). Από πλευράς εξάπλωσης, είναι το πιο άφθονο μέταλλο στο φλοιό της Γης και συνολικά το 3ο πιο άφθονο χημικό στοιχείο στον πλανήτη μας, μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Κατά βάρος αποτελεί περίπου το 8% του στερεού φλοιού. Ωστόσο, είναι χημικώς πολύ δραστικό ώστε να βρίσκεται στη φύση ως ελεύθερο μέταλλο. Αντίθετα, απαντάται συνήθως ενωμένο σε περισσότερα από 270 διαφορετικά ορυκτά. Η κύρια πηγή για τη βιομηχανική παραγωγή του μετάλλου είναι ο βωξίτης.

Το Al έχει σθένος +2 και αποτελεί σημαντικό συστατικό των αργιλικών ορυκτών και έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς από πολλούς επιστήμονες για τον υπολογισμό του συντελεστή εμπλουτισμού σε ιζήματα (Barbieri et al., 2015).

Πολλοί επιστήμονες υποστηρίζουν ότι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που μετριούνται στο υπέδαφος μπορούν να θεωρηθούν <<τοπικό υπόβαθρο>> για τους ανώτερους ορίζοντες του εδάφους (background reference). Οπότε, ο συντελεστής εμπλουτισμού εκφράζεται ως εξής :

EF = (Metal/RE)soil / (Metal/RE)background, όπου **RE** η τιμή του μετάλλου που θεωρείται στοιχείο αναφοράς (Barbieri, 2016). Πολλές φορές στον παρονομαστή ως υπόβαθρο (background) χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1 (Wedepohl, 1995).

Τέλος, ο EF έχει βρεθεί ότι αλλάζει πηγή προέλευσης στην **τιμή 2** (Barbieri, 2016), οπότε :

- για **EF < 2** --> έχουμε **φυσικό παράγοντα προέλευσης** του ενδιαφερόμενου χημικού στοιχείου, ενώ
- για **EF > 2** --> έχουμε **ανθρωπογενές παράγοντα προέλευσης** του ενδιαφερόμενου χημικού στοιχείου.

Βέβαια, αυτό δεν ισχύει σε όλες τις περιπτώσεις και υπάρχουν εξαιρέσεις, κυρίως τοπικής κλίμακας, οπότε ο συντελεστής εμπλουτισμού ξεπερνάει την τιμή του 2 και η πηγή προέλευσης οφείλεται στον γεωλογικό παράγοντα.

Element	Abundance	Element	Abundance	Element	Abundance
1 H	-	30 Zn	52	59 Pr	6.3
3 Li	22	31 Ga	14	60 Nd	25.9
4 Be	3.1	32 Ge	1.4	62 Sm	4.7
5 B	17	33 As	2.0	63 Eu	0.95
6 C	3240	34 Se	0.083	64 Gd	2.8
7 N	83	35 Br	1.6	65 Tb	0.50
8 O	-	37 Rb	110	66 Dy	2.9
9 F	611	38 Sr	316	67 Ho	0.62
11 Na	25670	39 Y	20.7	68 Er	-
12 Mg	13510	40 Zr	237	69 Tm	-
13 Al	77440	41 Nb	26	70 Yb	1.5
14 Si	303480	42 Mo	1.4	71 Lu	0.27
15 P	665	44 Ru	-	72 Hf	5.8
16 S	953	45 Rh	-	73 Ta	1.5
17 Cl	640	46 Pd	-	74 W	1.4
19 K	28650	47 Ag	0.055	75 Re	-
20 Ca	29450	48 Cd	0.102	76 Os	-
21 Sc	7	49 In	0.061	77 Ir	-
22 Ti	3117	50 Sn	2.5	78 Pt	-
23 V	53	51 Sb	0.31	79 Au	-
24 Cr	35	52 Te	-	80 Hg	0.056
25 Mn	527	53 I	1.4	81 Tl	0.75
26 Fe	30890	55 Cs	5.8	82 Pb	17
27 Co	11.6	56 Ba	668	83 Bi	0.123
28 Ni	18.6	57 La	32.3	90 Th	10.3
29 Cu	14.3	58 Ce	65.7	92 U	2.5

Πίνακας 1: Συστάσεις (10⁻⁴ wt %) των χημικών στοιχείων στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό της γης (Wedepohl, 1995).

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1. Δειγματοληψία και χημική ανάλυση

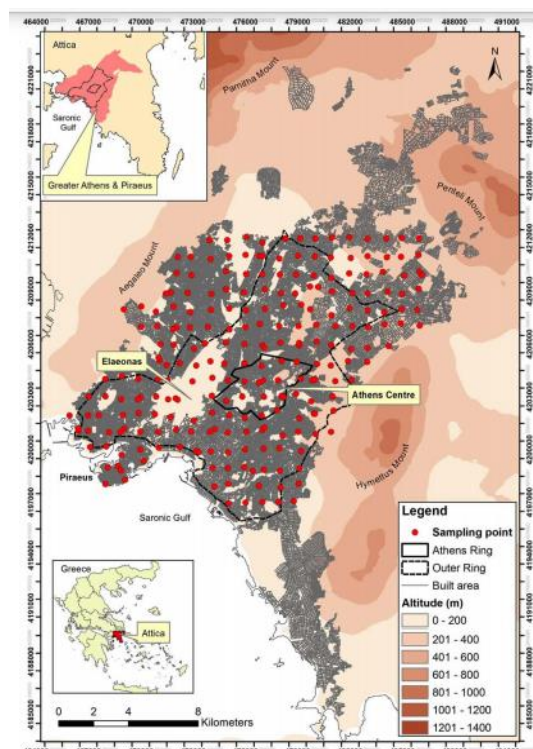
Σε κάθε περιοχή από τις 6 ενδιαφερόμενες έγινε δειγματοληψία με διαφορετικό τρόπο και η χημική ανάλυση των δειγμάτων διαφέρει σύμφωνα με τα δεδομένα που μας δόθηκαν από τις δημοσιευμένες εργασίες, όπου υπάρχουν. Έτσι, λοιπόν, θα παρουσιαστεί για κάθε περιοχή περιεκτικά ο τρόπος δειγματοληψίας που ακολουθήθηκε και η χημική ανάλυση των 6 ιχνοστοιχείων και των δύο κύριων στοιχείων που μας αφορούν.

3.1.1. Αθήνα

Η περιοχή, στην οποία πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία για τη δημοσιευμένη εργασία των Argyraki & Kelepertzis (2015) καταλαμβάνει έκταση μεγαλύτερη των 220 km² και δημιουργήθηκε κάναβος με 218 κελιά μεγέθους 1 X 1 km. Αν το σημείο δειγματοληψίας οριζόταν σε εδαφικό χώρο, ο οποίος δεν ήταν ανοικτός, σε αυτή την περίπτωση συλλεγόταν δείγμα από τον κοντινότερο διαθέσιμο χώρο εδάφους. Γενικά, συλλέχθηκαν δείγματα από σημεία που χρησιμοποιείται η γη, όπως πάρκα, χώροι αναψυχής, παιδικές χαρές και σχολικές αυλές. Επίσης, στα σημεία δειγματοληψίας δεν υπήρχαν φυτά με επιφανειακές ρίζες. Συλλέχθηκαν 238 εδαφικά δείγματα (0 - 10 cm) κατά την άνοιξη και το καλοκαίρι του 2012. Με χρήση πλαστικής σπάτουλας, συλλέχθηκαν 5 υπο-δείγματα από το κέντρο και τις γωνίες του κάθε κελιού, με σκοπό να ληφθεί αντιπροσωπευτικό δείγμα από κάθε τοποθεσία δειγματοληψίας. Όπου αυτό δεν ήταν δυνατό, το σύνθετο δείγμα συλλέχθηκε από 5 σημεία που είχαν απόσταση τουλάχιστον 5 m μεταξύ τους. Σε 20 τυχαία επιλεγμένες τοποθεσίες δειγματοληψίας ανακτήθηκε κι ένα δεύτερο δείγμα σε περίπου 200 m απόσταση από την αρχική θέση δειγματοληψίας, αλλά εντός της ίδιας δειγματοληψίας 1 X 1 km. Τα δεδομένα από αυτά τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της μεταβλητότητας της συγκέντρωσης των στοιχείων στο έδαφος ανάμεσα στις δειγματοληψίες του κελιού. Οι ακριβείς γεωγραφικές συντεταγμένες για κάθε δείγμα εδάφους που πάρθηκε καταγράφηκαν από το GPS (Geographic Positioning System) και σημειώθηκαν παρατηρήσεις πεδίου.

Τα δείγματα εδάφους αποθηκεύτηκαν σε πλαστικές σακούλες για να μεταφερθούν και να αποθηκευτούν χωρίς προβλήματα. Ξηράθηκαν στον αέρα για 3 ημέρες σε σταθερή θερμοκρασία 50°C μέσα σε θερμοστατικά ελεγχόμενο φούρνο. Στη συνέχεια, τα δείγματα διαχωρίστηκαν σε κόνιαμα πορσελάνης και κοσκινίστηκαν σε κλάσμα των 2 mm χρησιμοποιώντας μια νάιλον επιφάνεια για την αφαίρεση χονδροειδούς υλικού. Κάθε δείγμα κοσκινίστηκε και σε κλάσμα των 100 μm για να γίνει εστίαση στα γεωχημικά

αντιδραστικά σωματίδια και έπειτα αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Το κλάσμα των 100 μm χρησιμοποιήθηκε για γεωχημικές αναλύσεις, ενώ πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν είχαν καθαριστεί για την αποφυγή της περαιτέρω μόλυνσής τους.



3.1. Τοπογραφικός χάρτης που δείχνει τα σημεία δειγματοληψίας στην αστική περιοχή της Αθήνας και του Πειραιά (Argyrazi & Kelepertzis, 2014).

Η συγκέντρωση και των 6 στοιχείων που μας ενδιαφέρουν, δηλαδή Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Mn, υπολογίστηκε με χώνευση 4 οξέων (HNO₃, HClO₄, HF, HCl) ακολουθούμενη από ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) στα εργαστήρια ACME στο Βανκούβερ του Καναδά. Οι συγκεντρώσεις των 2 κύριων στοιχείων που μας ενδιαφέρουν, δηλαδή Fe, Al, υπολογίστηκαν κι αυτές μέσω ICP-MS και περιλαμβάνονται, γιατί πρόκειται να χρειαστούν για τον υπολογισμό του Συντελεστή Εμπλουτισμού. Η ισχυρή προσβολή οξέος χρησιμοποιείται ευρέως σε γεωχημικά προγράμματα έρευνας (Allen et al., 2011). Επίσης, η προσβολή των 4 οξέων θεωρείται ολική για τα περισσότερα στοιχεία, ακόμα και για το Cr, καθώς μερικά πυρίμαχα μέταλλα (όπως ο χρωμίτης) δεν είναι εύκολο να διαλυτοποιηθούν ολικά με άλλη μέθοδο (Goldhaber et al., 2009).

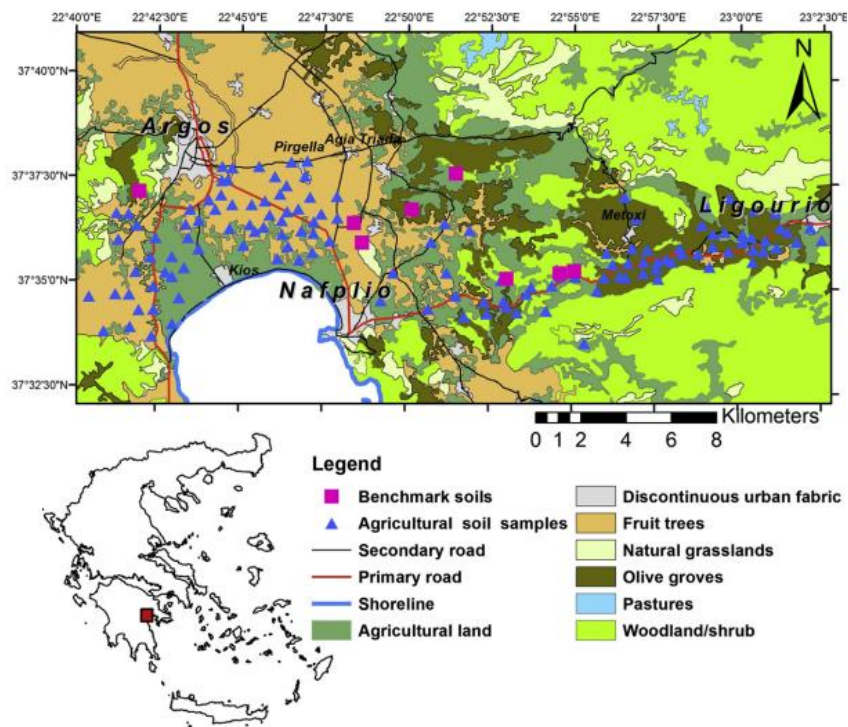
3.1.2. Άργος

Σύμφωνα με τη δημοσιευμένη εργασία του Kelepertzis (2014), συλλέχθηκαν δείγματα εδάφους στην περιοχή της Αργολίδας κατά τον Μάρτιο και τον Απρίλιο του 2013 από τα ανώτερα 20 cm του εδάφους. Η

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ Η ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ

δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε κοντά σε δρόμους ακολουθώντας τυχαίο κάναβο με στόχο την κάλυψη της συνολικής λεκάνης. Συλλέχθηκαν συνολικά 132 δείγματα από γεωργικά εδάφη του Άργους και των γύρω περιοχών, από τα οποία μας αφορούν μόνο τα 66 που συλλέχθηκαν εντός ή σε μικρή απόσταση από το Άργος, κι όλα λήφθηκαν με συλλογή υλικού από τις γωνίες τριγώνων, οι οποίες απείχαν μεταξύ τους 1 m, ώστε να σχηματιστεί αντιπροσωπευτικό δείγμα από κάθε τοποθεσία. Ακολουθώντας τις συστάσεις των Roca Perez et al. (2010), ανάμεσα σε αυτά τα δείγματα ανακτήθηκαν και 8 μη γεωργικά εδαφικά δείγματα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα αναφοράς, καθώς βρισκόνταν σε κοντινή απόσταση με περιβάλλοντα πετρώματα και θεωρήθηκαν σχεδόν ανεπηρέαστα από ανθρώπινες δραστηριότητες.

Τα δείγματα εδάφους αποθηκεύτηκαν σε σακούλες πολυαιθυλενίου για τη μεταφορά και τη διατήρησή τους. Ξηράθηκαν στον αέρα σε σταθερή θερμοκρασία 40°C για 3 ημέρες και μετά κοσκινίστηκαν σε κλάσμα των 2 mm. Επιπλέον, αντιπροσωπευτικά τμήματα από τα δείγματα εδάφους κοσκινίστηκαν περαιτέρω σε κλάσμα των 100 μm για να γίνει εστίαση σε μεταλλικά κλάσματα που είναι δυνητικά πιο διαθέσιμα προς το περιβάλλον (Kelepertzis, 2013).



3.2. Τοπογραφικός χάρτης της περιοχής που δείχνει τις καλλιέργειες της περιοχής και τα σημεία δειγματοληψίας (Kelepertzis, 2014). Στην παρούσα εργασία θα γίνει λόγος για όσα σημεία βρίσκονται κοντά στο Ναύπλιο και δυτικά αυτού, προς το Άργος. Στον κάτω χάρτη φαίνεται η τοποθεσία του Άργους στον χάρτη της Ελλάδας.

Η μέτρηση των συγκεντρώσεων έγινε στα γεωχημικά εργαστήρια ACME στο Βανκούβερ του Καναδά. Πιο συγκεκριμένα, ένα κλάσμα 0,5 g κάθε

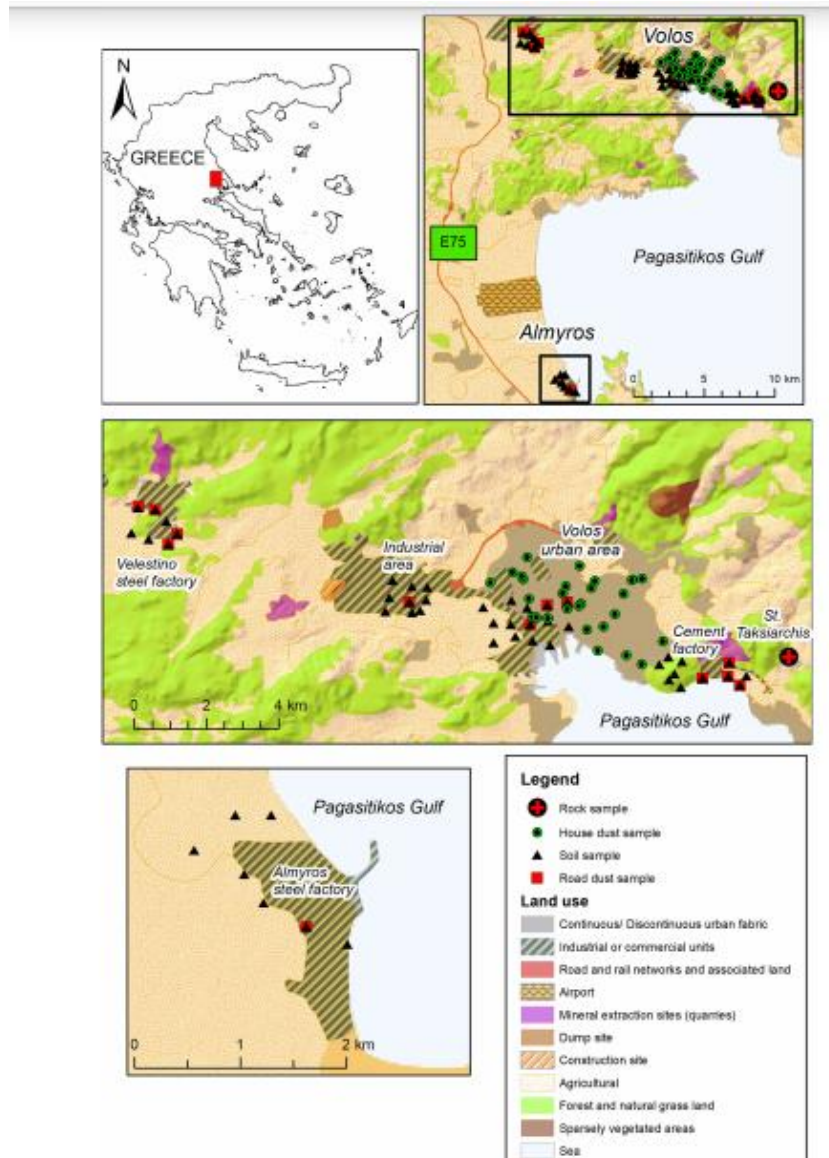
εδαφικού δείγματος προσβλήθηκε από θερμό (95°C) μείγμα aqua regia (HNO₃, HCl, H₂O) ακολουθώντας την κοινή μέθοδο γεωχημικής ανάλυσης που εφαρμόζεται στις περισσότερες έρευνες που πραγματοποιούνται στα ευρωπαϊκά γεωργικά εδάφη (π.χ. Facchinelli et al., 2001, Micó et al., 2006, Rodríguez Martín et al., 2013). Άρα, τα γεωχημικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης δύνανται να συγκριθούν με άλλα αντίστοιχα περιοχών της Μεσογείου. Η χώνευση με το aqua regia θεωρείται ολική για την πλειονότητα των στοιχείων, με εξαίρεση μέταλλα σαν τον Cr, τα οποία ενσωματώνονται στην κρυσταλλική δομή δυοδιάλυτων ανθεκτικών ορυκτών, όπως τα πυριτικά ορυκτά ή οι σπινέλιοι (Kelepertzis et al., 2013). Οι συγκεντρώσεις των ενδιαφερόμενων στοιχείων προέκυψαν έπειτα κι από την ανάλυση των γεωχημικών διαλυμάτων μέσω της εφαρμογής του ICP-MS με πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης.

3.1.3. Βόλος

Σύμφωνα με τη δημοσιευμένη εργασία των Kelepertzis et al. (2020), συλλέχθηκαν δείγματα σκόνης εδάφους και δρόμου τον Ιανουάριο του 2019, με κριτήρια επιλογής των τοποθεσιών της δειγματοληψίας να αποτελούν οι πηγές μόλυνσης, όπως οι βιομηχανικές εκπομπές και οι εκπομπές από τα οχήματα. Συνολικά συλλέχθηκαν 49 δείγματα από τα ανώτερα 10 cm του εδάφους σε 5 σημεία που θεωρείται ότι υπάρχει μόλυνση του εδάφους, 8 δείγματα γύρω από το χαλυβουργείο στην περιοχή του Αλμυρού, 7 δείγματα γύρω από το χαλυβουργείο στην περιοχή του Βελεσίνου, 9 δείγματα εντός της βιομηχανικής πλευράς της πόλης στα δυτικά, 11 δείγματα γύρω από το εργοστάσιο τοιμέντου στα ανατολικά της πόλης και 14 δείγματα εντός του πυρήνα της πόλης (Kelepertzis et al., 2020). Ορίστηκε απόσταση ανάμεσα στις τοποθεσίες δειγματοληψίας τα 500 m κι σε όποιο σημείο δεν υπήρχε ανοικτός χώρος εδάφους, η δειγματοληψία γινόταν στο κοντινότερο διαθέσιμο χώρο του υλικού εδάφους. Κάθε δείγμα εδάφους αποτελείται από μια σύνθεση 3 υπο-δειγμάτων, τα οποία ορίζουν τις γωνίες ενός τριγώνου που απέχουν απόσταση 1 m μεταξύ τους σε κάθε τοποθεσία. Επιπλέον, συλλέχθηκαν 15 δείγματα σκόνης δρόμου σε αποστάσεις μικρότερες των 10 μέτρων από τον αυτοκινητόδρομο και 24 δείγματα σκόνης από σπίτια κατοίκων της πόλης του Βόλου, τα οποία δεν θα μας απασχολήσουν στην παρούσα εργασία.

Τα δείγματα εδάφους τοποθετήθηκαν σε σακούλες πολυαιθυλενίου για μεταφορά και αποθήκευση. Τα δείγματα ξηράθηκαν στον αέρα σε σταθερή θερμοκρασία 45°C για 3 ημέρες σε θερμοστατικά ελεγχόμενο φούρνο. Τα δείγματα εδάφους διαχωρίστηκαν σε κόνιαμα πορσελάνης και κοσκινίστηκαν σε κλάσμα των 2 mm, αλλά και των 100 μm για την εστίαση σε γεωχημικά αντιδραστικά σωματίδια. Όλα τα σκεύη καθαρίστηκαν σχολαστικά ανάμεσα στο διαχωρισμό των δειγμάτων για την αποφυγή της μόλυνσής τους.

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ Η ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ



3.3. Τοπογραφικός χάρτης της περιοχής δειγματοληψίας στον οποίο φαίνονται όλες οι θέσεις δειγματοληψίας (Kelepertzis et al., 2020), με αυτές που μας ενδιαφέρουν στην παρούσα εργασία, δηλαδή οι θέσεις εδαφικών δειγμάτων, να απεικονίζονται με τρίγωνο. Επίσης, στους χάρτες φαίνονται οι καλλιέργειες της περιοχής, οι δρόμοι της περιοχής και άλλα στοιχεία σχετικά με αυτήν. Στον πάνω αριστερά χάρτη βλέπουμε την τοποθεσία του Βόλου στην Ελλάδα.

Όλα τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ολική διαλυτοποίηση (total digestion) χρησιμοποιώντας ένα μείγμα νιτρικού, υπερχλωρικού και υδροφθορικού οξέος (HNO_3 , HClO_4 , HF , αντίστοιχα) σε θερμή πλάκα. Μετά την πλήρη διάλυση του δείγματος, το εκχύλισμα μεταφέρθηκε σε προκαθορισμένες φιάλες πολυπροπυλενίου με 0,5 M HNO_3 και αποθηκεύτηκε σε θερμοκρασία 4°C πριν από την ανάλυση. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των ενδιαφερόμενων μετάλλων υπολογίστηκαν με χρήση ICP-MS και ICP-OES, όπου χρειαζόταν.

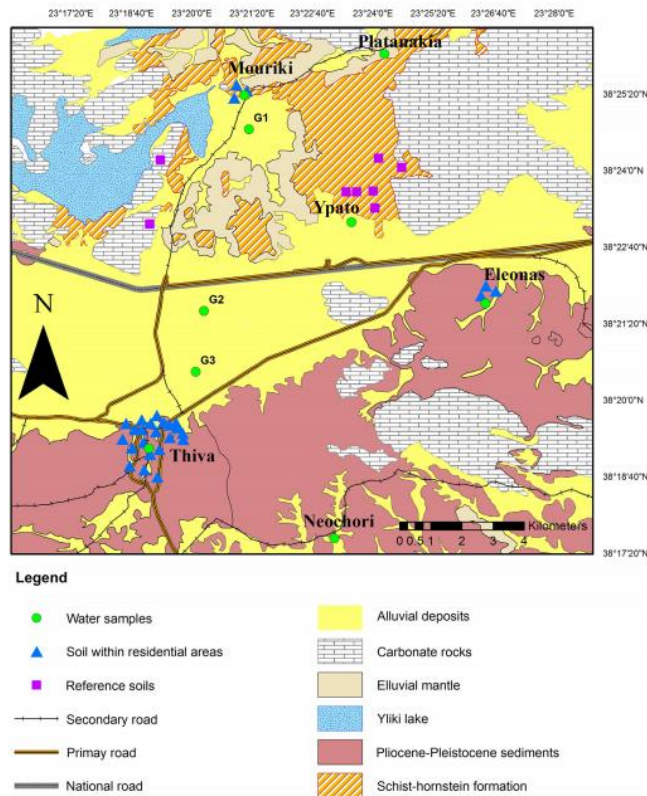
3.1.4. Γρεβενά

Για την περιοχή των Γρεβενών δεν υπάρχει κάποια δημοσιευμένη εργασία όσον αφορά εμπειριστατωμένη γεωχημική μελέτη για την ύπαρξη αποδεδειγμένης πηγής προέλευσης της μόλυνσης στην περιοχή. Μας δόθηκαν 112 γεωχημικές αναλύσεις για εδαφικά δείγματα, οι οποίες είχαν υποβληθεί σε ολική διαλυτοποίηση (total digestion), ώστε να πάρουμε όσο δυνατόν καλύτερα αποτελέσματα για τα χημικά στοιχεία που μας ενδιαφέρουν.

3.1.5. Θήβα

Σύμφωνα με τη δημοσιευμένη εργασία του Kelepertzis (2014), τον Μάιο του 2012 συλλέχθηκαν 23 δείγματα επιφανειακού εδάφους εντός της πόλης της Θήβας από ανοιχτούς χώρους, πάρκα και κήπους. Για να προκύψει κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκαν 5 υπο-δείγματα σε έκταση εντός 5 m² σε κάθε θέση δειγματοληψίας. Ανακτήθηκαν άλλα 6 εδαφικά δείγματα από την περιοχή των χωριών Ελαιώνας και Μουρίκι, ώστε να δείχθει ότι οι κάτοικοι αυτών των χωριών εκτίθενται σε εδαφικό υλικό ίδιας χημικής σύνθεσης με αυτό που εκτίθενται οι κάτοικοι της Θήβας. Επίσης, συλλέχθηκαν τον Ιούνιο του 2013 8 εδαφικά δείγματα αναφοράς γύρω από περιβάλλοντα στην επιφάνεια πετρώματα με σκοπό τη σύγκριση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων τους με αυτές των εδαφικών δειγμάτων της Θήβας.

Τα εδαφικά δείγματα τοποθετήθηκαν σε σακούλες πολυαιθυλενίου για μεταφορά και αποθήκευση. Ξηράθηκαν στον αέρα στους 50°C για 3 ημέρες, διαχωρίστηκαν σε κονίαμα πορσελάνης και κοσκινίστηκαν σε κλάσμα των 2 mm. Συνέβη και κοσκίνισμα σε κλάσμα των 100 μm για χημικές αναλύσεις, γιατί το κλάσμα αυτό μπορεί εύκολα να αιωρηθεί και να εισπνευστεί μέσω της μύτης ή του στόματος κατά την αναπνοή (Ferreira-Baptista & De Miguel, 2005). Επιπροσθέτως, συλλέχθηκαν και δείγματα νερού για μελέτη της μόλυνσης του υδροφόρου ορίζοντα, αλλά δεν θα αναφερθούμε σε αυτά στην παρούσα εργασία.



3.4. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης και τα δείγματα εδάφους και νερού για την εργασία του Kelepertzis (2013). Μόνο τα εδαφικά δείγματα πρόκειται να μας απασχολήσουν.

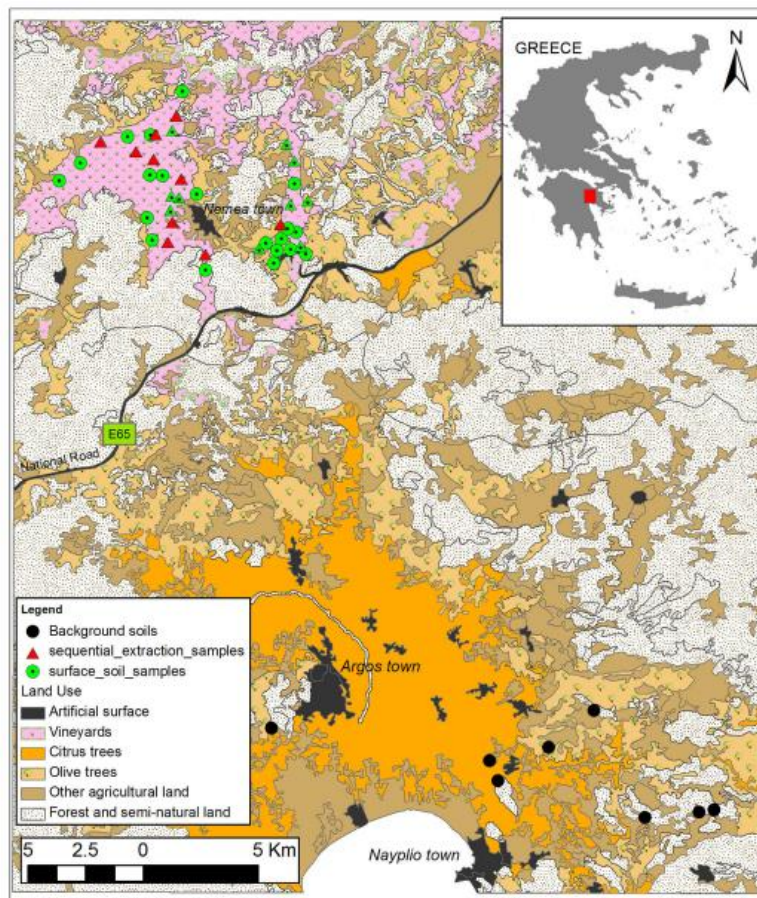
Οι χημικές αναλύσεις για τα δείγματα εδάφους έλαβαν χώρα στο διαπιστευμένο εργαστήριο ACME του Καναδά. Χρησιμοποιήθηκε μίγμα aqua regia και συγκεκριμένα ένα κλάσμα 0,5 g κάθε εδαφικού δείγματος προσβλήθηκε από νιτρικό οξύ (HNO_3) και υδροχλωρικό οξύ (HCl) σε αναλογία 3:1 στους 95°C . Η γεωχημική ανάλυση για τα δείγματα από τη Θήβα και τα δύο χωριά έγινε με ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) και για τα δείγματα αναφοράς έγινε με ICP-MS. Τέλος, αναφέρεται ότι εκχυλίστηκαν Ni, Cr, Mn, Fe σε 15 δείγματα εδάφους από την περιοχή της Θήβας (Kelepertzis & Stathorouliou, 2013).

3.1.6. Νεμέα

Για λογαριασμό της δημοσιευμένης εργασίας των Kelepertzis et al. (2017), ανακτήθηκαν εδαφικά δείγματα από την περιοχή της Νεμέας κατά τον Μάιο και τον Ιούνιο του 2015 από 40 αμπελώνες, ομοιόμορφα καταναμημένα σε όλη τη γεωργική περιοχή της Νεμέας. Η δειγματοληψία ακολούθησε την στρατηγική του Wightwick et al. (2006) κατά την οποία συλλέγεται ένα σύνθετο δείγμα από όσο το δυνατόν περισσότερους αμπελώνες, αντί να συλλεχθούν πολλά δείγματα από λίγους αμπελώνες. Σε κάθε αμπελώνα συλλέχθηκαν υπο-δείγματα εδάφους από τη μεσαία σειρά αμπελιών και σε αποστάσεις από το δρόμο κατά 1/4, κατά 2/4 και κατά 3/4 της σειράς. Τα

υπο-δείγματα αναμείχθηκαν για να αποτελέσουν ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα με βάρος τα 2 kg περίπου για κάθε αμπελώνα. Επειδή σκοπός της δημοσιευμένης εργασίας ήταν η ανίχνευση μεγάλης συγκέντρωσης Cu, τα δείγματα συλλέχθηκαν κοντά στα αμπέλια, εντός ζώνης απόστασης 30 cm κι όχι ανάμεσα στις γραμμές αμπελώνων, που παρουσιάζουν χαμηλότερη συγκέντρωση Cu (Pietrzak & McPhail, 2004, Mirlean et al., 2007). Τέλος, τα 20 δείγματα συλλέχθηκαν από τα ανώτερα 20 εκατοστά τους εδάφους, ενώ τα άλλα 20 συλλέχθηκαν και από βάθος 50 cm του εδάφους από 20 αμπελώνες.

Τα εδαφικά δείγματα τοποθετήθηκαν σε σακούλες πολυαιθυλενίου για μεταφορά και αποθήκευση. Ξηράθηκαν σε φούρνο στους 45°C για 3 ημέρες, διαχωρίστηκαν σε κονίαμα πορσελάνης και κοσκινίστηκαν σε κλάσμα των 2 mm. Έπειτα, αναμείχθηκαν χειροκίνητα για να επιτευχθεί καλύτερη ομογενοποίηση. Αντιπροσωπευτικές ποσότητες που λήφθηκαν, κοσκινίστηκαν σε κλάσμα των 100 μm και αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου πριν τις χημικές αναλύσεις. Επίσης, το κλάσμα που προέκυψε από το κόσκινο των 100 μm, χρησιμοποιήθηκε για σύγκριση με δημοσιευμένα γεωχημικά αποτελέσματα των εσπεριδοειδών από την παρακείμενη περιοχή της Αργολίδας.



3.5. Τοποθεσία της Νεμέας στον χάρτη της Ελλάδας (πάνω δεξιά) και ο χάρτης με τις καλλιέργειες της περιοχής (Heymann et al., 1994) και οι θέσεις δειγματοληψίας από τη δημοσιευμένη εργασία των Kelepertzis et al. (2017).

Τα μέταλλα που μας ενδιαφέρουν προσδιορίστηκαν έπειτα από χρήση του μίγματος aqua regia με HNO₃ και HCl σε αναλογία 3:1 και υπολογισμό των συγκεντρώσεων τους μέσω του ICP-MS στα εργαστήρια Bureau Veritas Commodities (πρώην ACME) στον Καναδά. Με την προσβολή των δειγμάτων με το μίγμα aqua regia είναι γνωστό ότι εξάγεται μόνο ένα μέρος των κύριων στοιχείων (ποσοστό 90% περίπου), που είναι πιο κατάλληλα για την εξαγωγή ιχνοστοιχείων. Παρ' όλα αυτά, είναι η πιο κοινή μέθοδος γεωχημικής ανάλυσης που εφαρμόζεται στις περισσότερες περιπτώσεις σε ευρωπαϊκά γεωργικά εδάφη και επιπλέον έχει εφαρμοστεί στη Γεωχημική Χαρτογράφηση Γεωργικών Εκτάσεων και στο ευρωπαϊκό πρόγραμμα Grazing Land Soil (GEMAS) (Reimann et al., 2014).

3.2. Υπολογισμός Συντελεστή Εμπλουτισμού (EF)

Ο Συντελεστής εμπλουτισμού υπολογίζεται από τον εξής τύπο:

$$EF = \frac{(\text{Element/Conservative})_{\text{studied_soil}}}{(\text{Element/Conservative})_{\text{reference_soil}}}$$

- Στην θέση **(Element)studied_soil**, δηλαδή στον αριθμητή του αριθμητή, χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που μας ενδιαφέρουν, τα οποία είναι τα Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Mn, που υπολογίστηκαν από τα εδαφικά δείγματα των 6 ενδιαφερόμενων περιοχών.
- Στην θέση **(Conservative)studied_soil**, δηλαδή τον παρονομαστή του αριθμητή, χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αναφοράς που θα χρησιμοποιηθούν για την εύρεση του EF, τα οποία είναι τα Fe, Al, που υπολογίστηκαν από τα εδαφικά δείγματα των 6 ενδιαφερόμενων περιοχών.
- Στην θέση **(Element)reference_soil**, δηλαδή στον αριθμητή του παρονομαστή, χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που μας ενδιαφέρουν, τα οποία είναι τα Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Mn, που μας δίνονται από κάποια έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί σε ένα ευρύ πλαίσιο (π.χ. παγκόσμια σύσταση ηπειρωτικού φλοιού, ευρωπαϊκή σύσταση ηπειρωτικού φλοιού).
- Στην θέση **(Conservative)reference_soil**, δηλαδή τον παρονομαστή του παρονομαστή, χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αναφοράς που θα χρειαστούν για την εύρεση του EF, τα οποία είναι τα Fe, Al, που μας δίνονται από κάποια έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί σε ένα ευρύ πλαίσιο (π.χ. παγκόσμια σύσταση ηπειρωτικού φλοιού, ευρωπαϊκή σύσταση ηπειρωτικού φλοιού).

Στην παρούσα εργασία ως δείγματα αναφοράς για τις συγκεντρώσεις των Fe, Al, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Mn χρησιμοποιήθηκαν η **διάμεσος τιμή της σύστασης του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού** (Yaroshevsky, 2006) στην

πρώτη περίπτωση και η **διάμεσος τιμή** από την έρευνα GEMAS (Saaltink et al., 2013) στη δεύτερη περίπτωση.

I. Συγκεντρώσεις σύμφωνα με τη σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού

Ο υπολογισμός της αφθονίας των χημικών στοιχείων στον φλοιό της Γης παραμένει μέχρι σήμερα ένα καίριο γεωχημικό ζήτημα (Yaroshevsky, 2006). Οι πρώτες απαντήσεις ξεκίνησαν να δίνονται από τις αρχές του 20ού αιώνα αποτελώντας το εμπειρικό υπόβαθρο για τη γεωχημεία και δικαιολογούσαν έννοιες σχετικά με την ενότητα του υλικού του σύμπαντος, τη γένεση των χημικών στοιχείων και τη γεωχημική διαφοροποίηση της γης. Η συσσώρευση των γεωχημικών δεδομένων επέβαλε την αναθεώρηση αυτού του προβλήματος και μια σειρά από δημοσιεύσεις (Vinogradov, 1956-1962) παρουσίασε επαναξιολογημένη σύσταση των χημικών στοιχείων του ηπειρωτικού φλοιού. Ο Vinogradov στηρίχτηκε στην κλασική ιδέα της γεωχημικής ισορροπίας της ιζηματογενούς διαδικασίας και αυτή η γενίκευση παρείχε τα θεμέλια για τον ποσοτικό χαρακτηρισμό του γεωχημικού υποβάθρου της βιόσφαιρας επιτρέποντας στον Vinogradov να διατυπώσει τις αρχές της τήξης και της εξάτμισης του υλικού μέσα στη γεωλογική ιστορία.

Η σύσταση του φλοιού της γης μπορεί να εκτιμηθεί όχι μόνο βάσει της αρχής της γεωχημικής ισορροπίας στη διαδικασία της ιζηματογένεσης, αλλά και βάσει δεδομένων για τις πραγματικές συστάσεις των κυριότερων μαγματικών, μεταμορφωμένων και ιζηματογενών πετρωμάτων. Η λύση αυτή δόθηκε από τον Ronov, ο οποίος κατάφερε να αναπτύξει ένα ποσοτικό μοντέλο για τη δομή του ιζηματογενούς φλοιού της γης. Με βάση αυτά τα δεδομένα εκδόθηκαν πολλά άρθρα (Ronov & Yaroshevsky & Midgisov, 1967-1985) που παρουσίασαν ένα ολοκληρωμένο μοντέλο για τη χημική δομή του φλοιού της γης.

Χημικό στοιχείο	Συγκέντρωση στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό (ppm)
Fe	30890
Al	77440
Mn	527
Cr	35
Zn	52
Ni	18.6
Cu	14.3
Pb	17

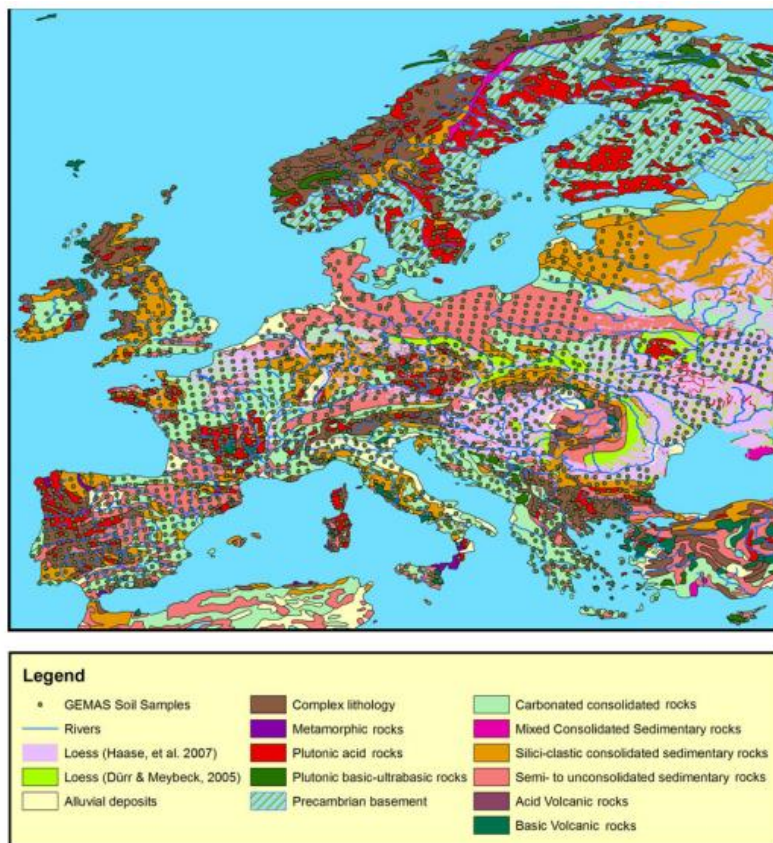
Πίνακας 2: Συγκεντρώσεις των στοιχείων σε ppm στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό (Wedepohl, 1995).

Παίρνοντας τις τιμές από τον Πίνακα 2 και τοποθετώντας τις στις θέσεις **(Element)reference_soil** για τα Pb, Cu, Zn, Mn, Cr, Ni και **(Conservative)reference_soil** για τα Al, Fe στον τύπο του EF, υπολογίζουμε τον συντελεστή εμπλουτισμού επιτυχώς για όλα τα χημικά στοιχεία των δειγμάτων που μας έχουν δοθεί από τις 6 ελληνικές περιοχές. Αυτό αποτελεί και τον πρώτο τρόπο εύρεσης του συντελεστή εμπλουτισμού για τα Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Mn με στοιχεία αναφοράς το Al^{+2} ή τον Fe^{+2} .

II. Συγκεντρώσεις σύμφωνα με τις συστάσεις της έρευνας GEMAS

Η ανησυχία για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλούνται από την εντατικοποίηση της γεωργίας αυξάνεται όσο περισσότερα θρεπτικά συστατικά και ρυπαντές εισάγονται στο περιβάλλον. Αυτό οδήγησε την EuroGeoSurveys (EGS) και την Eurometaux να ξεκινήσουν μία έρευνα το 2008, στο οποίο συνεργάστηκαν 34 Ευρωπαϊκά κράτη και καλύφθηκαν πάνω από 5,6 km² ξηρά. Το πρότζεκτ αυτό ονομάστηκε GEMAS (Geochemical Mapping of Agricultural Soils). Συγκεντρώθηκαν περίπου 2100 δείγματα από εδάφη βοσκής και 2200 δείγματα από γεωργικά εδάφη. Ο σκοπός, λοιπόν, της έρευνας GEMAS είναι να προσδιορίσει τους γεωγενείς και τους γεωργικούς παράγοντες που ελέγχουν τη γεωχημική σύνθεση των Ευρωπαϊκών εδαφών και ιδιαίτερα τα πεδινά εδάφη (Gr) και τα γεωργικά εδάφη (Ar). Έτσι, διαχωρίζοντας τους γεωγενείς από τους γεωργικούς παράγοντες, εφαρμόζοντας την ανάλυση παραγόντων για την εξαγωγή των πιο σημαντικών σχέσεων μεταξύ Al, B, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, Se, Sr, U, Zn (ICP-MS) και SiO₂, K₂O, Na₂O, Fe₂O₃, Al₂O₃ (XRF), είναι δυνατόν να εκτιμηθεί αν οι γεωργικές δραστηριότητες στην Ευρώπη επηρεάζουν τη γεωχημική σύσταση των ευρωπαϊκών εδαφών (Saaltink et al., 2013).

Σε αυτή την έρευνα, γεωχημικοί επιστήμονες από κάθε γωνιά της Ευρώπης συνεργάστηκαν χωρίζοντας την Ευρώπη σε κάναβο με κελιά και παίρνοντας δείγμα από καθένα από αυτά τα κελιά. Συγκεκριμένα, συλλέχθηκαν εδαφικά δείγματα με μέση πυκνότητα του τόπου 2.500 km² από το καλοκαίρι του 2008 ως την άνοιξη του 2009. Τα δείγματα Ar συλλέχθηκαν σε βάθος 0-20 cm, ενώ τα δείγματα Gr σε βάθος 0-10 cm, με μέση απόσταση Ar-Gr στα 500 m, αλλά ανάλογα με τη χρήση της γης μεμονωμένα δείγματα συλλέχθηκαν σε τοποθεσίες που απέχουν περισσότερο από 50 km. Όλα τα δείγματα ξηράθηκαν στον αέρα και κοσκινίστηκαν σε κλάσμα <2 mm. Οι συγκεντρώσεις των Al, B, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, Se, Sr, U και Zn υπολογίστηκαν με χρήση διαλύματος aqua regia για την εύρεση του κλάσματος των χημικών στοιχείων και έπειτα ακολούθησε χημική ανάλυση με ICP-MS, αλλά και με ολική διαλυτοποίηση για την εύρεση της ολικής συγκέντρωσης των χημικών στοιχείων και ύστερα ακολούθησε ολική χημική ανάλυση με XRF.



Εικόνα 3.6.: Γεωλογικός χάρτης των Dürr & Meybeck (2005) με μια επικάλυψη της loess κατανομής (Haase et al., 2007) και με τις τοποθεσίες των συλλεγμένων δειγμάτων GEMAS (μόνο των Αρ δειγμάτων).

Όσον αφορά την ελληνική έκταση που καλύφθηκε, συλλέχθηκαν 83 εδαφικά δείγματα από τα οποία προέκυψε η διάμεσος (median) τιμή για τα χημικά στοιχεία που μας ενδιαφέρουν και για aqua regia και για total digestion. Έτσι, λοιπόν, τοποθετώντας τις διάμεσες τιμές που προέκυψαν στις θέσεις **(Element)reference_soil** για τα Pb, Cu, Zn, Mn, Cr, Ni και **(Conservative)reference_soil** για τα Al, Fe στον τύπο του EF, υπολογίζουμε τον συντελεστή εμπλουτισμού επιτυχώς για όλα τα χημικά στοιχεία των δειγμάτων που μας έχουν δοθεί από τις 6 ελληνικές περιοχές. Έμφαση πρέπει να δοθεί στο γεγονός ότι οι διάμεσες τιμές, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3, προκύπτουν από δύο διαφορετικές διαλυτοποιήσεις. Οι διάμεσες τιμές που προκύπτουν από την ολική διαλυτοποίηση χρησιμοποιούνται για τις περιοχές της Αθήνας, του Βόλου και των Γρεβενών, καθώς αυτή η διαδικασία διαλυτοποίησης εφαρμόστηκε, ενώ για τις περιοχές της Νεμέας, της Θήβας και του Άργους χρησιμοποιούμε τις διάμεσες τιμές που προκύπτουν από τη διαλυτοποίηση με διάλυμα aqua regia, επειδή και σε αυτές τις περιοχές οι συγκεντρώσεις των στοιχείων ακολούθησαν την ίδια μέθοδο διαλυτοποίησης. Αυτό αποτελεί και τον δεύτερο τρόπο εύρεσης του συντελεστή εμπλουτισμού για τα Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Mn με στοιχεία αναφοράς το Al ή τον Fe.

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΚΡΙΣΗ
ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ Η ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΛΑΦΙΚΑ
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ**

EXTRACTIO N	Agua regia	Agua regia	Agua regia	Agua regia	Agua regia	Agua regia	Agua regia	Agua regia
METHOD	ICP_MS, ACME 1F_15	ICP_MS, ACME 1F_15	ICP_MS, ACME 1F_15	ICP_MS, ACME 1F_15	ICP_MS, ACME 1F_15	ICP_MS, ACME 1F_15	ICP_MS, ACME 1F_15	ICP_MS, ACME 1F_15
LDL	50	0.2	0.01	100	1	0.1	0.01	0.1
UNIT	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Median Element	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Value	14812	61.82	29.11	25633	658	76.81	16.56	16.6
EXTRACTIO N	Total digestio n	Total digestio n	Total digestio n	Total digestio n	Total digestio n	Total digestio n	Total digestio n	Total digestio n
METHOD	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF
LDL	265	4	5	70	8	3	3	3
UNIT	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Median Element	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Value	61658	245	29	33923	813	94	19	76

Πίνακας 3: Διάμεσος συγκέντρωση των χημικών στοιχείων που μας ενδιαφέρουν μέσω των δύο διαλυτοποιήσεων (total digestion, aqua regia) σύμφωνα με τα δεδομένα από την έρευνα GEMAS (EGS, 2008).

3.3. Δημιουργία θηκογραμμάτων (Boxplots)

Αφού υπολογίστηκαν οι συντελεστές εμπλουτισμού των Cu, Pb, Zn, Cr, Mn και Ni σε σχέση με το Al και τον Fe με τους δύο τρόπους που αναφέρθηκαν παραπάνω για τις περιοχές της Αθήνας, του Άργους, του Βόλου, των Γρεβενών, της Θήβας και της Νεμέας, ακολούθησε η δημιουργία θηκογραμμάτων στο πρόγραμμα Minitab. Σε όλα τα θηκογράμματα απεικονίζεται ο συντελεστής εμπλουτισμού των 6 μετάλλων σε σχέση με το αργίλιο ή τον σίδηρο κάθε περιοχής. Επίσης, έγινε χρήση της λογαριθμικής κλίμακας, ώστε να εξομαλυνθούν τα αποτελέσματα των συντελεστών εμπλουτισμού των μετάλλων μεταξύ τους σε κάθε περιοχή, δηλαδή ο EF κάθε μετάλλου να μπορεί να συγκριθεί πολύ πιο εύκολα με τον EF ενός άλλου μετάλλου της ίδιας περιοχής. Τέλος, τέθηκε όριο στην τιμή 2 φέρνοντας μια ευθεία, ώστε να είναι ακόμα πιο εύκολο για το μάτι του αναγνώστη να ξεχωρίσει την πηγή προέλευσης της μόλυνσης του μετάλλου, από φυσικό παράγοντα όταν $EF < 2$ ή από ανθρώπινο παράγοντα όταν $EF > 2$, όπου δύναται να ισχύει αυτός ο ισχυρισμός. Τα boxplots παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο και μάλιστα αναλύονται και τίθεται θέμα συζήτησης για τα αποτελέσματα που εμφανίζουν σε κάθε περιοχή.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Για τις περιοχές τις οποίες διαθέτουμε γεωχημικά δεδομένα παρατηρούμε ότι κάποιες μεταξύ αυτών παρουσιάζουν ένα κοινό χαρακτηριστικό. Συγκεκριμένα, ο Βόλος και η Αθήνα αποτελούν βιομηχανικές - αστικές πόλεις, οπότε αναμένουμε εμπλουτισμό σε Pb και Zn λόγω των βιομηχανιών και των αστικών δραστηριοτήτων, το Άργος και η Νεμέα είναι αγροτικές περιοχές με καλλιέργειες, επομένως αναμένεται εμπλουτισμός σε Cu και Zn εξαιτίας των μυκητοκτόνων και των λιπασμάτων και τέλος τα Γρεβενά και η Θήβα έχουν κοινή γεωλογία, κυριαρχία υπερμαφικών πετρωμάτων, άρα υπάρχει εμπλουτισμός σε Ni, Cr και Mn. Βέβαια, θα γίνει ξεχωριστή αναφορά για κάθε περιοχή παραθέτοντας τα 4 θηκογράμματα (GEMAS - Al & GEMAS - Fe, Σύσταση ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού - Al & Σύσταση ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού - Fe), παρουσιάζοντας τα ιχνοστοιχεία τα οποία είναι εμπλουτισμένα, ερμηνεύοντας τους παράγοντες που οφείλονται σε αυτή την αύξηση τους και συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους μεταξύ τους, δηλαδή τη σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού με τη σύσταση από την έρευνα GEMAS.

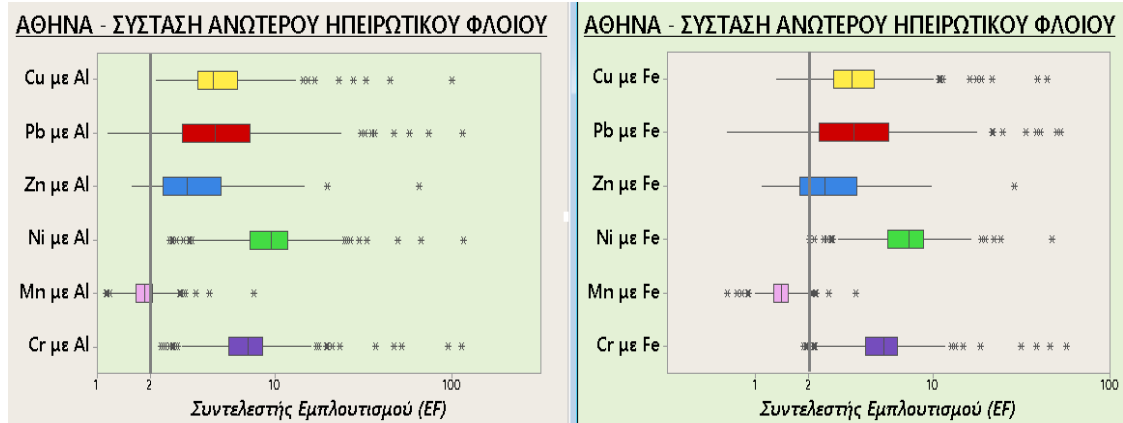
4.1. Αθήνα

Στην Αθήνα οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που μας ενδιαφέρουν εμφανίζουν μεγάλη μεταβλητότητα, καθώς αντανακλάται η ποικιλία σε λιθολογικούς τύπους και ανθρώπινες δραστηριότητες στην μεγαλούπολη. Οπότε, οι συντελεστές εμπλουτισμού παρουσιάζουν κι αυτοί αυξημένα εύρη τιμών, βασιζόμενοι στη μέθοδο της σύστασης του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού, κάνοντας ακόμα πιο περίπλοκη τη διαδικασία διάκρισης της προέλευσης των μετάλλων από ανθρωπογενής ή φυσική πηγή.

Μελετώντας τα διαγράμματα που μας δείχνουν τη διακύμανση των συντελεστών εμπλουτισμού που βρέθηκαν με χρήση συγκεντρώσεων της σύστασης του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού παρατηρούμε ότι τα περισσότερα μέταλλα εμφανίζουν $EF > 2$, εκτός του μαγγανίου, όπως φαίνεται και στα δύο θηκογράμματα της εικόνας 4.1. Το Ni και το Cr έχουν μεγάλο εύρος τιμών, εξαιτίας της εμφάνισης σερπεντινωμένων οφιολιθικών πετρωμάτων σε τοπική κλίμακα, παρ' ότι στο προκείμενο διάγραμμα φαίνεται να οφείλονται στον ανθρώπινο παράγοντα. Ο Pb παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διακύμανση, όπως περιμέναμε, και οφείλεται κατά κύριο λόγο στις ανθρώπινες δραστηριότητες, οι οποίες ποικίλουν σε μία αστική πόλη σαν την Αθήνα. Οι πιο χαρακτηριστικές ανθρώπινες δραστηριότητες, οι οποίες προκαλούν τον εμπλουτισμό του μόλυβδου στα εδάφη της πόλης, αποτελούν η κυκλοφορία οχημάτων, η καύση, η λειτουργία εργοστασίων και βιομηχανιών. Ο Zn και ο Cu εμφανίζουν χαμηλότερα εύρη συγκεντρώσεων

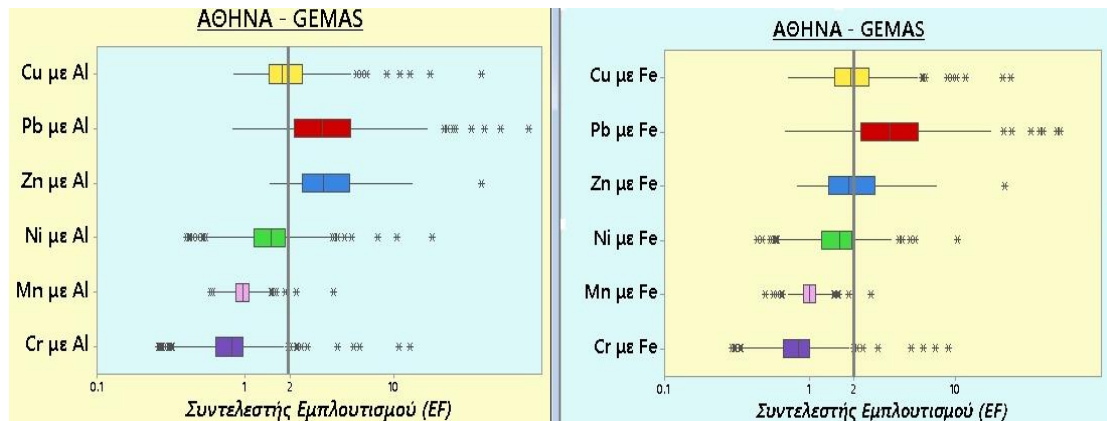
ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ Η ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ

από τον Pb, συγκριτικά με τις παρατηρήσεις σε άλλες μεγαλουπόλεις του εξωτερικού, κι αυτό μαρτυρά την έλλειψη ιστορικότητας της βιομηχανίας στην Αθήνα. Το Mn οφείλει την προέλευσή του σε γεωλογική πηγή, γι' αυτό και έχει συντελεστή εμπλουτισμού μικρότερο του 2. Επιπλέον, τονίζεται ότι οι τιμές των EF που προκύπτουν είτε χρησιμοποιηθεί σαν στοιχείο αναφοράς το Al είτε ο Fe, είναι πάρα πολύ κοντά για όλα τα μέταλλα.



4.1. : Συντελεστής εμπλουτισμού καθενός μετάλλου με στοιχεία αναφοράς το Al (αριστερά) και το Fe (δεξιά) με χημικές συστάσεις από τον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό.

Στα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν σύμφωνα με τα δεδομένα από την έρευνα GEMAS, οι συντελεστές εμπλουτισμού των μετάλλων εμφανίζονται με μικρότερα εύρη τιμών συγκριτικά με την προηγούμενη μέθοδο και τιμές μεγαλύτερες του 2 παίρνει καθαρά μόνο ο μόλυβδος και σε μικρότερο βαθμό ο ψευδάργυρος και ο χαλκός, όπως απεικονίζεται στα θηκογράμματα της εικόνας 4.2. Αποδεικνύεται, λοιπόν, ότι αυτά τα 3 χημικά ιχνοστοιχεία έχουν κυρίως ανθρωπογενή προέλευση, ενώ τα άλλα 3 ιχνοστοιχεία, το νικέλιο, το μαγγάνιο και το χρώμιο, όπως προαναφέρθηκε, έχουν φυσική προέλευση. Τέλος, παρατηρούμε ότι οι μετρήσεις που προκύπτουν χρησιμοποιώντας ως στοιχείο αναφοράς τον σίδηρο δίνουν ελάχιστα μεγαλύτερες τιμές EF από τις τιμές που δίνει το αργίλιο, όταν χρησιμοποιείται ως στοιχείο αναφοράς.

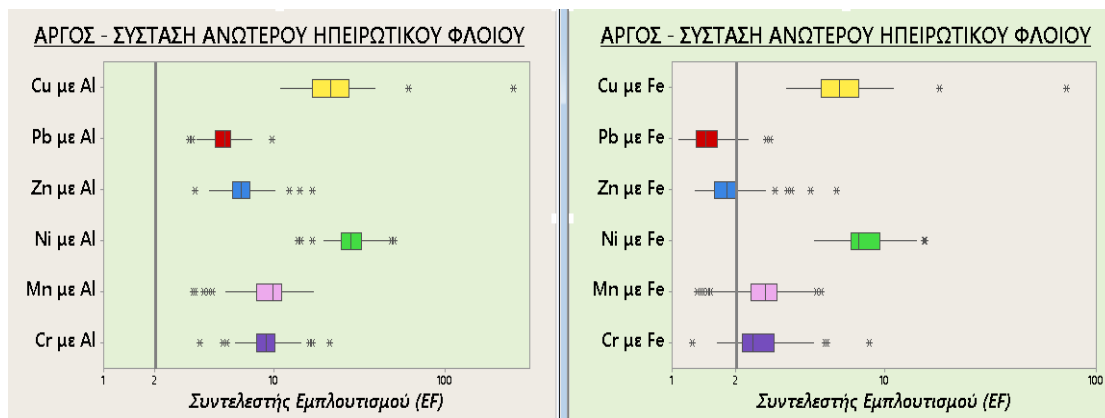


4.2. : Συντελεστής εμπλουτισμού καθενός μετάλλου με στοιχεία αναφοράς το Al (αριστερά) και το Fe (δεξιά) με χημικές συστάσεις από τη μέθοδο GEMAS.

4.2. Άργος

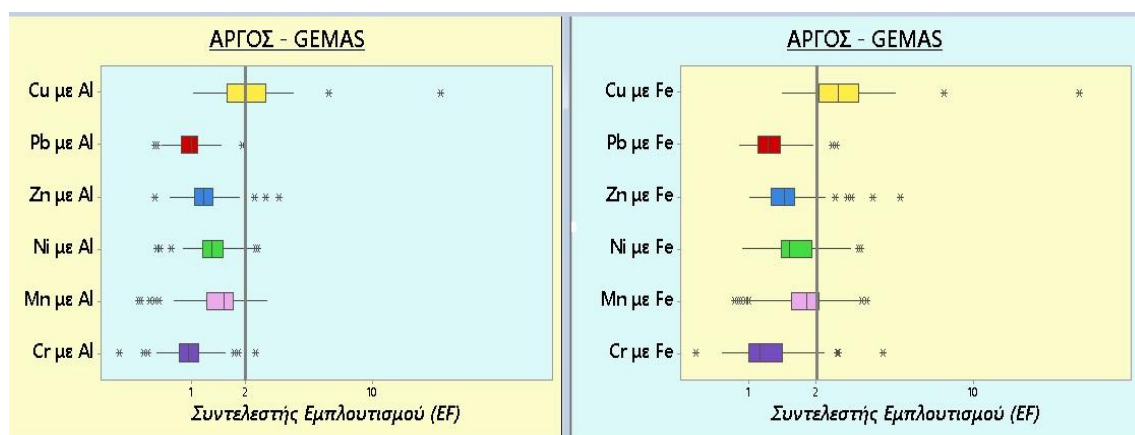
Στο Άργος τα πράγματα είναι πιο ξεκάθαρα, καθώς έχουμε εμπλουτισμό σε ένα ιχνοστοιχείο κατά κύριο λόγο. Το μεγαλύτερο μέρος των εδαφών του είναι αγροτικά τεμάχια και συγκεκριμένα καλλιεργούνται πορτοκαλεώνες, οπότε η χρήση μυκητοκτόνων και λιπασμάτων είναι ευρεία στην περιοχή. Οι συντελεστές εμπλουτισμού των μετάλλων μας επιβεβαιώνουν την προέλευση της πηγής τους.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα των EF που προκύπτουν από τη σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού, η κατάσταση φαίνεται μπερδεμένη, πόσο μάλλον όταν χρησιμοποιείται ως στοιχείο αναφοράς το Al (αριστερό διάγραμμα στην εικόνα 4.3.), οπότε προκύπτουν υψηλές τιμές των συντελεστών εμπλουτισμού. Όταν χρησιμοποιείται ως στοιχείο αναφοράς ο Fe (δεξιό διάγραμμα στην εικόνα 4.3.), τα αποτελέσματα εμφανίζονται πιο εξομαλυσμένα με τον χαλκό να παίρνει υψηλές τιμές EF, γιατί οφείλει την προέλευση του στη χρήση μυκητοκτόνων, ενώ το νικέλιο, το μαγγάνιο και το χρώμιο εμφανίζουν μεγάλα εύρη τιμών EF, γιατί έχουν φυσική προέλευση. Ιδιαίτερα, στην περιοχή κυριαρχούν τα υπερμαφικά πετρώματα κι εκεί οφείλονται οι υψηλές τιμές των EF για αυτά τα 3 στοιχεία, κάτι που δεν είναι δυνατόν να αποδειχθεί στο προκείμενο διάγραμμα, εξαιτίας των υψηλών τιμών EF που εμφανίζουν. Βέβαια, η έξαρση του Mn μπορεί να οφείλεται και στην ευρεία χρήση λιπασμάτων, όπως έχει δείχθει και σε έρευνα σε πορτοκαλεώνες στη Βαλένθια της Ισπανίας (Gimeno-García et al., 1996), βέβαια σε μικρότερο βαθμό από ότι οφείλεται στο γεωλογικό παράγοντα (Kelepertzis et al., 2018). Τέλος, ο μόλυβδος εμφανίζει χαμηλό εμπλουτισμό και οφείλεται κυρίως στη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων και κατά δεύτερο λόγο στην ατμοσφαιρική ρύπανση της περιοχής (όση κι αν είναι αυτή, καθώς μιλάμε για αγροτική περιοχή), και ο ψευδάργυρος οφείλει τον χαμηλό εμπλουτισμό του στη χρήση λιπασμάτων. Φυσικά, σε ένα βαθμό η προέλευσή τους οφείλεται και στον φυσικό παράγοντα.



4.3. : Συντελεστής εμπλουτισμού καθενός μετάλλου με στοιχεία αναφοράς το Al (αριστερά) και το Fe (δεξιά) με χημικές συστάσεις από τον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα των EF που προκύπτουν από τις τιμές του πρότζεκτ GEMAS, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.4., το μοναδικό μέταλλο που παίρνει καθαρά τιμές μεγαλύτερες του 2 είναι ο Cu, ειδικά όταν χρησιμοποιείται ο σίδηρος ως στοιχείο αναφοράς, οπότε η προέλευση του οφείλεται σε ανθρώπινο παράγοντα. Το Ni, το Mn και το Cr παίρνουν τιμές που πλησιάζουν το 2 και εμφανίζουν και εδώ μεγάλα εύρη τιμών οι συντελεστές εμπλουτισμού τους. Η μεγάλη γεωχημική μεταβλητότητα αυτών των 3 στοιχείων μπορεί να εξηγηθεί από την αφθονία των διαφόρων φάσεων ορυκτών που φιλοξενούν Ni και Cr στα εδάφη και είναι σε θέση να απελευθερώσουν το περιεχόμενο σε νικέλιο και χρώμιο όταν αναμειχθούν με το μείγμα aqua regia (Kelepertzis et al., 2013). Ο Zn και ο Pb έχουν χαμηλούς συντελεστές εμπλουτισμού, παρ' όλα αυτά η προέλευση τους οφείλεται όχι μόνο στη γεωλογία της περιοχής, αλλά και σε ανθρώπινες δραστηριότητες και συγκεκριμένα στη χρήση λιπασμάτων, η οποία γίνεται στην περιοχή του Άργους. Γενικότερα, οι τιμές των EF που προκύπτουν είτε χρησιμοποιηθεί ως στοιχείο αναφοράς ο σίδηρος είτε το αργίλιο από το GEMAS είναι πολύ κοντά.



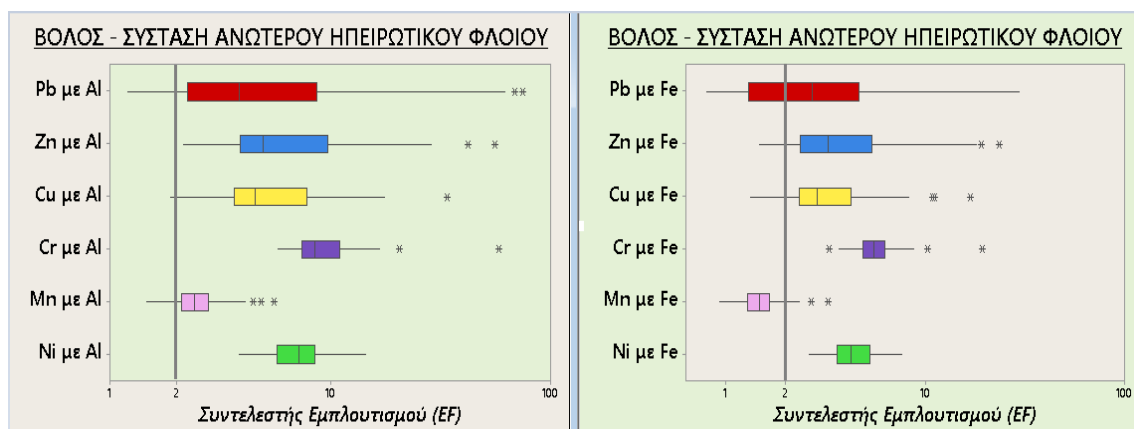
4.4. : Συντελεστής εμπλουτισμού καθενός μετάλλου με στοιχεία αναφοράς το Al (αριστερά) και το Fe (δεξιά) με χημικές συστάσεις από τη μέθοδο GEMAS.

4.3.Βόλος

Στα εδάφη του Βόλου παρατηρείται εμπλουτισμός σε αρκετά χημικά στοιχεία, καθώς πρόκειται για μία βιομηχανική πόλη με ποικίλες ανθρώπινες δραστηριότητες να επικρατούν. Θυμίζει ως ένα βαθμό το παράδειγμα της Αθήνας, όμως, στο Βόλο όχι μόνο οι συντελεστές εμπλουτισμού για ορισμένα μέταλλα έχουν πολύ μεγάλα εύρη τιμών, αλλά παίρνουν και υψηλές τιμές ξεπερνώντας σε αρκετές περιπτώσεις την τιμή 2, οπότε κατά πάσα πιθανότητα η πηγή προέλευσης σχετίζεται με τον άνθρωπο.

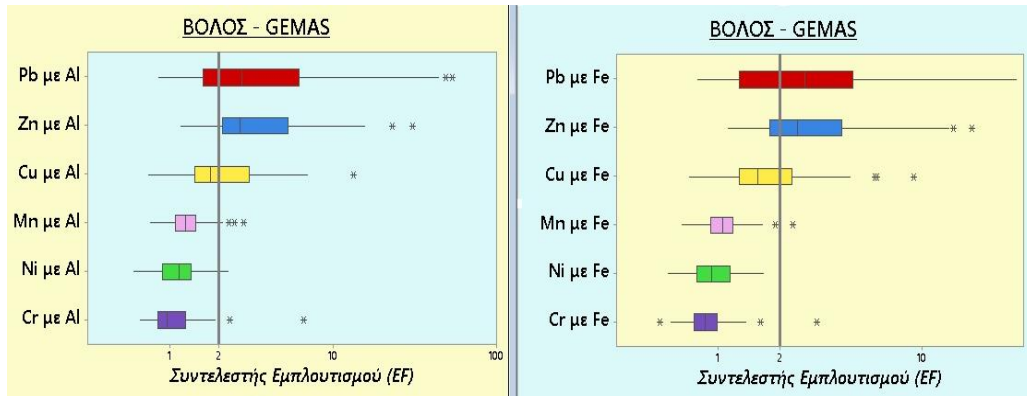
Από τους συντελεστές εμπλουτισμού, οι οποίοι προκύπτουν από τις συστάσεις των στοιχείων του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού και απεικονίζονται στην εικόνα 4.5., παρατηρούμε υψηλές τιμές για όλα τα

μέταλλα με πολλές από αυτές πιθανόν να είναι πλασματικές. Οι αυξημένοι συντελεστές εμπλουτισμού του μόλυβδου, του ψευδαργύρου και του χαλκού αντικατοπτρίζουν την περιφερειακή ανθρωπογενή μόλυνση που σχετίζεται με τη λειτουργία των χαλυβουργείων και τις εκπομπές αερίων από τα οχήματα. Από την άλλη, οι συντελεστές εμπλουτισμού του χρωμίου, του μαγγανίου και του νικελίου οφείλονται στα οφιολιθικά πετρώματα της περιοχής. Ωστόσο, δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα από τα διαγράμματα των ΕΦ σύμφωνα με τη σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού, καθώς προκύπτουν υψηλές τιμές για όλα τα μέταλλα, με εξαίρεση το Mn, το οποίο ειδικά όταν χρησιμοποιείται ως στοιχείο αναφοράς ο Fe (δεξιά διάγραμμα στην εικόνα 4.5.) , παίρνει χαμηλές τιμές και συμπεραίνουμε ότι η προέλευσή του οφείλεται κυρίως σε φυσική πηγή.



4.5.: Συντελεστής εμπλουτισμού καθενός μετάλλου με στοιχεία αναφοράς το Al (αριστερά) και το Fe (δεξιά) με χημικές συστάσεις από τον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό.

Από τα διαγράμματα των συντελεστών εμπλουτισμού που βρέθηκαν σύμφωνα με τη σύσταση των στοιχείων από την έρευνα GEMAS, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 4.6., αντιλαμβανόμαστε ότι ο Pb, ο Zn και ο Cu έχουν υψηλούς ΕΦ και μεγάλα εύρη τιμών, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιείται ως στοιχείο αναφοράς το αργίλιο (αριστερό διάγραμμα στην εικόνα 4.6.). Ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος εμπλουτίζονται κυρίως γύρω από το εργοστάσιο του Βελεστίνου και στα εδάφη της πόλης, όπως κι ο χαλκός. Ο μόλυβδος εμφανίζεται εμπλουτισμένος και γύρω από το εργοστάσιο τσιμέντου, αλλά σε μικρότερο βαθμό απ' ότι παρουσιάζεται στις δύο προαναφερθείσες τοποθεσίες. Το Mn, το Ni και το Cr εμφανίζουν χαμηλούς συντελεστές εμπλουτισμού, μικρότερους του 2 στις περισσότερες περιπτώσεις είτε χρησιμοποιηθεί σαν στοιχείο αναφοράς το αργίλιο είτε ο σίδηρος. Ο όποιος εμπλουτισμός αυτών των 3 μετάλλων οφείλεται κατά κύριο λόγο στη γεωλογία της περιοχής.



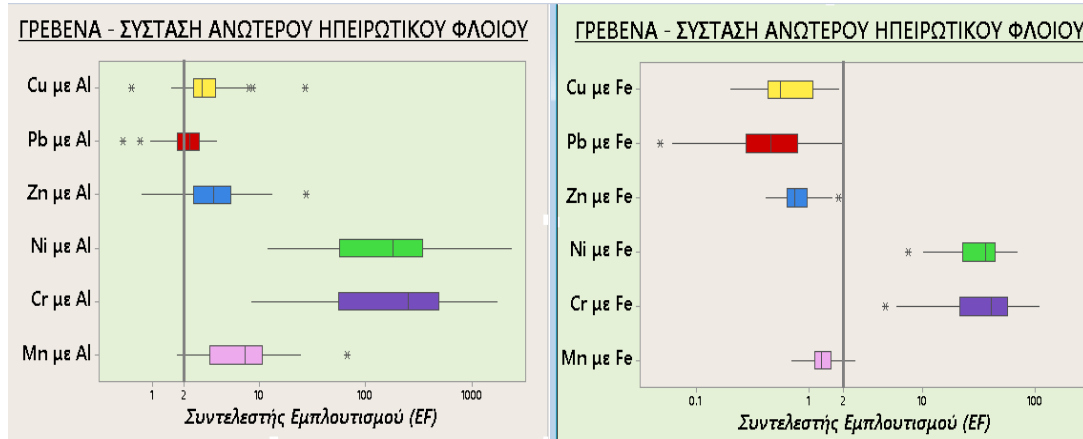
4.6. : Συντελεστής εμπλουτισμού καθενός μετάλλου με στοιχεία αναφοράς το Al (αριστερά) και το Fe (δεξιά) με χημικές συστάσεις από τη μέθοδο GEMAS.

4.4. Γρεβενά

Τα Γρεβενά αποτελούν μια περιοχή που κατακλύζεται από οφιολιθικά πετρώματα, οπότε αναμένουμε να βρούμε ορισμένα μέταλλα εμπλουτισμένα στα εδάφη της περιοχής. Επίσης, ρόλο στη χημική σύσταση των εδαφών παίζει και ο άνθρωπος, αλλά σίγουρα σε μικρότερο βαθμό από τη γεωλογία της περιοχής. Οι πιθανές πηγές μόλυνσης των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, οι οποίες συναντώνται στην περιοχή είναι οι καύσεις από τα οχήματα και τα σπίτια και η ύπαρξη περιορισμένων καλλιεργειών στην όλη περιοχή, στις οποίες γίνεται χρήση λιπασμάτων.

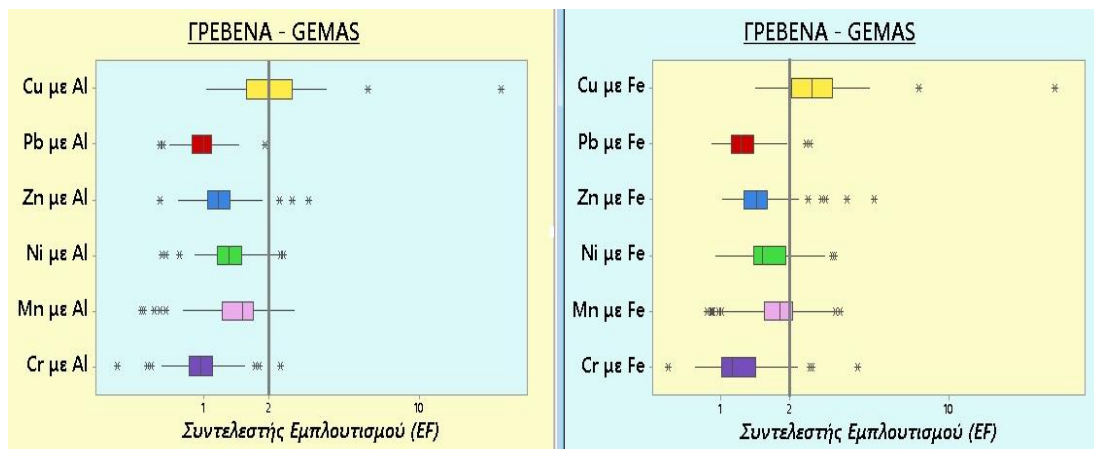
Σύμφωνα με τα διαγράμματα των συντελεστών εμπλουτισμού που προκύπτουν από τη σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού, όπως φαίνονται στην εικόνα 4.7., παρατηρούμε ότι με τη χρήση του αργιλίου ως στοιχείο αναφοράς (αριστερό διάγραμμα στην εικόνα 4.7.) και τα 6 μέταλλα παρουσιάζουν αυξημένες τιμές EF. Το χρώμιο και το νικέλιο, μάλιστα, παρουσιάζουν τους υψηλότερους συντελεστές εμπλουτισμού, αλλά και μεγάλα εύρη τιμών. Όταν χρησιμοποιείται ο σίδηρος ως στοιχείο αναφοράς (δεξιά διάγραμμα στην εικόνα 4.7.), η κατάσταση μοιάζει να έχει εξομαλυνθεί και τιμές μεγαλύτερες του 2 εμφανίζουν μόνο οι EF του Cr και του Ni. Είναι βέβαιο πως ο εμπλουτισμός σε αυτά τα δύο στοιχεία, όπως και στο Mn, το οποίο πλησιάζει τις τιμές του 2 με χρήση του Fe, οφείλεται στα υπερμαφικά πετρώματα της περιοχής, κάτι που δεν αποδεικνύεται ξεκάθαρα από το διάγραμμα όσον αφορά το νικέλιο και το χρώμιο. Τα άλλα 3 μέταλλα, ο Cu, ο Pb και ο Zn, δεν είναι ξεκάθαρο που οφείλουν τον εμπλουτισμό τους.

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ Η ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ



4.7.: Συντελεστής εμπλουτισμού καθενός μετάλλου με στοιχεία αναφοράς το Al (αριστερά) και το Fe (δεξιά) με χημικές συστάσεις από τον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό.

Τα διαγράμματα των EF των μετάλλων με τη χρήση των δεδομένων από την έρευνα GEMAS, όπως φαίνονται στην εικόνα 4.8., δείχνουν διαφορετική εικόνα σε ένα βαθμό από αυτά που βρέθηκαν σύμφωνα με τη σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού. Συνολικά, με τη χρήση του σιδήρου ως στοιχείο αναφοράς (δεξιά διάγραμμα στην εικόνα 4.8.) οι συντελεστές εμπλουτισμού των μετάλλων εμφανίζονται λίγο υψηλότεροι συγκριτικά με τη χρήση του αργιλίου ως στοιχείο αναφοράς στην περίπτωση του GEMAS. Επιπλέον, ο χαλκός αποτελεί το μοναδικό ιχνοστοιχείο στο έδαφος, του οποίου ο συντελεστής εμπλουτισμού ξεπερνάει την τιμή του 2 και η προέλευσή του πιθανόν πηγάζει από ανθρώπινες δραστηριότητες. Ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος έχουν συντελεστές εμπλουτισμού μικρότερους της τιμής του 2, οπότε πιθανόν οφείλονται στο φυσικό παράγοντα. Τέλος, οι συντελεστές εμπλουτισμού του χρωμίου, του νικελίου και του μαγγανίου παίρνουν τιμές κοντά στο 2 και σε λίγες περιπτώσεις την ξεπερνούν, ιδιαίτερα στις μετρήσεις με στοιχείο αναφοράς το Fe (δεξιά διάγραμμα στην εικόνα 4.8.), και οφείλονται στα υπερβασικά πετρώματα που επικρατούν στην περιοχή των Γρεβενών.

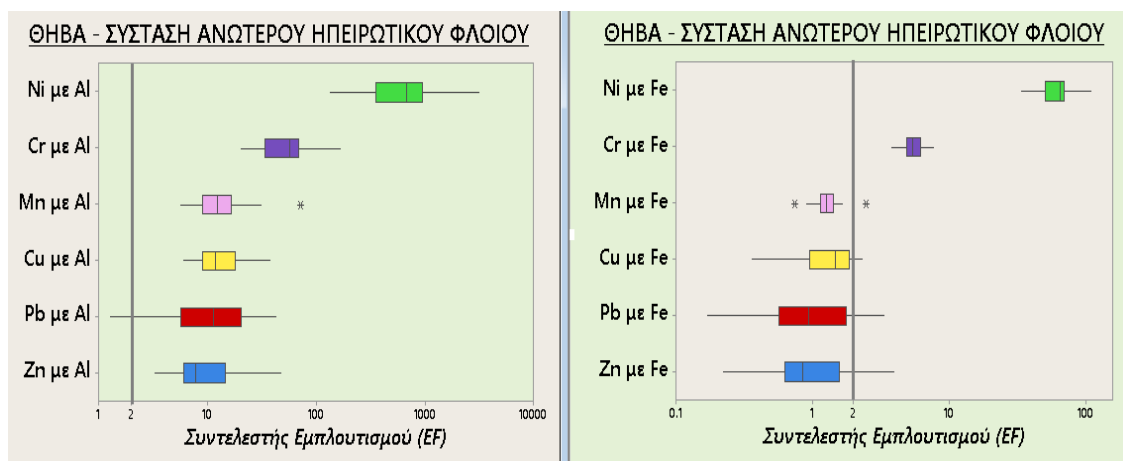


4.8.: Συντελεστής εμπλουτισμού καθενός μετάλλου με στοιχεία αναφοράς το Al (αριστερά) και το Fe (δεξιά) με χημικές συστάσεις από τη μέθοδο GEMAS.

4.5. Θήβα

Στην ευρύτερη περιοχή της Θήβας εμφανίζονται υπερβασικοί σχηματισμοί, όπως και στην περίπτωση των Γρεβενών. Εδώ το πρόβλημα είναι εντονότερο, καθώς υπάρχει μόλυνση και στο νερό και το όλο ζήτημα έχει πάρει μεγάλες διαστάσεις. Όσον αφορά το έδαφος, κάποια μέταλλα εμφανίζονται εμπλουτισμένα σε αυτό με κυριότερη πηγή προέλευσης τη γεωλογία και σε πολύ μικρότερο βαθμό τις ανθρώπινες δραστηριότητες.

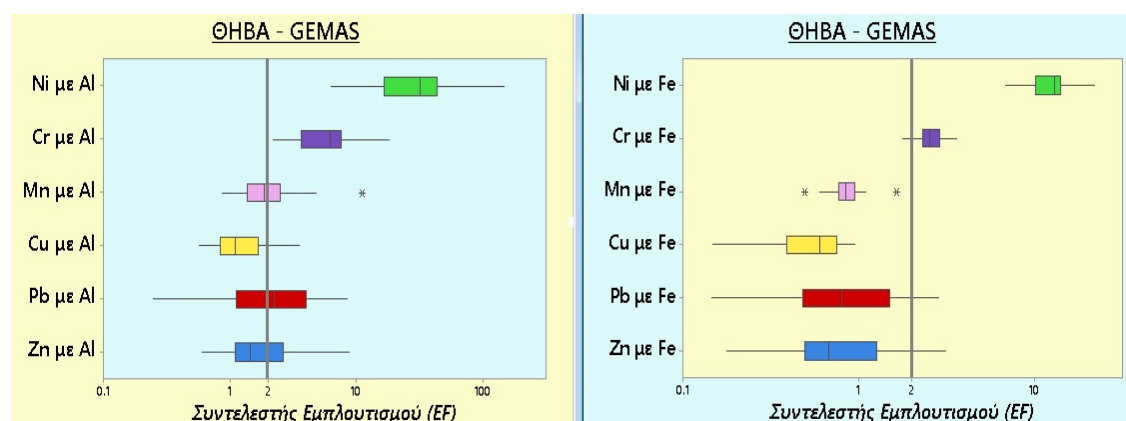
Σύμφωνα με τη σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού, προκύπτουν διαγράμματα συντελεστών εμπλουτισμού για τα 6 μέταλλα από τα οποία η αλήθεια είναι πως δεν είναι δυνατόν να βγάλουμε πολλά ασφαλή συμπεράσματα, όπως απεικονίζονται στην εικόνα 4.9. Αρχικά, όταν χρησιμοποιείται ως στοιχείο αναφοράς το Al (αριστερό θηκόγραμμα στην εικόνα 4.9.), όλοι οι συντελεστές εμπλουτισμού των μετάλλων εμφανίζονται αρκετά εμπλουτισμένοι και ιδιαίτερα του Ni. Με τη χρήση του Fe ως στοιχείο αναφοράς (δεξί θηκόγραμμα στην εικόνα 4.9.) προκύπτουν πιο “λογικές” τιμές των EF των μετάλλων με το νικέλιο να παραμένει σημαντικά εμπλουτισμένο, το χρώμιο να έχει εμπλουτιστεί σε μικρότερο βαθμό και τα άλλα 4 μέταλλα να εμφανίζουν EF με τιμές έως το 2. Γνωρίζουμε ότι το Ni, το Cr και το Mn προέρχονται από τα οφιολιθικά πετρώματα της γύρω περιοχής (οφιόλιθοι της Όθρυος), ακόμα κι αν αυτό δεν αποδεικνύεται από τους συντελεστές εμπλουτισμού που προκύπτουν μέσω της σύστασης του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού. Από την άλλη, ο Cu, ο Pb και ο Zn έχουν διττή προέλευση, είτε φυσική είτε ανθρώπινη.



4.9. : Συντελεστής εμπλουτισμού καθενός μετάλλου με στοιχεία αναφοράς το Al (αριστερά) και το Fe (δεξιά) με χημικές συστάσεις από τον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό.

Τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν σύμφωνα με τη σύσταση του πρότζεκτ GEMAS, τα οποία απεικονίζονται στην εικόνα 4.10., είναι ικανά να δώσουν ασφαλέστερα αποτελέσματα για την πηγή της προέλευσης του βαθμού εμπλουτισμού των 6 ενδιαφερόμενων ιχνοστοιχείων στο έδαφος. Με τη χρήση του σιδήρου ως στοιχείο αναφοράς (δεξί διάγραμμα της εικόνας

4.10.), παίρνουμε πιο εξομαλυμένες τιμές συντελεστών εμπλουτισμού από ότι παίρνουμε με τη χρήση του αργιλίου (αριστερό διάγραμμα της εικόνας 4.10.). Έτσι, βλέπουμε κι εδώ το νικέλιο και το χρώμιο να έχουν συντελεστές εμπλουτισμού μεγαλύτερους της τιμής του 2 και μας προβληματίζει το γεγονός ότι η υπερμαφική σύσταση των πετρωμάτων της περιοχής επηρεάζει τη σύσταση των δύο στοιχείων στα εδάφη, όπως επηρεάζει και τη σύσταση του μαγγανίου σε αυτά, αλλά με μικρότερο εμπλουτισμό του μετάλλου, και δεν αποδεικνύεται εδώ. Ο χαλκός, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος παίρνουν τιμές EF που αγγίζουν την τιμή του 2 και σε ελάχιστες περιπτώσεις το ξεπερνούν. Γενικά, η αύξηση αυτών των 3 μετάλλων μπορεί να εμφανισθεί τοπικά και σε αυτή την περίπτωση οφείλεται στις ανθρώπινες δραστηριότητες. Βέβαια, ο Cu κι ο Pb μπορούν να έχουν και φυσική προέλευση, καθώς πιθανόν συνδέονται με αργιλικά ορυκτά και είναι ευρέως γνωστό ότι αυτά τα ορυκτά παγιδεύουν μέταλλα (Alloway, 1995). Το μόνο σίγουρο είναι ότι στα εδάφη της Θήβας η ανθρωπογενής μόλυνση δεν έχει επιδράσει σε μεγάλη κλίμακα, ακόμα και για μέταλλα, όπως ο Cu, ο Pb και ο Zn.



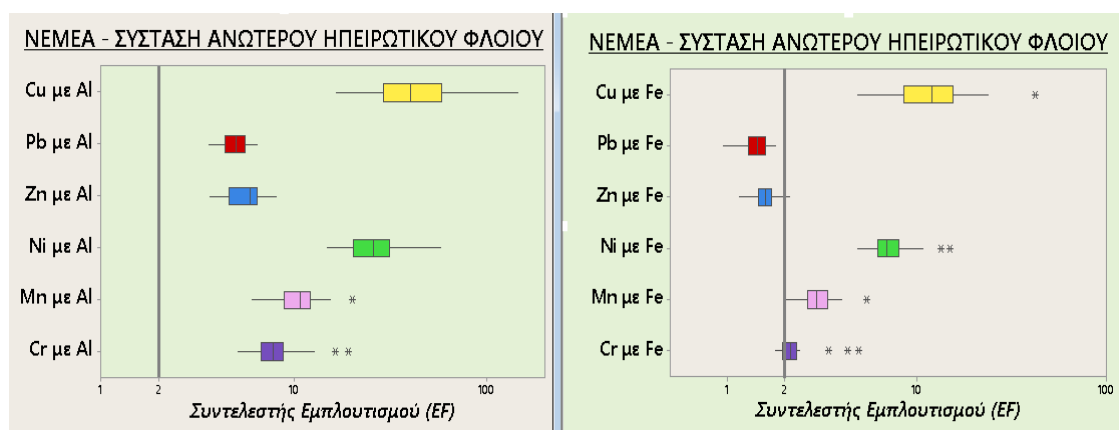
4.10. : Συντελεστής εμπλουτισμού καθενός μετάλλου με στοιχεία αναφοράς το Al (αριστερά) και το Fe (δεξιά) με χημικές συστάσεις από τη μέθοδο GEMAS.

4.6. Νεμέα

Η περίπτωση της Νεμέας αποτελεί μια παρόμοια περίπτωση με αυτή του Άργους, καθώς πρόκειται για μια περιοχή που υπάρχουν πολλές καλλιέργειες και συγκεκριμένα επικρατούν οι αμπελώνες. Αναμένεται να βρούμε εμπλουτισμό σε μέταλλα εξαιτίας των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, ιδιαίτερα της εφαρμογής λιπασμάτων. Ωστόσο, οι αυξημένες τιμές συγκεντρώσεων ορισμένων μετάλλων είναι δυνατόν να οφείλονται και στη γεωλογία της περιοχής, όπως συμβαίνει και στην Αργολίδα, γιατί υπάρχουν οφιολιθικά πετρώματα στη γύρω έκταση.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα με βάση τη σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.11., όταν γίνεται χρήση του αργιλίου ως στοιχείο αναφοράς (αριστερό διάγραμμα στην εικόνα 4.11.) όλα

τα μέταλλα εμφανίζονται εμπλουτισμένα και δεν υπάρχει μια ξεκάθαρη εικόνα. Όταν χρησιμοποιείται ο σίδηρος ως στοιχείο αναφοράς (δεξιά διάγραμμα στην εικόνα 4.11.), η κατάσταση εξομαλύνεται και τα μέταλλα που εμφανίζουν σημαντικό εμπλουτισμό είναι ο Cu και το Ni, ενώ το Mn και το Cr εμφανίζουν χαμηλό εμπλουτισμό, με τους EF αυτών των δύο μετάλλων να ξεπερνούν οριακά την τιμή του 2. Ο Pb και ο Zn παρουσιάζουν χαμηλότερους συντελεστές εμπλουτισμού με τιμές μικρότερες του 2. Ο χαλκός έχει κατά κύριο λόγο ανθρωπογενής προέλευση, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος έχουν διττή προέλευση (φυσική ή ανθρώπινη), ενώ η προέλευση του χρωμίου, του μαγγανίου και του νικελίου δεν είναι ξεκάθαρο που οφείλεται. Τέλος, σύμφωνα με τα όρια που έχουν οριστεί για κάθε μέταλλο στα ευρωπαϊκά γεωργικά εδάφη, οι συγκεντρώσεις των Cu, Cr, Mn και Ni που μετρήθηκαν στη Νεμέα ξεπερνούν τα όρια (Kelepertzis et al., 2017), οπότε τίθεται ζήτημα, το οποίο πρέπει να αντιμετωπιστεί από την τοπική κοινωνία.

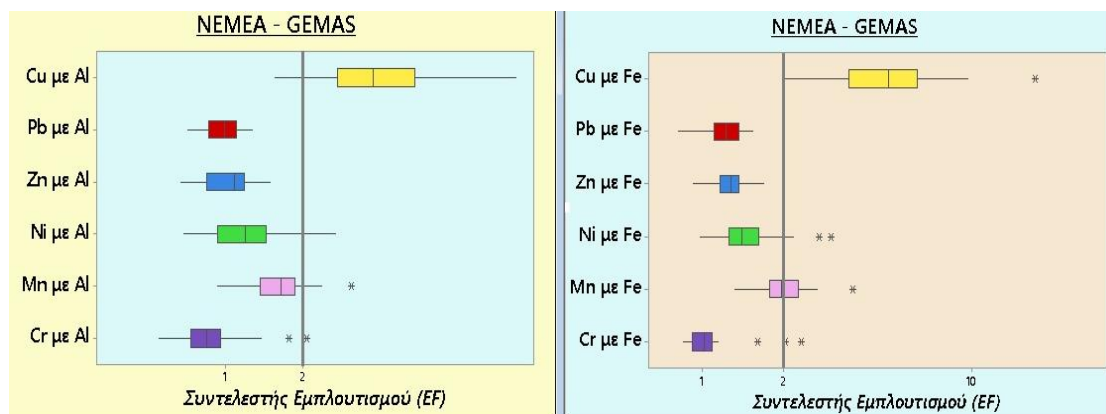


4.11.: Συντελεστής εμπλουτισμού καθενός μετάλλου με στοιχεία αναφοράς το Al (αριστερά) και το Fe (δεξιά) με χημικές συστάσεις από τον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό.

Από τα διαγράμματα που προέκυψαν μέσω του υπολογισμού των συντελεστών εμπλουτισμού των μετάλλων από την έρευνα GEMAS, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.12., μπορούν να ειπωθούν κάποιες παρατηρήσεις. Οι EF των μετάλλων παρουσιάζουν ασημαντες μικροδιαφορές είτε χρησιμοποιηθεί ως στοιχείο αναφοράς το αργίλιο είτε ο σίδηρος. Σημαντικά εμπλουτισμένος εμφανίζεται ο χαλκός, ο οποίος εμπλουτισμός του οφείλεται στη χρήση θεικού χαλκού ως μυκητοκτόνο στους αμπελώνες. Το μαγγάνιο έχει συντελεστή εμπλουτισμού μεγαλύτερο του 2 σε μερικές περιπτώσεις και σε ακόμα λιγότερες περιπτώσεις μεγαλύτερη τιμή του 2 εμφανίζει ο συντελεστής εμπλουτισμού του νικελίου. Αυτά τα 2 στοιχεία μαζί με το χρώμιο γνωρίζουμε ότι έχουν φυσική προέλευση και συγκεκριμένα πηγάζουν από τους βασικούς - υπερβασικούς σχηματισμούς της περιοχής, κάτι που δεν αποδεικνύεται ξεκάθαρα εδώ. Στη συνέχεια, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος παρουσιάζουν χαμηλές τιμές συντελεστή εμπλουτισμού και πηγή προέλευσης τους αποτελεί σε σημαντικό βαθμό ο φυσικός παράγοντας. Σε αντίθεση με την Νεμέα, στο Άργος είχαμε παρατηρήσει ότι ο Zn εμφανίζει εμπλουτισμό στους πορτοκαλεώνες λόγω της χρήσης λιπασμάτων (Kelepertzis, 2014). Κρίνεται

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ Η ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ

χρήσιμο να σημειωθεί ότι ο εμπλουτισμός του Mn προέρχεται από τους Mn - κονδύλους (Photiades & Perseil, 2002), χαρακτηριστικοί της ενότητας της Πίνδου, και χημικά περιλαμβάνουν και πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων, όπως ο Cu, ο Zn, ο Pb και το Ni. Τέλος, ο χαλκός συνεχίζει να εμφανίζει υψηλό εμπλουτισμό, διότι αναδιανέμεται στα εδάφη των αμπελώνων, εξαιτίας της έκπλυσης και του βαθιού οργώματος (άρωσης) πριν από την αναφύτευση των αμπελών (Brunn et al., 1998).



4.12. : Συντελεστής εμπλουτισμού καθενός μετάλλου με στοιχεία αναφοράς το Al (αριστερά) και το Fe (δεξιά) με χημικές συστάσεις από τη μέθοδο GEMAS.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1. Συμπεράσματα







Η παρούσα έρευνα είχε ως σκοπό τη διερεύνηση του συντελεστή εμπλουτισμού, ώστε να διακριθεί η προέλευση μόλυνσης ορισμένων μετάλλων από ανθρώπινη ή φυσική πηγή. Λαμβάνοντας δεδομένα για τα 6 μέταλλα, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Mn, από 6 περιοχές του ελληνικού χώρου, Αθήνα, Άργος, Βόλος, Γρεβενά, Θήβα, Νεμέα, ακολουθήθηκαν 2 διαφορετικές μεθοδολογίες για τον υπολογισμό των συντελεστών εμπλουτισμού των 6 μετάλλων, χρησιμοποιώντας και στις 2 περιπτώσεις ως στοιχεία αναφοράς τον Fe και το Al. Στην πρώτη μεθοδολογία έγινε χρήση της σύστασης του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού για τον υπολογισμό των συντελεστών εμπλουτισμού των μετάλλων και στη δεύτερη χρησιμοποιήθηκαν οι συστάσεις των στοιχείων από ένα ευρωπαϊκό πρότζεκτ, το GEMAS. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν παρουσιάζονται συνοπτικά στην εικόνα 5.1. και είναι τα εξής :

- Αρχικά, είναι ξεκάθαρο ότι οι μετρήσεις των συντελεστών εμπλουτισμού από την έρευνα GEMAS μάς δίνουν ασφαλή συμπεράσματα για την προέλευση των μετάλλων στην πλειονότητα των περιοχών. Όσον αφορά τους συντελεστές εμπλουτισμού, οι οποίοι προκύπτουν από την πρώτη μεθοδολογία, στην πλειοψηφία των περιοχών τα αποτελέσματα δεν κρίνονται ασφαλή και δύνανται να μας οδηγήσουν σε ψευδή συμπεράσματα.
- Όσον αφορά τη χρήση των στοιχείων αναφοράς, δηλαδή του Fe και του Al, παρατηρούμε ότι συνολικά χρησιμοποιώντας ως στοιχείο αναφοράς τον σίδηρο προκύπτουν πιο εξομαλυμένες τιμές, ιδιαίτερα στην πρώτη μεθοδολογία με τη χρήση της σύστασης του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού. Σε αυτό τον τρόπο επίλυσης όταν χρησιμοποιείται ως στοιχείο αναφοράς το αργίλιο, οι τιμές των συντελεστών εμπλουτισμού εμφανίζονται υπερβολικά αυξημένες και δεν μπορούμε να βγάλουμε σαφή συμπεράσματα για τα μέταλλα. Στη δεύτερη μεθοδολογία με τη χρήση των συγκεντρώσεων από την έρευνα GEMAS, οι τιμές είναι φυσιολογικές είτε χρησιμοποιηθεί ως στοιχείο αναφοράς το Al είτε ο Fe και για τις 6 περιοχές που μας ενδιαφέρουν.
- Επιπροσθέτως, προκύπτουν και κοινά συμπεράσματα για τις περιοχές που μελετήθηκαν. Στην πρώτη περίπτωση, η Αθήνα συνδέεται στενά με τον Βόλο, καθώς αποτελούν και οι 2 αστικές περιοχές και παρατηρούνται κοινές ανθρώπινες δραστηριότητες (λειτουργία βιομηχανιών και

εργοστασίων, κυκλοφορία οχημάτων), οι οποίες προσδίδουν εμπλουτισμό στα εδάφη για τον Pb και τον Zn κατά κύριο λόγο.

- Στη δεύτερη περίπτωση, η Νεμέα έχει άμεση σχέση με το Άργος, γιατί και στις 2 αναπτύσσονται καλλιέργειες, οπότε παρατηρούνται κοινές ανθρώπινες δραστηριότητες, αλλά και έχουν κοινό γεωλογικό υπόβαθρο, αφού βρίσκονται και γεωγραφικά κοντά μεταξύ τους. Έτσι, παρουσιάζεται εμπλουτισμός σε Cu και Zn με την προέλευσή τους να οφείλεται στα μολυβόκτονα και στα λιπάσματα.
- Γενικότερα, για αυτές τις 4 περιοχές (Αθήνα – Βόλος και Νεμέα - Άργος) τα αποτελέσματα των συντελεστών εμπλουτισμού από την έρευνα GEMAS μάς δίνουν καθαρή και ορθή εικόνα για την πηγή προέλευσης της μόλυνσης των 6 μετάλλων. Οπότε, συνίσταται η χρήση του για τον υπολογισμό της πηγής προέλευσης των δυνητικά τοξικών στοιχείων σε αντίστοιχες περιοχές που οι ανθρώπινες δραστηριότητες επικρατούν.
- Από την άλλη, τα Γρεβενά συνδέονται με τη Θήβα, επειδή και στις 2 περιοχές κυριαρχούν τα οφιολιθικά πετρώματα. Εδώ, λοιπόν, προκύπτουν υψηλοί συντελεστές εμπλουτισμού για τα Cr, Mn, Ni, χωρίς η προέλευση τους να οφείλεται στην ανθρώπινη μόλυνση ή τουλάχιστον να οφείλεται σε μεγάλο ποσοστό σε αυτή. Αυτά τα 3 χημικά στοιχεία παρουσιάζουν φυσική προέλευση και οφείλονται στα υπερβασικά πετρώματα που εμφανίζονται στις 2 περιοχές. Επομένως, γίνεται αντιληπτό ότι με τη χρήση συντελεστή εμπλουτισμού σε εδάφη, τα οποία η γεωλογία έχει τέτοια παρουσία, όπως στα Γρεβενά ή τη Θήβα, προκύπτουν ψευδή αποτελέσματα που μας οδηγούν σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Οπότε, δεν προτείνεται η χρήση συντελεστών εμπλουτισμού σε ανάλογα εδάφη, αλλά μπορούν να υπολογιστούν οι συντελεστές εμπλουτισμού με βάση το υπόβαθρο της περιοχής, ώστε να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για την πηγή προέλευσης των δυνητικά τοξικών στοιχείων.

CONCLUSIONS

		Enrichment Factor (EF)
• Pb, Zn → Athens, Volos →		
• Cu, Zn → Argos, Nemea →		
• Cr, Mn, Ni → Grevena, Thebes →		

5.1.: Συμπεράσματα για τη λειτουργία του συντελεστή εμπλουτισμού σύμφωνα με τα δεδομένα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

5.2. Προτάσεις

Σύμφωνα με τα όσα ειπώθηκαν, γίνεται αντιληπτό ότι ο συντελεστής εμπλουτισμού (EF) δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε αρκετές περιπτώσεις για την πηγή προέλευσης της μόλυνσης των μετάλλων στα εδάφη και διακρίνει τις ανθρώπινες από τις φυσικές πηγές. Για αυτό το λόγο, υπάρχουν προτάσεις, οι οποίες μπορούν να συμβάλουν σημαντικά στη διάκριση των πηγών προέλευσης της μόλυνσης των δυνητικών τοξικών στοιχείων. Αυτές είναι :

- Η μέθοδος του συντελεστή εμπλουτισμού μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία σε περισσότερες πόλεις στον ελληνικό χώρο, ιδιαίτερα σε αυτές που έχουν αναπτυγμένη τη βιομηχανία ή είναι αστικοποιημένες (όπως η Αθήνα και ο Βόλος) ή χαρακτηρίζονται από πολλές καλλιέργειες (όπως το Άργος και η Νεμέα). Αυτό θα συνεισφέρει σημαντικά στη διάκριση της πηγής μόλυνσης των ιχνοστοιχείων στα εδάφη της εκάστοτε περιοχής.
- Μάλιστα, στις περιοχές που εντοπίστηκε σημαντικός εμπλουτισμός σε ορισμένα δυνητικά τοξικά στοιχεία, κρίνεται σημαντική η περαιτέρω έρευνα τους σε τοπική κλίμακα, με σκοπό το ζήτημα να μη λάβει μεγαλύτερες διαστάσεις ή ακόμα και να διευθετηθεί το συντομότερο δυνατόν.
- Σε περιοχές που κυριαρχούν γεωλογικοί σχηματισμοί και συγκεκριμένα οφιολιθικά πετρώματα, όπως στα Γρεβενά και τη Θήβα, προτείνεται η αποφυγή της εφαρμογής της μεθοδολογίας του συντελεστή εμπλουτισμού,

καθώς προκύπτουν ψευδή αποτελέσματα, τα οποία μας οδηγούν σε ψευδή συμπεράσματα. Σε αυτές μπορούν να πραγματοποιηθούν άλλες μέθοδοι για τη διάκριση της πηγής προέλευσης της μόλυνσης των μετάλλων με χρήση κανάβου ή να υπολογιστούν συντελεστές εμπλουτισμού με βάση το υπόβαθρο της περιοχής.

- Βέβαια, ο συντελεστής εμπλουτισμού πρέπει να εφαρμοστεί και για άλλα ιχνοστοιχεία, όπως το κοβάλτιο (Co), το αρσενικό (As), το κάδμιο (Cd), ο φώσφορος (P) κ.ά., ανάλογα την περιοχή που μελετάται κάθε φορά. Έτσι, ο εντοπισμός της πηγής προέλευσης της μόλυνσης των μετάλλων θα δώσει ακόμα περισσότερο ολοκληρωμένα συμπεράσματα, τα οποία μπορεί να αποδειχθούν χρήσιμα για περαιτέρω έρευνα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Albanese S., Sadeghi M., Lima A., Cicchella D., Dinelli E., Valera P., Falconi M., Demetriades A., De Vivo B., The GEMAS Project Team, 2015, GEMAS: Cobalt, Cr, Cu and Ni distribution in agricultural and grazing land soil of Europe. *Journal of Geochemical Exploration* 154, 81–93.

Allen MA, Cave MR, Chenery SRN, Gowing CJB, Reeder S., 2011, Sample preparation and inorganic analysis for urban geochemical survey soil and sediment samples. Chapter 3. In: Johnson CC, Demetriades A, Locutura J, Ottesen RT, editors. *Mapping the chemical environment of urban areas*. Chichester, U.K.: John Wiley & Sons, Ltd. p. 28–44

Alloway B.J., 1995, *Heavy Metals in Soils*, 2nd edition, Blackie Academic & Professional, London.

Alloway B. J., 2013, *Heavy Metals in Soils*. *Environmental Pollution* 22, 3rd edition, Springer, Chapter 2, p. 11-51.

Almasoud F. I., Usman A. R., Al-Farraj A. S., 2015, Heavy metals in the soils of the Arabian Gulf coast affected by industrial activities: analysis and assessment using enrichment factor and multivariate analysis. *Arab J Geoscience*, 8: 1691–1703.

Andersson M., Ottesen R. T., Langedal M., 2010, Geochemistry of urban soils – monitoring in Trondheim, Norway. *Geoderma* 156: 112–118.

Argyrazi 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

Barbieri M., Nigro A., Sappa G., 2015, Soil contamination evaluation by Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo). *Senses & Sciences*, 2 (3): 94-97.

Barbieri M., 2016, The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. *J Geology & Geophysics*, Volume 5, Issue 1, 1000237.

Birke M., Rauch U., 2000, Urban geochemistry: investigations in the Berlin metropolitan area. *Environ Geochem Health* 22: 233–248.

Brun L.A., Maillet J., Richarte J., Herrmann P., Remy J. C., 1998, Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environ. Pollut.* 102 (2-3), 151-161.

Cachada A., Dias A. C., Pato P., Mieirol C., Rocha-Santos T., Pereira M. E., et al, 2013, Major inputs and mobility of potentially toxic elements contamination in urban areas. *Environ Monit Assess* 185: 279-294.

Cannon W. F., Horton J. D., 2009, Soil geochemical signature of urbanization and industrialization – Chicago, Illinois, USA. *Appl Geochem* 24: 1590-1601.

Chiari M., Baumgartner P.O., Bernoulli D., Bortolotti V., Marcucci M., Photiades A., Principi G., 2013, Late Triassic, early and middle Jurassic Radiolaria from ferromanganese-chert 'nodules' (angelokastron, Argolis, Greece): evidence for prolonged radiolarite sedimentation in the maliacvaradar ocean. *Facies* 59, 391-424.

Cicchella D., De Vivo B., Lima A., Albanese S., McGill R. A. R., Parrish R. R., 2008, Heavy metal pollution and Pb isotopes in urban soils of Napoli, Italy. *Geochem Explor Environ Anal* 8: 103-112.

Facchinelli A., Sacchi E., Mallen L., 2001, Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environ. Pollut.* 114, 313-324.

Ferreira-Baptista L., De Miguel E., 2005, Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: a tropical urban environment. *Atmospheric Environment* 39, 4501-4512.

Gimeno - García E., Andreu V., Boluda R., 1996, Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environ. Pollut.* 92, 19-25.

Giusti L., 2011, Heavy metals in urban soils of Bristol (UK). Initial screening for contaminated land. *J Soils Sediments* 11: 1385-1398.

Goldhaber MB, Morrison JM, Holloway JM, Wanty RB, Helsel DR, Smith D, 2009, A regional soil and sediment geochemical study in northern California. *Appl Geochem*, 24: 1482-1499.

Gonnelli C. & Renella G., 2013, Chromium and Nickel. In B. J. Alloway (Ed.): *Heavy Metals in Soils, Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Third Edition, Springer, Dordrecht.

Heymann Y., Steenmans Ch., Croissille G., Bossard M., 1994, Corine Land Cover, Technical Guide, EUR12585. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

Hooda S. P., 2010, Introduction. In P. S. Hooda (Ed.): Trace Elements in Soils, First Publication, School of Geography, Geology and the Environment, WILEY, Blackwell Publishing Ltd, UK.

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.

Kaprara E., Kazakis N., Simeonidis K., Coles S., Zouboulis A.I., Samaras P., Mitrakas M., 2015, Occurrence of Cr (VI) in drinking water of Greece and relation to the geological background. Journal of Hazardous Materials 281, 2-11.

Kelepertzis E., 2014, Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: Insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. Geoderma 221-222, 82-90.

Kelepertzis E., 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., 2015, Geochemical associations for evaluating the availability of potentially harmful elements in urban soils: Lessons learnt from Athens, Greece. Applied Geochemistry 59, 63-73.

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.

Kelepertzis E., Stathopoulou E., 2013, Availability of geogenic heavy metals in soils of Thiva town, Central Greece. Environmental Monitoring and Assessment 185, 9603-9618.

Kelepertzis E., Botsou F., Patinha C., Argyraki A., Massas I., 2017, Agricultural geochemistry in viticulture: An example of Cu accumulation and geochemical fractionation in Mediterranean calcareous soils (Nemea region, Greece). *Applied Geochemistry* 88, 23-39.

Li X., Poon C.-s., Liu P.S, 2001, Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Appl Geochem* 16: 1361-1368.

Maas S., Scheiffer R., Benslama M., Crini N., Lucot E., Brahmia Z., et al, 2010, Spatial distribution of heavy metal concentrations in urban, suburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria. *Environ Pollut* 158: 2294-2301.

Madrid L., Díaz - Barrientos E., Reinoso R., Madrid F., 2004, Metals in urban soils of Sevilla: seasonal changes and relations with other soil components and plant contents. *Eur J Soil Sci* 55: 209-217.

Manta D. S., Angelone M., Bellanca A., Neri R., Sprovieri M., 2002, Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Sci Total Environ* 300: 229-243.

Mertens J. & Smolders E., 2013, Zinc. In B. J. Alloway (Ed.): *Heavy Metals in Soils, Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Third Edition, Springer, Dordrecht.

Micó C., Recatalá L., Peris M., Sánchez J., 2006, Assessing heavy metal sources in agricultural soils of a European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere* 65, 863-872.

Mirlean N., Roisenberg A., Chies J.O., 2007, Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil). *Environ. Pollut.* 149 (1), 10-17.

Möller A., Müller H. W., Abdullah A., Abdelgawad G., Utermann J., 2005, Urban soil pollution in Damascus, Syria: concentrations and patterns of heavy metals in the soils of the Damascus Ghouta. *Geoderma* 124: 63-71.

Morton-Bermea O., Hernández-Álvarez E., González-Hernández G., Romero F., Lozano R., Beramendi-Orosco L.E., 2009, Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City. *J Geochem Explor* 101: 218-224.

Odewande A. A., Abimbola A.F., 2008, Contamination indices and heavy metal concentrations in urban soil of Ibadan metropolis, southwestern Nigeria. *Environ Geochem Health* 30: 243-254.

Oorts K., 2013, Copper. In B. J. Alloway (Ed.): Heavy Metals in Soils, Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, Third Edition, Springer, Dordrecht.

Oorts K., Smolders E., Ruyters S., Salaets P., 2013, Copper toxicity in soils under established vineyards in Europe: A survey. Science of The Total Environment, Volume 443, Pages 470-477.

Papanikolaou D, Bassi EK, Kranis H, Danamos G., 2004, Paleogeographic evolution of the Athens Basin from Upper Miocene to present. Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, vol. XXXVI. Bulletin of the Geological Society of Greece, 2004a., p. 816 - 825.

Papastamatiou J., Vetoulis D., Tataris A., Christodoulou G., Bornova J., Lalechos N., Kounis G., 1960, Geological Map of Greece, Scale 1:50.000, Argos Sheet. Greek Institute of Geology and Mineral Exploration.

Photiades A., 2010, Fe-Mn nodular concretions associated with middle Jurassic oceanic mélangé (Argolis, Greece). Proceedings of the XIX CBGA Congress. Thessaloniki 99, 323-332.

Photiades A., Perseil E.A., 2002, The Cu-Ni Bearing Todorokite from Western Pindos Series (Peloponnese, Greece): Analogous to Todorokite in Deep-sea Manganese Nodules. Geological Carpathia, vol. 53, Special Issue, Proceedings of the XVIIth Congress of Carpathian-Balkan Geological Association, Bratislava, Slovakia.

Pietrzak U., McPhail D.C., 2004, Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. Geoderma 122 (2-4), 151-166.

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

Roca-Perez L., Gil C., Cervera M.L., González A., Ramos-Miras J., Pons V., Bech J., Boluda R., 2010, Selenium and heavy metal contents in some Mediterranean soils. J. Geochem. Explor. 107, 110-116.

Rodríguez Martín J.A., Ramos-Miras J.J., Boluda, R., Gil C., 2013, Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain). Geoderma 200-201, 180-188.

Romic M., Romic D., 2003, Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environ Geol* 43: 795-805.

Ronov A.B. and Yaroshevsky A.A., 1967, "Chemical Structure of the Earth's Crust". *Geokhimiya*, No. 11, 1285- 1309.

Saaltink R., Griffioen J., Mol G., Birke M., The GEMAS Project Team, 2014, Geogenic and agricultural controls on the geochemical composition of European agricultural soils, *J Soils Sediments*, 14: 121-137.

Steinnes E., 2013, Lead. In B. J. Alloway (Ed.): *Heavy Metals in Soils, Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Third Edition, Springer, Dordrecht.

Sucharova J., Suchara I., Hola M., Marikova S., Reimann C., Rognvald B., Filzmoser P., Englmaier P., 2012, Top-/bottom-soil ratios and enrichment factors: What do they really show? *Applied Geochemistry* 27, 138-145.

Tasiou S., Kaminari, M., 2016, *Geochemical Environmental Survey of the Urban-Suburban Area of Volos*. Technical Report, Institute of Geology and Mineral Exploration, Greek.

Tataris A., Maragoudakis N., 1964, *Geological Map of Greece, Scale 1:50.000, Nemea Sheet*. Greek Institute of Geology and Mineral Exploration.

Tijhuis L., Brattli B., Saether O.M., 2002, A geochemical survey of topsoil in the city of Oslo, Norway. *Environ Geochem Health* 24: 67-94.

Tsiaras S., Domakinis S., 2013, Assessment of the Relationship between Forest Habitats of Mushrooms and Geology in Grevena, Greece using Geographic Information Systems (GIS). *Procedia Technology* 8, 122 - 129.

Uren N. C., 2013, Cobalt and Manganese. In B. J. Alloway (Ed.): *Heavy Metals in Soils, Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Third Edition, Springer, Dordrecht.

Vinogradov A. P., 1962, "Atomic Distributions of Chemical Elements in the Sun and Stony Meteorites". *Geokhimiya*, No. 4, 291-295.

Vinogradov A. P., 1959, *Chemical Evolution of the Earth*. AN SSSR, Moscow (in Russian).

Vinogradov A. P., 1961, "The Origin of the Earth's Crust: Paper 1". *Geokhimiya*, No. 1, 3-29.

Wang M., Markert B., Chen W., Peng C., Ouyang Z., 2012, Identification of heavy metal pollutants using multivariate analysis and effects of land uses on their accumulation in urban soils in Beijing, China. *Environ Monit Assess* 184: 5889-5897.

Wedepohl K. Hans, 1995, The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, No. 7, p.p. 1217-1232.

Wightwick A., Mollah M., Smith J., MacGregor A., 2006, Sampling considerations for surveying copper concentrations in Australian vineyard soils. *Aust. J. Soil Res.* 44, 711-717.

Yaroshevsky A. A., 2006, Abundances of Chemical Elements in the Earth's Crust. *Geokhimiya*, Vol. 44, No. 1, p.p. 48-55.

Yesilonis I. D., Pouyat R. V., Neerchal N. K., 2008, Spatial distribution of metals in soils in Baltimore: role of native parent material, proximity to major roads, housing age and screening guidelines. *Environ Pollut* 156: 723-731.

Zhang C., 2006, Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. *Environ Pollut* 142: 501-511.

Βουβαλιδης Κ., Εδάφη της Γης. Μαθήματα Φυσικής Γεωγραφίας, Ηλεκτρονικό Βιβλίο.

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

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

Σταματιάδης Σ. & Τσαντήλας Χ., 2015, Το έδαφος και η σημασία του, Κύκλοι Εξέλιξης.

Σταματόπουλος Α., 2017, Εφαρμογή μορφοτεκτονικών κριτηρίων σε οροσειρά στα ΒΔ της πόλης του Άργους. Μεταπτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, pp. 1-61.

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

Τσιπούρα - Βλάχου Μ., 2017, Σημειώσεις του μαθήματος Πετρολογία Ιζηματογενών Πετρωμάτων. Αθήνα, σελ. 28-32.

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΚΡΙΣΗ
ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ Ή ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ**

Ευπολίας Π., 2000, Κινηματική εξέλιξη της βόρειας Πελοποννήσου.
Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, pp. 1-160.

1ο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΕΦ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΙΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΝΩΤΕΡΟΥ ΗΠΕΙΡΩΤΙΚΟΥ ΦΛΟΙΟΥ

i. Αθήνα

ΕΦ χημικών στοιχείων	MAX	MIN	MEAN	MEDIAN
ΕΦ του Cu με Fe	44.24	1.31	4.48	3.49
ΕΦ του Cu με Al	99.95	2.15	6.14	4.52
ΕΦ του Pb με Fe	53	0.69	5.19	3.58
ΕΦ του Pb με Al	113.8	1.15	7.16	4.65
ΕΦ του Zn με Fe	28.69	1.09	3.06	2.45
ΕΦ του Zn με Al	64.81	1.57	4.22	3.2
ΕΦ του Ni με Fe	47.32	2	7.78	7.32
ΕΦ του Ni με Al	116.34	2.55	11.03	9.53
ΕΦ του Mn με Fe	3.65	0.7	1.42	1.4
ΕΦ του Mn με Al	7.66	1.12	1.92	1.86
ΕΦ του Cr με Fe	57.13	1.85	6.06	5.26
ΕΦ του Cr με Al	113.01	2.28	8.59	7.09

ii. Άργος

ΕΦ χημικών στοιχείων	MAX	MIN	MEAN	MEDIAN
ΕΦ του Cu με Fe	72.35	3.48	7.6	6.17
ΕΦ του Cu με Al	254.46	10.97	26.23	21.49
ΕΦ του Pb με Fe	2.9	1.07	1.53	1.45
ΕΦ του Pb με Al	9.78	3.19	5.23	5.12
ΕΦ του Zn με Fe	5.96	1.28	2.01	1.82
ΕΦ του Zn με Al	16.71	3.44	6.81	6.37
ΕΦ του Ni με Fe	15.66	4.71	7.62	8.55
ΕΦ του Ni με Al	50.41	13.87	28.15	29.03
ΕΦ του Mn με Fe	5.06	1.31	2.74	2.74
ΕΦ του Mn με Al	17.09	3.35	9.51	9.86
ΕΦ του Cr με Fe	8.49	1.25	2.76	2.4
ΕΦ του Cr με Al	21.06	3.68	9.3	8.97

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΚΡΙΣΗ
ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ Η ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ**

iii. Βόλος

ΕF χημικών στοιχείων	MAX	MIN	MEAN	MEDIAN
ΕF του Cu με Fe	16.8	1.33	3.78	2.89
ΕF του Cu με Al	33.86	1.89	6.68	4.54
ΕF του Pb με Fe	29.68	0.81	5.41	2.71
ΕF του Pb με Al	75.1	1.2	10.22	3.86
ΕF του Zn με Fe	23.57	1.48	5.14	3.25
ΕF του Zn με Al	56.14	2.16	9.11	4.95
ΕF του Ni με Fe	7.65	2.61	4.5	4.26
ΕF του Ni με Al	14.4	3.86	7.61	7.32
ΕF του Mn με Fe	3.27	0.93	1.54	1.47
ΕF του Mn με Al	5.53	1.48	2.58	2.43
ΕF του Cr με Fe	19.43	3.31	5.93	5.52
ΕF του Cr με Al	58.09	5.81	10.44	8.53

iv. Γρεβενά

ΕF χημικών στοιχείων	MAX	MIN	MEAN	MEDIAN
ΕF του Cu με Fe	1.83	0.2	0.74	0.55
ΕF του Cu με Al	27.08	0.63	3.53	2.93
ΕF του Pb με Fe	1.93	0.01	0.6	0.45
ΕF του Pb με Al	4.02	0.19	2.26	2.25
ΕF του Zn με Fe	1.8	0.42	0.84	0.75
ΕF του Zn με Al	27.92	0.8	4.62	3.77
ΕF του Ni με Fe	68.85	7.59	34.77	36.62
ΕF του Ni με Al	2343.32	12.12	287.14	180.82
ΕF του Mn με Fe	2.51	0.7	1.37	1.29
ΕF του Mn με Al	67.72	1.72	8.37	7.46
ΕF του Cr με Fe	107.79	4.76	42.67	40.79
ΕF του Cr με Al	1711.06	8.63	308.47	249.76

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΚΡΙΣΗ
ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ Η ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ**

v. Θήβα

ΕF χημικών στοιχείων	MAX	MIN	MEAN	MEDIAN
ΕF του Cu με Fe	0.95	0.15	0.57	0.6
ΕF του Cu με Al	3.51	0.57	1.33	1.11
ΕF του Pb με Fe	2.87	0.15	1.1	0.8
ΕF του Pb με Al	8.46	0.25	2.67	2.23
ΕF του Zn με Fe	3.13	0.18	0.94	0.68
ΕF του Zn με Al	8.72	0.6	2.25	1.44
ΕF του Ni με Fe	21.85	6.84	12.46	13.03
ΕF του Ni με Al	146.43	6.33	37.01	31.87
ΕF του Mn με Fe	1.65	0.49	0.87	0.84
ΕF του Mn με Al	11.08	0.88	2.34	1.89
ΕF του Cr με Fe	3.6	1.79	2.57	2.53
ΕF του Cr με Al	18.06	2.21	6.78	6.19

vi. Νεμέα

ΕF χημικών στοιχείων	MAX	MIN	MEAN	MEDIAN
ΕF του Cu με Fe	17.16	2	5.26	4.92
ΕF του Cu με Al	13.56	1.56	4.37	3.76
ΕF του Pb με Fe	1.54	0.82	1.21	1.23
ΕF του Pb με Al	1.27	0.71	0.99	0.99
ΕF του Zn με Fe	1.69	0.92	1.27	1.27
ΕF του Zn με Al	1.49	0.67	1.05	1.09
ΕF του Ni με Fe	3	0.98	1.48	1.4
ΕF του Ni με Al	2.68	0.69	1.24	1.2
ΕF του Mn με Fe	3.62	1.32	2.02	1.97
ΕF του Mn με Al	3.09	0.93	1.67	1.65
ΕF του Cr με Fe	2.33	0.85	1.07	1.01
ΕF του Cr με Al	2.08	0.55	0.89	0.85

2ο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΕΦ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΙΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ GEMAS

i. Αθήνα

ΕΦ χημικών στοιχείων	MAX	MIN	MEAN	MEDIAN
ΕΦ του Cu με Fe	23.94	0.71	2.42	1.89
ΕΦ του Cu με Al	39.27	0.84	2.41	1.78
ΕΦ του Pb με Fe	52.04	0.68	5.09	3.51
ΕΦ του Pb με Al	81.13	0.82	5.1	3.31
ΕΦ του Zn με Fe	21.54	0.81	2.3	1.84
ΕΦ του Zn με Al	39.21	1.48	4.18	3.35
ΕΦ του Ni με Fe	10.27	0.43	1.69	1.59
ΕΦ του Ni με Al	18.34	0.4	1.74	1.5
ΕΦ του Mn με Fe	2.59	0.49	1.01	0.99
ΕΦ του Mn με Al	3.96	0.58	0.99	0.96
ΕΦ του Cr με Fe	8.96	0.29	0.95	0.82
ΕΦ του Cr με Al	12.86	0.26	0.98	0.81

ii. Άργος

ΕΦ χημικών στοιχείων	MAX	MIN	MEAN	MEDIAN
ΕΦ του Cu με Fe	29.46	1.41	3.1	2.51
ΕΦ του Cu με Al	23.89	1.03	2.46	2.02
ΕΦ του Pb με Fe	2.47	0.91	1.29	1.23
ΕΦ του Pb με Al	1.92	0.63	1.03	1.01
ΕΦ του Zn με Fe	4.73	1.02	1.6	1.44
ΕΦ του Zn με Al	3.06	0.63	1.25	1.17
ΕΦ του Ni με Fe	3.1	0.95	1.72	1.53
ΕΦ του Ni με Al	2.33	0.64	1.34	1.3
ΕΦ του Mn με Fe	3.36	0.87	1.82	1.82
ΕΦ του Mn με Al	2.62	0.51	1.46	1.51
ΕΦ του Cr με Fe	3.99	0.59	1.3	1.13
ΕΦ του Cr με Al	2.28	0.4	1.01	0.97

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΚΡΙΣΗ
ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ Η ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ**

iii. Βόλος

ΕΦ χημικών στοιχείων	MAX	MIN	MEAN	MEDIAN
ΕΦ του Cu με Fe	9.09	0.72	2.05	1.56
ΕΦ του Cu με Al	13.3	0.74	2.63	1.78
ΕΦ του Pb με Fe	29.14	0.79	5.31	2.66
ΕΦ του Pb με Al	53.54	0.86	7.28	2.75
ΕΦ του Zn με Fe	17.7	1.11	3.86	2.44
ΕΦ του Zn με Al	30.6	1.18	4.97	2.7
ΕΦ του Ni με Fe	1.66	0.57	0.98	0.92
ΕΦ του Ni με Al	2.27	0.61	1.2	1.14
ΕΦ του Mn με Fe	2.33	0.66	1.1	1.05
ΕΦ του Mn με Al	2.86	0.76	1.33	1.25
ΕΦ του Cr με Fe	3.05	0.52	0.93	0.87
ΕΦ του Cr με Al	6.61	0.67	1.19	0.97

iv. Γρεβενά

ΕΦ χημικών στοιχείων	MAX	MIN	MEAN	MEDIAN
ΕΦ του Cu με Fe	0.99	0.11	0.4	0.3
ΕΦ του Cu με Al	10.64	0.25	1.39	1.15
ΕΦ του Pb με Fe	1.9	0.01	0.59	0.45
ΕΦ του Pb με Al	2.86	0.14	1.61	1.61
ΕΦ του Zn με Fe	1.35	0.31	0.63	0.56
ΕΦ του Zn με Al	15.22	0.44	2.52	2.05
ΕΦ του Ni με Fe	14.95	1.65	7.55	7.95
ΕΦ του Ni με Al	369.43	1.91	45.27	28.51
ΕΦ του Mn με Fe	1.78	0.5	0.98	0.92
ΕΦ του Mn με Al	25.71	0.75	2.41	1.94
ΕΦ του Cr με Fe	16.9	0.75	6.69	6.4
ΕΦ του Cr με Al	194.75	0.98	35.11	28.43

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΚΡΙΣΗ
ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ Η ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ**

v. Θήβα

ΕF χημικών στοιχείων	MAX	MIN	MEAN	MEDIAN
ΕF του Cu με Fe	0.95	0.15	0.57	0.6
ΕF του Cu με Al	3.51	0.57	1.33	1.11
ΕF του Pb με Fe	2.87	0.15	1.1	0.8
ΕF του Pb με Al	8.46	0.25	2.67	2.23
ΕF του Zn με Fe	3.13	0.18	0.94	0.68
ΕF του Zn με Al	8.72	0.6	2.25	1.44
ΕF του Ni με Fe	21.85	6.84	12.46	13.03
ΕF του Ni με Al	146.44	6.33	37.01	31.87
ΕF του Mn με Fe	1.65	0.49	0.87	0.84
ΕF του Mn με Al	11.08	0.88	2.34	1.89
ΕF του Cr με Fe	3.6	1.79	2.57	2.53
ΕF του Cr με Al	18.06	2.21	6.78	6.19

vi. Νεμέα

ΕF χημικών στοιχείων	MAX	MIN	MEAN	MEDIAN
ΕF του Cu με Fe	17.16	2	5.26	4.92
ΕF του Cu με Al	13.56	1.56	4.37	3.76
ΕF του Pb με Fe	1.54	0.82	1.21	1.23
ΕF του Pb με Al	1.27	0.71	0.99	0.99
ΕF του Zn με Fe	1.69	0.92	1.27	1.27
ΕF του Zn με Al	1.49	0.67	1.05	1.09
ΕF του Ni με Fe	3	0.98	1.48	1.4
ΕF του Ni με Al	2.68	0.69	1.24	1.2
ΕF του Mn με Fe	3.62	1.32	2.02	1.97
ΕF του Mn με Al	3.09	0.93	1.67	1.65
ΕF του Cr με Fe	2.33	0.85	1.07	1.01
ΕF του Cr με Al	2.08	0.55	0.89	0.85