



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
"ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ"**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**“Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις των Ηφαιστειακών Αερίων σε  
Εδάφη και Βλάστηση της Καλδέρας του Ηφαιστείου της  
Νισύρου”**

**Κυριακή Κωνσταντίνου Δασκαλοπούλου**

**Επιβλέποντες:** **Κωνσταντίνος Κυριακόπουλος, Καθηγητής**  
**Αριάδνη Αργυράκη, Επίκουρη Καθηγήτρια**  
**Παναγιώτης Πομώνης, Επίκουρος Καθηγητής**

**ΑΘΗΝΑ  
Αύγουστος 2014**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**“Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις των Ηφαιστειακών Αερίων σε  
Εδάφη και Βλάστηση της Καλδέρας του Ηφαιστείου της  
Νισύρου”**

**Κυριακή Κ. Δασκαλοπούλου**

**A.M.: 21220**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ:**

**Κωνσταντίνος Κυριακόπουλος, Καθηγητής  
Αριάδνη Αργυράκη, Επίκουρη Καθηγήτρια  
Παναγιώτης Πομώνης, Επίκουρος Καθηγητής**

**ΑΘΗΝΑ**

**Αύγουστος 2014**

## Περίληψη

Η νήσος Νίσυρος, είναι ένα στρωματοηφαίστειο γνωστό για την έντονη υδροθερμική του δραστηριότητα. Τον Ιούνιο του 2014, κατά την διάρκεια μιας διεπιστημονικής άσκησης υπαίθρου, συλλέχθηκαν φυτικά και εδαφικά δείγματα από περιοχή της καлдέρας, με σκοπό να προσδιοριστεί η κύρια ορυκτολογική σύσταση (εδάφη) και να διερευνηθεί η κατανομή των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων καθώς και την πιθανή σχέση και συμβολή τους με τα ρευστά που προέρχονται από μεγάλα βάθη (φυτά και εδάφη). Όλα τα εδαφικά δείγματα αναλύθηκαν με XRD και εξήχθησαν 2 φορές, κατ' αρχήν με  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (κλειστό σύστημα χώνεψης στερεών και υδατικών δειγμάτων με μικροκύματα) και στην συνέχεια με υπερκάθαρο απιονισμένο νερό (έκπλυση). Τα φύλλα των φυτών αρχικά απομονώθηκαν και έπειτα ξηράνθηκαν και κονιοποιήθηκαν για χώνεψη με μικροκύματα σε όξινο περιβάλλον ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ). Όλα τα διαλύματα αναλύθηκαν για κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με την χρήση Ιοντικής Χρωματογραφίας (IC) και Συζευγμένων Αναλυτικών Τεχνικών (ICP-MS και ICP-OES). Ταυτόχρονα έγινε ανάλυση Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης Ψυχρού Αέρα (CV-AAS) για να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε ατομικό Hg. Όλα τα δεδομένα συγκρίθηκαν με δείγμα από το τοπικό γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής το οποίο συλλέχθηκε από θέση απομακρυσμένη από την καлдέρα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, που προέκυψαν, προτείνεται ο διαχωρισμός των δειγμάτων σε 2 ομάδες: α) Κοιλιάδα Λακκί και β) Κρατήρας Στέφανος. Τα δείγματα της 2<sup>ης</sup> ομάδας, συλλέχθηκαν σε μία από τις κύριες φουμαρολικές περιοχές όπου παρατηρείται έντονη αμιδιδική δραστηριότητα και παρουσιάζουν ορυκτολογικές συστάσεις που σχετίζονται άμεσα από υδροθερμική εξαλλοίωση. Οι αρκετά χαμηλές τιμές του pH των εδαφικών δειγμάτων που κυμαίνονται από 1.9 – 3.4 υποδεικνύουν την ισχυρή επίδραση των αμιδιδικών αερίων, τα οποία είναι πιθανό να προκαλούν ισχυρούς εμπλουτισμούς στα αρκετά πτητικά στοιχεία (S, As, Se, Bi, Sb, Tl και Te) αυτών των εδαφών. Τα εδάφη της Κοιλιάδας Λακκί, όπου παρατηρείται μειωμένη έκθεση στην αμιδιδική δραστηριότητα, αντιπροσωπεύουν ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά που οριοθετούνται ανάμεσα σε αυτά του τοπικού υποβάθρου και του κρατήρα του Στέφανου. Επίσης, σε σύγκριση με το δείγμα του τοπικού γεωλογικού υποβάθρου, τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλό εμπλουτισμό πολλών κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε φυτά και εδάφη, συγκεκριμένα για Tl, Rb, Zn, Mn, As, Pb, Se, Bi, Al, Hg. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίστηκαν σε εδάφη και φυτά που οριοθετούνται κοντά στις ενεργές ηφαιστειακές περιοχές των υδροθερμικών κρατήρων του Στέφανου, των Καμινακίων και του Πολυβώτη καθώς επίσης και κοντά στην Υδροθερμική Γεώτρηση. Επιπλέον, τα αποτελέσματα από τα δείγματα της Κοιλιάδας Λακκί, έδειξαν πολύ καλό συσχετισμό μεταξύ των στοιχείων Cu-Zn, Cu-Pb, Bi-Pb, Ba-Sr, Bi-Tl, Ti-Al, Ni-Al, Tl-As, Te-Tl, Te-Se και REE. Από την σύγκριση των 2 φυτικών ειδών, τα αποτελέσματα του είδους *Cistus* έδειξαν μεγαλύτερο εμπλουτισμό από αυτά του είδους *Erica*. Έτσι μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το δείγμα του φυτικού είδους *Erica* είναι το πλέον κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί ως ειδικός βιοδείκτης στο ηφαιστειογενές νησί της Νισύρου καθώς και για περαιτέρω περιβαλλοντικές έρευνες και άλλες μελέτες της βιοποικιλότητας στη νήσο.

**ΘΕΜΑ ΜΕΛΕΤΗΣ:** Νίσυρος, ηφαιστειολογία

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Προϊόντα υδροθερμικής εξαλλοίωσης, τοξικά μέταλλα, κινητικότητα στοιχείων

## Abstract

Nisyros island, Greece, is a stratovolcano known for its intense hydrothermal activity. On June 2013, during a multidisciplinary field campaign, soil and plant samples were collected in the caldera area, to determinate the main mineralogical paragenesis (soils) and to investigate the distribution of major and trace elements concentrations' and the possible relationship to the contribution of deep originated fluids (soils and plants). All the soil samples were analysed with XRD and were extracted twice, using HNO<sub>3</sub> + HCl for one extraction (closed microwave digestion) and ultrapure de-ionized water for the other one (leaching extraction). The leaves of plants were gently isolated, dried and powdered for acid microwave extraction (HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). All the solutions were analyzed for major and trace elements contents by using ionic chromatography (IC) and inductively plasma spectrometry (ICP-MS and ICP-OES). Also, atomic adsorption spectrometry (CV-AAS) took place, in order to determinate Hg concentration in the samples. All data were compared to a local background sample. The results allow dividing the samples in 2 groups (Lakki Plain and Stefanos Crater) .The latter, collected within one of the main fumarolic areas, showing a mineralogical paragenesis dominated by phases typical of hydrothermal alteration. Their very low pH values (1.9 – 3.4) evidence the strong impact of fumarolic gases which are probably also the cause of strong enrichments in these soils of highly volatile elements like S, As, Se, Bi, Sb, Tl and Te. The soils of the Lakki Plain, less exposed to the fumarolic activity, show mineralogical and chemical characteristics intermediate between the background soil and those of Stefanos crater. Also, the results showed high enrichment of major and trace elements both in plants and soils respect to the local background, in particular for Tl, Rb, Zn, Mn, As, Pb, Se, Bi, Al Hg, with the highest concentrations found close to the most active fumarolic areas of Stefanos, Kaminakia and Polyvotes and also close to the Geothermal Drill (exploration well). Moreover, both soils and plants of Lakki Plain showed a good correlation between Cu-Zn, Cu-Pb, Bi-Pb, Ba-Sr, Bi-Tl, Ti-Al, Ni-Al, Tl-As, Te-Tl, Te-Se as well as REE's. From the comparison between *Cistus* sp. and *Erica* sp. we found a significant enrichment in the former respect to the latter, making *Cistus* sp. the most suitable plant for biomonitoring studies at Nisyros.

**SUBJECT AREA:** Nisyros, volcanology

**KEYWORDS:** Hydrothermal alteration products, toxic metals, elemental mobility

*Στους ανθρώπους που είναι πάντα δίπλα μου  
και στηρίζουν τα όνειρά μου.  
Στην Οικογένειά μου*

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «*Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις των Ηφαιστειακών Αερίων σε Εδάφη και Βλάστηση της Καλδέρας του Ηφαιστείου της Νισύρου*» εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος της σχολής θετικών επιστημών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Στόχος της συγκεκριμένης διατριβής ήταν ο προσδιορισμός της κύριας ορυκτολογικής σύστασης (εδάφη) και η διερεύνηση της κατανομή των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων καθώς και η πιθανή συμβολή τους στα ρευστά που προέρχονται από μεγάλα βάθη (φυτά και εδάφη).

Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή της πτυχιακής μου εργασίας, κ. Κωνσταντίνο Κυριακόπουλο, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, για τις ευκαιρίες και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το θέμα της συγκεκριμένης διατριβής. Ταυτόχρονα, για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε τόσο κατά την εργασία υπαίθρου όσο και κατά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Επίσης, για την πολύ καλή επιστημονική συνεργασία που είχαμε, την επικοινωνία και την ψυχολογική και ηθική υποστήριξη που μου προσέφερε κατά την εκπόνηση της εργασίας.

Επί προσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. Walter D' Alessandro, Ερευνητή του INGV, και τον κ. Sergio Calabrese, Ερευνητή και Επιστημονικό Συνεργάτη του DiSTeM, που μου έδωσαν την ευκαιρία να πραγματοποιήσω την διπλωματική μου εργασία υπό την επίβλεψή τους. Η συνεργασία, η καθοδήγηση και η συμπαράστασή τους ήταν αμέριστη σε όλα τα στάδια υλοποίησης της έρευνας. Επίσης, για τις συνεχείς ευκαιρίες που μου προσέφεραν και την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν σε εργαστηριακό και ερευνητικό επίπεδο. Ταυτόχρονα, πέρα από την συνεργασία, τους οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για την φιλία και την συνεχή βοήθεια που μου προσέφεραν σε προσωπικό επίπεδο κατά την διαμονή μου στο Παλέρμο, όταν ένιωθα "χαμένη στην μετάφραση". Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια Αριάδνη Αργυράκη και τον Επίκουρο Καθηγητή Παναγιώτη Πομώνη του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική μου επιτροπή. Οι εύστοχες συμβουλές και παρατηρήσεις τους συνέβαλαν στην εξέλιξη αυτής της εργασίας και στην βελτιστοποίησή της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης όλους τους συναδέλφους της Ιταλίας (Silvia Milazzo, Fulvio Buotta, Sarah Scaglione) και της Ελλάδας (Βίκυ Καναβού, Άρτεμις Κοντομίχαλου) για το ευχάριστο κλίμα τόσο στην ύπαιθρο όσο και στο εργαστήριο που δημιούργησαν κατά την εκπόνηση των εργασιών. Σημαντικό ρόλο επίσης έπαιξαν και οι φίλοι μου Μαρία Πετράκη, Μαρίλια Παυλίδη- Πάλλα, Φανή Παπαγεωργίου, Σπυριδούλα Γιαννάτου, Ιωάννα Ρούσσου και Νίκος Σακελλαρίου για την συνεχή ηθική και ψυχολογική υποστήριξή τους.

Με την διπλωματική αυτή λοιπόν, κλείνει ένας κύκλος ταξιδιού που ξεκίνησα πριν από ένα χρόνο. Το πιο μεγάλο και το πιο σημαντικό ευχαριστώ όμως, το οφείλω στους γονείς μου, Κώστα και Έφη, και τον αδερφό μου, Νίκο. Κυρίως γιατί είναι τα άτομα που με στήριξαν τόσο υλικά όσο και ηθικά σε όλη την πορεία των σπουδών μου. Γιατί ήταν εκεί ακόμα και τις στιγμές που εγώ ήθελα να φύγω και δεν έπαψαν ποτέ να πιστεύουν σε εμένα και να στηρίζουν τα όνειρά μου, όσο ουτοπικά και αν είναι αυτά.

## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	3
Abstract .....	4
Ευχαριστίες.....	6
Κατάλογος Σχημάτων .....	9
Κατάλογος Εικόνων .....	11
Κατάλογος Πινάκων .....	13
Πρόλογος.....	15
Μέρος 1 <sup>ο</sup> .....	16
Εισαγωγή.....	16
<b>1. Εισαγωγή.....</b>	<b>17</b>
1.1. Περιοχή Μελέτης.....	18
1.1.1. Γεωλογία Περιοχής Έρευνας .....	21
1.1.2. Ηφαιστειακή Εξέλιξη.....	27
1.2.3. Γεωθερμική Έρευνα στην Νήσο .....	33
1.2. Γεωχημεία εδαφών .....	41
<b>Μέρος 2<sup>ο</sup> .....</b>	<b>46</b>
<b>Υλικά και Μέθοδοι .....</b>	<b>46</b>
<b>2. Εργασία Υπαίθρου και Εργαστηριακή Έρευνα.....</b>	<b>47</b>
2.1. Μέθοδοι Δειγματοληψίας και Προετοιμασία Δειγμάτων .....	47
2.1.1. Εδάφη .....	48
2.1.2. Φυτά.....	50
2.2. Εργαστηριακές Αναλύσεις .....	54
2.2.1. Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) – Εδάφη .....	55
2.2.1.1. Αρχή Λειτουργίας Οργάνου.....	55
2.1.1.2. Μεθοδολογία .....	57
2.2.2. Έκπλυση (Leaching)– Εδάφη.....	58
2.2.3. Ιοντική Χρωματογραφία (I.C.) - Εδάφη.....	60
2.2.3.1. Αρχή Λειτουργίας Οργάνου.....	60
2.2.3.2. Μεθοδολογία.....	62
2.2.4. Χώνευση Στερεών και Υγρών Δειγμάτων με Μικροκύματα (Microwave Digestion) – Εδάφη και Φυτά .....	64
2.2.4.1. Αρχή Λειτουργίας Οργάνου.....	64
2.2.4.2. Μεθοδολογία.....	66

2.2.5.	Συζευμένες Αναλυτικές Τεχνικές (ICP-MS και ICP-OES) – Εδάφη και Φυτά.....	67
2.2.5.1.	Αρχή Λειτουργίας Οργάνου.....	67
2.2.5.2.1.	<b>Μεθοδολογία Φασματομετρίας Μάζας με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-MS)</b> .....	69
2.2.5.2.2.	<b>Μεθοδολογία Φασματοσκοπίας Οπτικής Εκπομπής με Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-OES)</b> .....	71
2.2.6.	Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης Ψυχρού Ατμού (CV – AAS) – Εδάφη και Φυτά.....	73
<b>Μέρος 3<sup>ο</sup></b>	<b>.....</b>	<b>75</b>
<b>Αποτελέσματα και Συζήτηση</b>	<b>.....</b>	<b>75</b>
3.	Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	76
3.1.	Φυσικοχημικές ιδιότητες .....	76
3.1.1.	Οξύτητα εδάφους.....	76
3.1.2.	Ορυκτολογική σύσταση.....	78
3.2.	Γεωχημικές ιδιότητες .....	79
3.2.1.	Ποιότητα και αξιοπιστία αποτελεσμάτων .....	79
3.2.2.	Γεωχημική Κινητικότητα Κύριων Στοιχείων και Ιχνοστοιχείων .....	86
<b>Μέρος 4<sup>ο</sup></b>	<b>.....</b>	<b>100</b>
<b>Συμπεράσματα</b>	<b>.....</b>	<b>100</b>
<b>4 Συμπεράσματα</b>	<b>.....</b>	<b>101</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>.....</b>	<b>103</b>
<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>.....</b>	<b>104</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>	<b>.....</b>	<b>110</b>



## Κατάλογος Σχημάτων

<b>Σχήμα 2.1.:</b> Σχηματική Περιγραφή δειγματοληψίας ανά σημείο. Η απόσταση ανάμεσα στο κάθε φυτικό δείγμα είναι περίπου ίση με 1,5 m. ....	53
<b>Σχήμα 2.2.:</b> Σχηματική απεικόνιση των αναλύσεων και των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.....	54
<b>Σχήμα 2.3.:</b> Αρχή λειτουργίας XRD.....	55
<b>Σχήμα 2.4.:</b> Διάγραμμα ροής κινητής φάσης ( $\rightarrow$ ), υγρού καταστολής ( $\cdots>$ ) και ηλεκτρονικού σήματος ( $\rightarrow$ ), ιοντικού χρωματογράφου με δύο (2) στήλες και σύστημα χημικής καταστολής.....	61
<b>Σχήμα 2.5.:</b> Διάγραμμα που παρουσιάζει την τροποποιημένη μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε.....	66
<b>Σχήμα 2.6:</b> Σχηματική περιγραφή του οργάνου ICP - MS.....	68
<b>Σχήμα 2.7.:</b> Σχηματική απεικόνιση του οργάνου.....	74
<b>Σχήμα 3.1.:</b> Διάγραμμα συσχετισμού μεταξύ pH και S.....	76
<b>Σχήμα 3.2.:</b> Συγκριτικό διάγραμμα των συγκεντρώσεων των υλικών αναφοράς με αποτελέσματα των αναλύσεων της παρούσας διατριβής και των αναλύσεων των πρότυπων εργαστηρίων (εδάφη).....	80
<b>Σχήμα 3.3.:</b> Διάγραμμα συγκεντρώσεων που εκφράζει την επαναληψιμότητα του δείγματος 36. Στο διάγραμμα εκφράζεται διαφοροποίηση στις τιμές του Ba (εδάφη). ...	81
<b>Σχήμα 3.4.:</b> Διάγραμμα συγκεντρώσεων που εκφράζει τα αποτελέσματα των blanks. Τα a και b αναφέρονται στις 2 αναλύσεις που έγιναν (εδάφη). ....	82
<b>Σχήμα 3.5.:</b> Συγκριτικό διάγραμμα των συγκεντρώσεων των υλικών αναφοράς με αποτελέσματα των αναλύσεων της παρούσας διατριβής και των αναλύσεων των πρότυπων εργαστηρίων (φυτά).....	83
<b>Σχήμα 3.6.:</b> Διάγραμμα συγκεντρώσεων που εκφράζει την επαναληψιμότητα του δείγματος E16. Στο διάγραμμα η τιμή του Ni στο 3 <sup>ο</sup> αντίγραφο είναι αρκετά υψηλή και γίνεται η υπόθεση πως μολύνθηκε το δείγμα ή υπήρξε πρόβλημα στην διάλυση (φυτά). .....	84
<b>Σχήμα 3.7.:</b> Διάγραμμα συγκεντρώσεων που εκφράζει τα αποτελέσματα των blanks (φυτά). ....	85
<b>Σχήμα 3.8.:</b> Διάγραμμα συγκεντρώσεων των στοιχείων σε φυτά και εδάφη.....	87

<b>Σχήμα 3.9.:</b> Διαγράμματα Box and whisker plot που δείχνουν (a) την σχεδόν ολική συγκέντρωση, (b) την αποπλυνόμενη συγκέντρωση και (c) το εκπλενόμενο ποσοστό των χημικών στοιχείων στο έδαφος. Οι μαύρες έντονες γραμμές είναι οι τιμές του τοπικού υποβάθρου. Τα στοιχεία ταξινομήθηκαν και παρατίθενται κατά φθίνουσα τιμή της διαμέσου των σχεδόν ολικών συγκεντρώσεων.....	89
<b>Σχήμα 3.10.:</b> Γραφικές παραστάσεις του EFs σε συνάρτηση με το εδαφικό pH, επιλεγμένων (a) κύριων στοιχείων και (b) ιχνοστοιχείων, κανονικοποιημένα σε σχέση με το δυσκίνητο Th και την σχετική κινητικότητα τους που προσδιορίστηκε με βάση την εκπλυνόμενη συγκέντρωσή τους (c και d). .....	91
<b>Σχήμα 3.11.:</b> Διαγράμματα Box and whisker plot που δείχνουν την σχεδόν ολική συγκέντρωση των στοιχείων στα δείγματα (a) της Κοιλιάδας Λακκί (b) του Cistus και (c) της Erica. Οι μαύρες έντονες γραμμές είναι οι τιμές του τοπικού υποβάθρου. Τα στοιχεία ταξινομήθηκαν και παρατίθενται κατά φθίνουσα τιμή της διαμέσου των σχεδόν ολικών συγκεντρώσεων των εδαφών .....	93
<b>Σχήμα 3.12.:</b> Συσχετισμός (a) φυτικών και εδαφικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν από την Κοιλιάδα Λακκί και (b) φυτικών και εδαφικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν από την περιοχή της Καλδέρας.....	94
<b>Σχήμα 3.13.:</b> Διάγραμμα συσχετισμού μεταξύ Hg και S.....	95
<b>Σχήμα 3.14.:</b> Συγκριτικό διάγραμμα που δείχνει τον εμπλουτισμό των εδαφικών δειγμάτων σε Hg στις περιοχές δειγματοληψίας. Οι τιμές είναι κανονικοποιημένες με το τοπικό υπόβαθρο και οι ενδιάμεσες και υψηλές τιμές εμφανίζονται στο διάγραμμα με πιο πράσινο και κόκκινο χρώμα αντίστοιχα .....	97
<b>Σχήμα 3.15.:</b> Ιστογράμματα που δείχνουν τις συγκεντρώσεις του Hg στα εδαφικά και φυτικά δείγματα. ....	98
<b>Σχήμα 3.16.:</b> Διαγράμματα συσχετισμού του Hg στα εδαφικά και φυτικά δείγματα.....	98
<b>Σχήμα 3.17.:</b> Διάγραμμα που δείχνει τον παράγοντα συσσώρευσης του Hg στα εδαφικά και φυτικά δείγματα ύστερα από κανονικοποίηση με το έδαφος του τοπικού υποβάθρου. ....	99

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1.: Τρισδιάστατος απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης Νισύρου.....	19
Εικόνα 1.2.: Τοπογραφικός χάρτης του συμπλέγματος των νήσων της Νισύρου .....	20
Εικόνα 1.3.: Γεωλογικός Χάρτης Νισύρου: Ανδ= Ανδεσίτης, Β - Πυρ= Βασικά πυροκλαστικά, Δακ= Δακίτης, Κροκ= Κροκαλοπαγές, Ρυολ= Ρυόλιθος, Κ. Κίσσηρης= Κατώτερη Κίσσηρης, Ρ - Πυρ= Ρυοδακίτικα πυρικλαστικά, Ρυοδ= Ρυοδακίτης, Α. Κισς= Ανώτερη Κίσσηρης, Γ. Κισσ= Κίσσηρης Γυαλιού, Υδροθ= Υδροθερμικές Αποθέσεις, Κορ= Κορήματα, Παρ= Παράκτιες αποθέσεις.....	21
Εικόνα 1.4.: Στρωματογραφική στήλη του ηφαιστείου της Νισύρου (Υπόμνημα αντίστοιχο της Εικόνας 1.3.) .....	22
Εικόνα 1.5.: Κύρια ηφαιστειοτεκτονικά δομικά στοιχεία της Νισύρου: 1. Όριο καλδερικού βυθίσματος, 2. Ρήγματα, 3. Φλέβες τροφοδοσίας, 4. Θερμές πηγές, 5. Διευθύνσεις ρευμάτων λάβας, 6. Θόλοι, 7. Λαιμοί τροφοδοσίας, 8. Ατμίδες, 9. Κρατήρες φρεατικών εκρήξεων .....	28
Εικόνα 1.6.: Σχηματική αναπαράσταση της ηφαιστειακής εξέλιξης της Νισύρου με καταγραφή της σύστασης του βασικού μάγματος.....	29
Εικόνα 1.7.: Χωροθέτηση του γεωθερμικού πεδίου της Νισύρου .....	34
Εικόνα 1.8.: Σχηματική παράσταση του γεωθερμικού πεδίου του ηφαιστείου της Νισύρου.....	35
Εικόνα 1.9.: ΒΔ – ΝΑ τομή της κοιλάδας Λακκί που παρουσιάζει την δομή των γεωτρήσεων .....	37
Εικόνα 1.10.: Τεκτονικός χάρτης της κοιλάδας Λακκί, με ενδείξεις σχετικής χρονολόγησης των υδροθερμικών κρατήρων.....	38
Εικόνα 1.11.: Χάρτης κατανομής της ροής του CO <sub>2</sub> στο Λακκί.....	39
Εικόνα 1.12.: Υδροθερμικό πεδίο της καλδέρας της Νισύρου.....	43
Εικόνα 1.13.: Τομή που εκφράζει την υδροθερμική εξαλλοίωση των πετρωμάτων σε περιοχή όπου η παρουσία του S και του Cl είναι έντονη.....	45
Εικόνα 1.14.: Υδρατμοί που υπάρχουν στην κρατερική περιοχή λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που εκλύονται από τις φουμαρόλες.....	45

Εικόνα 2.1.: Χάρτης που εμφανίζονται τα σημεία δειγματοληψίας στην Κοιλάδα Λακκί (μωβ χρώμα) και στον κρατήρα Στέφανο (κίτρινο χρώμα). Το δείγμα 1 δεν εμφανίζεται στον χάρτη γιατί είναι εκτός καλδερικής περιοχής. ....	48
Εικόνα 2.2.: Όργανο κονιοποίησης.....	49
Εικόνα 2.3.: Κονιοποιημένα εδαφικά δείγματα τοποθετημένα σε σωλήνες.....	49
Εικόνα 2.4.: Χάρτης που εμφανίζονται τα σημεία δειγματοληψίας στην Κοιλάδα Λακκί. Το δείγμα 1 δεν εμφανίζεται στον χάρτη γιατί είναι εκτός καλδερικής περιοχής.....	50
Εικόνα 2.5.: (α): Τα φυτά <i>Erica Manipuliflora</i> και (β) <i>Erica Alborea</i> που εντοπίζονται στην περιοχή γύρω από τους κρατήρες.....	51
Εικόνα 2.7.: Ομογενοποιημένο δείγμα μετά από κονιοποίηση σε αχάτινο γουδί. ....	53
Εικόνα 2.8.: Μηχάνημα ανάδευσης διαλυμάτων.....	58
Εικόνα 2.9.: pH - μετρο.....	59
Εικόνα 2.10.: (α) Προετοιμασία διαλυμάτων με $\text{HNO}_3$ 60% ultrapure και (β) ειδική σύριγγας με φίλτρο για τον εγκλωβισμό του εδαφικού υλικού .....	59
Εικόνα 2.11.: Όργανο Ionic Chromatography Dionex 2000i .....	62
Εικόνα 2.12.: Όργανο MarsXpress .....	64
Εικόνα 2.13.: Περιστρεφόμενη βάση με δοχεία. ....	65
Εικόνα 2.14.: Πρότυπα βαθμονόμησης .....	68
Εικόνα 2.15.: Όργανο ICP-MS Agilent 7500ce .....	69
Εικόνα 2.16.: Όργανο ICP-OES Jobin-Yvon Ultima2 της Horiba .....	71
Εικόνα 2.17.: Όργανο SMS 100 Solid Mercury Analysis Systems με φιάλη οξυγόνου ..	73
Εικόνα 3.1.: Χάρτες που δείχνουν (a) τις τιμές του pH και (b) τις συγκεντρώσεις του S στα σημεία δειγματοληψίας .....	77
Εικόνα 3.2.: (a) Σημείο στο κεντρικό τμήμα του κρατήρα όπου παρατηρείται έντονη διαφυγή αερίων, (b) κάτοψη διάβρωσης του επιφανειακού τμήματος του κρατήρα.....	96
Εικόνα 4.1.: Διέλευση τουριστών σε ώρα αιχμής στον κρατήρα του Στεφάνου. ....	102
Εικόνα 4.2.: Οικόσιτα ζώα που στην περιοχή των κρατήρων. ....	102

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1.: Συντεταγμένες των σημείων οριοθέτησης του γεωθερμικού πεδίου .....	33
Πίνακας 1.2.: Συντεταγμένες των σημείων οριοθέτησης των εκλεσθεισών γεωτρήσεων .....	34
Πίνακας 1.2.: Χημική σύσταση γεωθερμικών ρευστών από τις αναλύσεις του ΙΓΜΕ με αναφορά στις ελάχιστες και μέγιστες τιμές καθώς και στα εκατοστιαία ποσοστά κατ' όγκο σε ατμίδες – γεωτρήσεις και αέρια N <sub>2</sub> αντίστοιχα .....	36
Πίνακας 1.3.: Ολική διαφυγή του CO <sub>2</sub> και θερμική ενέργεια από τις δομές διαφυγής αερίων στο Λακκί. (Οι τιμές με * δείχνουν την μέση τιμή για όλες τις φουμαρόλες στο Λακκί) .....	40
Πίνακας 3.3.: Ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων .....	78
Πίνακας 3.1.: Τελικά αποτελέσματα pH και Ιονικής Χρωματογραφίας στα εδάφη της Κοιλάδας Λακκί.....	111
Πίνακας 3.2.: Τελικά αποτελέσματα pH και Ιονικής Χρωματογραφίας στα εδάφη του Στέφανου .....	112
Πίνακας 3.4.: Συγκριτικός πίνακας με τα αποτελέσματα προτύπων υλικών αναφοράς από τις αναλύσεις που έγιναν στο εργαστήριο και από τα πρότυπα εργαστήρια. σε μg / g (εδάφη). .....	113
Πίνακας 3.5.: .Συγκεντρώσεις επαναληψιμότητας του δείγματος 36 σε μg / g (εδάφη). .....	114
Πίνακας 3.6.: .Συγκεντρώσεις blanks δειγμάτων σε μg / g (εδάφη). .....	115
Πίνακας 3.7.: Συγκριτικός πίνακας με τα αποτελέσματα προτύπων υλικών αναφοράς από τις αναλύσεις που έγιναν στο εργαστήριο και από τα πρότυπα εργαστήρια. σε μg / g (φυτά). .....	116
Πίνακας 3.8.: . Συγκεντρώσεις επαναληψιμότητας του δείγματος 16 σε μg / g (φυτά). .....	117
Πίνακας 3.9.: Συγκεντρώσεις blanks δειγμάτων σε μg / g (φυτά).....	118
Πίνακας 3.10.: Συγκεντρώσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε μg/g για τα εδαφικά δείγματα (αποτελέσματα έκπλυσης) .....	119
Πίνακας 3.11.: Συγκεντρώσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε μg/g για τα εδαφικά δείγματα (αποτελέσματα microwave digestion).....	121

Πίνακας 3.12.: % ποσοστό που εκφράζει την κινητικότητα των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων για τα εδαφικά δείγματα (έκπλυση / microwave digestion).....	123
Πίνακας 3.13.: Συγκεντρώσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε $\mu\text{g/g}$ για τα φυτικά δείγματα (αποτελέσματα microwave digestion) .....	125
Πίνακας 3.14.: Συγκεντρώσεις Hg σε $\mu\text{g/g}$ στα εδαφικά δείγματα.....	127
Πίνακας 3.15.: Συγκεντρώσεις Hg σε $\mu\text{g/g}$ στα φυτικά δείγματα .....	128
Πίνακας 3.16.: Παράγοντας συσσώρευσης του Hg στα εδαφικά και φυτικά δείγματα, ύστερα από κανονικοποίησή τους με το έδαφος τοπικού υποβάθρου.....	129

## Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ορυκτολογίας - Πετρολογίας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, στα εργαστήρια Γεωχημείας του Dipartimento Scienze della Terra e del Mare (DiSTeM) του Πανεπιστημίου του Παλέρμο καθώς και στα εργαστήρια Γεωχημείας του Istituto Nazionale di Geophisica e Vulcanologia (INGV) του Παλέρμο. Με την ολοκλήρωσή της θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα κ. Κωνσταντίνο Κυριακόπουλο, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος για την πολύτιμη συμβολή του τόσο κατά την εργασία υπαίθρου όσο και κατά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Τους κ. Walter D' Alessandro, Ερευνητή του INGV, και τον κ. Sergio Calabrese, Ερευνητή και Επιστημονικό Συνεργάτη του DiSTeM, που μου έδωσαν την ευκαιρία να πραγματοποιήσω την διπλωματική μου εργασία υπό την επίβλεψή τους. Η καθοδήγηση και συμπαράστασή τους ήταν αμέριστη σε όλα τα στάδια υλοποίησης της έρευνας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια Αριάδνη Αργυράκη, καθώς επίσης και τον Επίκουρο Καθηγητή Παναγιώτη Πομώνη του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική μου επιτροπή και για τις εύστοχες παρατηρήσεις και συμβουλές. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης όλους τους συναδέλφους του εργαστηρίου για τη φιλία και τη συνεχή βοήθεια που μου προσέφεραν. Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου που με στήριξαν τόσο υλικά όσο και ηθικά σε όλη την πορεία των σπουδών μου.

# **Μέρος 1<sup>ο</sup>**

## **Εισαγωγή**



## 1. Εισαγωγή

Ο όρος ιχνοστοιχεία χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα χημικά στοιχεία των οποίων οι συγκεντρώσεις είναι μικρότερες από 1000 ppm της ολικής σύστασης του πετρώματος. Στα εδάφη, μπορούν να προέλθουν τόσο από φυσικούς όσο και από ανθρωπογενείς παράγοντες, με αποτέλεσμα να παρατηρείται διακύμανση στις συγκεντρώσεις τους (Fraga, 2005). Τα ιχνοστοιχεία που υπάρχουν στο έδαφος είναι μια συνάρτηση του μητρικού πετρώματος με τις μετέπειτα ατμοσφαιρικές ή υδατογενείς συνθήκες. Τα ανυψωμένα επίπεδά τους στο έδαφος μπορούν να επηρεάσουν δυσμενώς την γονιμότητα των εδαφών και να αποτελέσουν τόσο πρόβλημα οικολογικό όσο και πρόβλημα στην ανθρώπινη υγεία αν εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα ή εκπλυθούν σε νερά απορροής. Ωστόσο, η επίδρασή τους στο έδαφος και στο περιβάλλον πολύ συχνά δεν μπορεί να προβλεφτεί από την μέτρηση της ολικής συγκέντρωσης. Αυτό συμβαίνει επειδή μόνο το ευκίνητο και διαλυτό κλάσμα έχει την δυνατότητα να εκπλένεται ή και να προσροφάται από τα φυτά και με αυτό τελικά τον τρόπο να εισέρχεται στην τροφική αλυσίδα (Robinson et al., 2005).

Η κινητικότητα, η διαλυτότητα και η βιοσυσσώρευση των ιχνοστοιχείων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, αλλά κυρίως από τις ιδιότητές τους. Η κινητικότητα ορισμένων ιχνοστοιχείων μπορεί να ευνοηθεί αν το περιβάλλον είναι αρκετά όξινο. Τέτοιες συνθήκες μπορεί να είναι το αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών όπως για παράδειγμα μαγματικών ή και γεωθερμικών απαερώσεων ή της οξειδωσης θειούχων ορυκτών. Οι περιβαλλοντικές διεργασίες που παράγουν όξινα ύδατα πλούσια σε μέταλλα τονίζουν την σημασία των θειούχων μεταλλικών ορυκτών που σχηματίζονται κατά τις διαδικασίες της εξάτμισης, της οξειδωσης και της εξουδετέρωσης (Alpers et al., 2000). Τα μεταλλικά θειικά άλατα απαντώνται συχνά σε ενεργές ηφαιστειογενείς λίμνες, φουμαρόλες και όξινες θερμές πηγές. Σε τέτοιου είδους περιβάλλοντα, το  $H_2S$  οξειδώνεται σε στοιχειακό S, το οποίο αρχικά συσσωρεύεται και έπειτα οξειδώνεται ώστε να σχηματίσει θειικό οξύ. Το οξύ αντιδρά με το περιβάλλον υπόβαθρο, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μια ποικιλία θειικών μεταλλικών ορυκτών. Μερικά από αυτά είναι αρκετά ευδιάλυτα και αποθηκεύουν μέταλλα και οξύτητα προσωρινά, ενώ άλλα δεν μπορούν να διαλυθούν και βελτιώνουν την ποιότητα του εδάφους με την απομάκρυνση μεταλλικών διαλυμάτων.

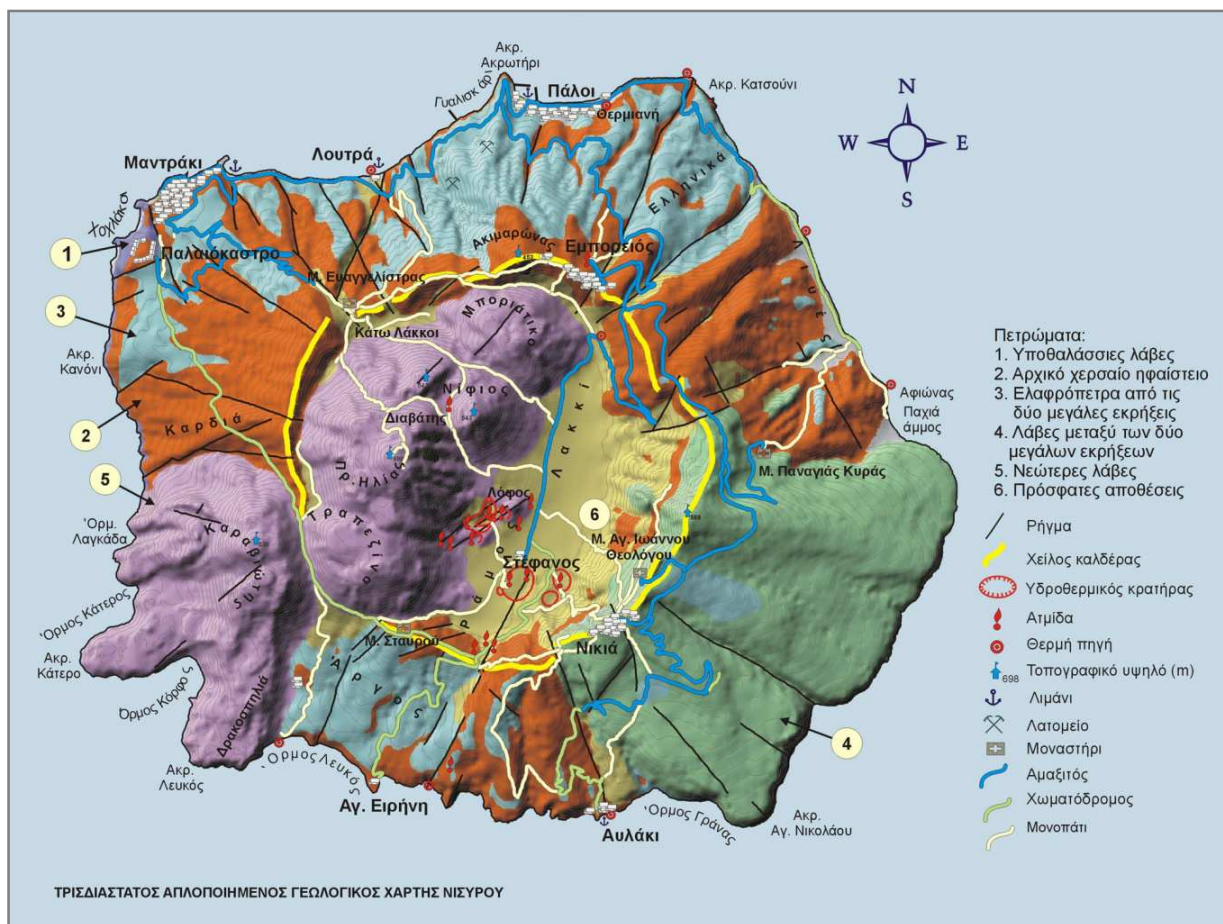
Η περιοχή μελέτης αυτής της έρευνας, η Νίσυρος, είναι μια επί του παρόντος ενεργή ηφαιστειακή περιοχή. Το γεωθερμικό πεδίο της Νισύρου έχει χαρακτηριστεί ως ένα από τα πιο ενεργά δυναμικά πεδία σε περιβάλλον σύγκλισης πλακών και το πιο θερμό στην Ελλάδα λόγω παρουσίας μαγματικού θαλάμου σε μικρό βάθος. Η υψηλή γεωθερμική ανωμαλία της νήσου εκδηλώνεται επιφανειακά με την ύπαρξη πολλών θερμών πηγών και ατμιδών. Οι περιοχές που παρατηρείται έντονη διαφυγή αέριων φάσεων τοποθετούνται στους κρατήρες Στέφανος, Καμινάκια, Μικρός Πολυβώτης και Μεγάλος Πολυβώτης ([www.igme.gr](http://www.igme.gr)). Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων επιφανειακών εδαφικών δειγμάτων και χημικών αναλύσεων εδαφικών και φυτικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν στην περιοχή της καλδέρας του ηφαιστείου της νήσου. Τα εδάφη που συλλέχθηκαν δεν δημιουργήθηκαν σύμφωνα με την πορεία σχηματισμού της εξέλιξης των εδαφών (πεδογένεση) αλλά προέρχονται από την έντονη υδροθερμική δραστηριότητα που επικρατεί στην περιοχή ενώ ταυτόχρονα είναι επηρεασμένα από παράγοντες όπως η βλάστηση, τα μητρικά πετρώματα, το κλίμα, το pH κ.α. (Pidwirny, M., 2006). Η συγκεκριμένη διατριβή στοχεύει επίσης στην σύνοψη των αποτελεσμάτων των παρατηρήσεων υπαίθρου και των πειραματικών προσεγγίσεων, όσον αφορά την κατανομή των συγκεντρώσεων των στοιχείων σε σχέση με την συμβολή τους στα ρευστά βαθιάς προέλευσης.

## 1.1. Περιοχή Μελέτης

Πέντε εκατομμύρια έτη πριν, η Αιγιήδα, μια χέρσος, τμήμα αλπικής οροσειράς που καταλάμβανε το χώρο του σημερινού Αιγαίου, άρχισε να κατακερματίζεται και να βυθίζεται στην θάλασσα. Η πίεση της τεκτονικής πλάκας της Τουρκίας και τα ανοδικά θερμά ρεύματα που προκλήθηκαν από την υποβυθιζόμενη αφρικανική λιθόσφαιρα, λέπτυναν και βύθισαν μεγάλα τμήματα του ηπειρωτικού φλοιού του Αιγαίου. Την ίδια περίοδο, το μάγμα κάτω από το νότιο Αιγαίο, λόγω της υποβύθισης της αφρικανικής λιθόσφαιρας, βρήκε διέξοδο στον κόλπο του Σαρωνικού, δημιουργώντας το μεγαλύτερο μέρος της Αίγινας και τη χερσόνησο των Μεθάνων, στο κεντρικό Αιγαίο, δημιουργώντας τα νησιωτικά συμπλέγματα της Μήλου και της Σαντορίνης και τέλος, στο ανατολικό Αιγαίο, δημιουργώντας τη Νίσυρο με τις γειτονικές της νησίδες και ένα μέρος της δυτικής Κω (ΙΓΜΕ, 2000).

Η Νίσυρος, είναι το νεότερο από τα μεγάλα ενεργά ηφαιστεια της Ελλάδας. Τα παλαιότερα πετρώματα που εμφανίζονται στο νησί έχουν ηλικία λίγο μικρότερη των 160 Ka, ενώ τα νεότερα περίπου 20 ka. Δεν είναι γνωστό πότε ακριβώς άρχισαν να οικοδομούνται τα υποθαλάσσια θεμέλια της Νισύρου αλλά σίγουρα χρειάστηκαν μερικές δεκάδες χιλιάδες χρόνια υποθαλάσσιας ηφαιστειακής δράσης ώσπου η πρώτη κορυφή του νησιού να αναδυθεί από τα νερά του Αιγαίου. Όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί μέρος του Ηφαιστειακού Τόξου της Νότιας Ελλάδας και βρίσκεται στο ανατολικότερο άκρο του Αιγαίου Ηφαιστειακού τόξου (γεωγραφικό πλάτος  $36^{\circ} 35' B$ , γεωγραφικό μήκος  $27^{\circ} 10' A$ ) μαζί με την καλδέρα της Κω και την νήσο Γυαλί. Η συνολική της έκταση της νήσου είναι  $42 \text{ km}^2$  και το συνολικό μήκος των ακτών της είναι 24 km. Έχει σχήμα κόλουρου κώνου, περιορίζεται δηλαδή μεταξύ της βάσης ενός κώνου και μιας τομής αυτού, παράλληλης προς τη βάση του, με διάμετρο βάσης περίπου ίση με 8 km και διάμετρο καλδερικού βυθίσματος 4 km ενώ το βάθος της έγκειται στα 300 m (Εικόνα 1.1.), (ΙΓΜΕ, 2000).

Στο κέντρο της νήσου, βρίσκεται μια ευδιάκριτη εκρηξιγενής χοάνη, η καλδέρα της Νισύρου, της οποίας η διάμετρος είναι περίπου 4 km, η έκτασή της  $3 \text{ km}^2$  και το ύψος της κυμαίνεται από 250 έως 600 m ενώ ο πυθμένας της βρίσκεται 100 m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας. Το βόρειο τμήμα της εναπομένουσας καλδέρας ονομάζεται Λακκί και το νότιο Ράμος (Εικόνα 1.1.). Στο βορειοδυτικό τμήμα της χοάνης βρίσκονται οι λόφοι του Μποριάτικου, του Νιφιού, της Τραπεζίνας και του Προφήτη Ηλία (υψόμετρο τελευταίου 698 m). Τα πετρώματα που εντοπίζονται στην καλδέρα είναι εξαλλοιωμένα ηφαιστειακά που έχουν προέλθει από πρόσφατες εκρήξεις, ενώ ταυτόχρονα συναντώνται και ηφαιστειακοί τόφφοι πάνω στους οποίους έχουν εναποτεθεί επανθήματα θείου (Vougioukalakis et al., 1998).



**Εικόνα 1.1.:** Τρισδιάστατος απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης Νισύρου (Fytikas et al., 2005)

Η μορφολογία του εδάφους είναι ορεινή και πετρώδης. Στην πλειοψηφία του, το ανάγλυφο των νοτιοανατολικών και δυτικών ακτών του νησιού είναι πολύ απότομο καθώς οι συμπαγείς λάβες καταλήγουν στην θάλασσα, εν αντιθέσει με τις νότιες και ανατολικές ακτές που το ανάγλυφό τους είναι πιο ομαλό και χαρακτηρίζονται από αμμώδεις ορμίσκους. Οι ακτές του νησιού διαμορφώθηκαν από την λάβα των ηφαιστείων, η οποία έδωσε και στην νήσο το σημερινό της σχήμα (Vougioukalakis et al., 1998); (Vougioukalakis et al., 1998) (Εικόνα 1.2.). Η πρώτη μεγάλη καταστροφική έκρηξη εκδηλώνεται στο νησί πριν από περίπου 50.000 χρόνια. Μέσα σε λίγα εικοσιτετράωρα, δισεκατομμύρια τόνοι πυρακτωμένου μάγματος εκτοξεύθηκαν στην ατμόσφαιρα, παράγοντας έναν τεράστιο όγκο ελαφρόπετρας και στάχτης. Η κορυφή του ηφαιστείου κατακρημνίστηκε στο κενό που είχε δημιουργηθεί κάτω από το νησί λόγω της εκτόξευσης του μάγματος και δημιουργήθηκε η πρώτη καλδέρα της Νισύρου. Μετά από την έκρηξη, το παχύρρευστο λιωμένο πέτρωμα οικοδόμησε μεγάλους θόλους λάβας κοντά στα ανατολικά χείλη της πρώτης καλδέρας και κάλυψε τις νοτιοανατολικές πλαγιές του ηφαιστείου με πολύ παχιά ρεύματα λάβας. Η περίοδος ηρεμίας που ακολούθησε διακόπηκε από μια δεύτερη καταστροφική έκρηξη, περίπου 45.000 χρόνια πριν, η οποία προσέθεσε νέα στρώματα ελαφρόπετρας στο νησί και δημιούργησε την σημερινή καλδέρα της Νισύρου. Μετά την έκρηξη, το μάγμα ανέβλυσε σε κατάσταση ηρεμίας για χιλιάδες χρόνια, δημιουργώντας τους «μετακαλδερικούς θόλους», τους ψηλούς λόφους που πληρούν τα 2 / 3 περίπου της καλδέρας, καθώς και το θόλο του Καραβιώτη, έξω από την καλδέρα. Έτσι η Νίσυρος παίρνει τη σημερινή της μορφή.



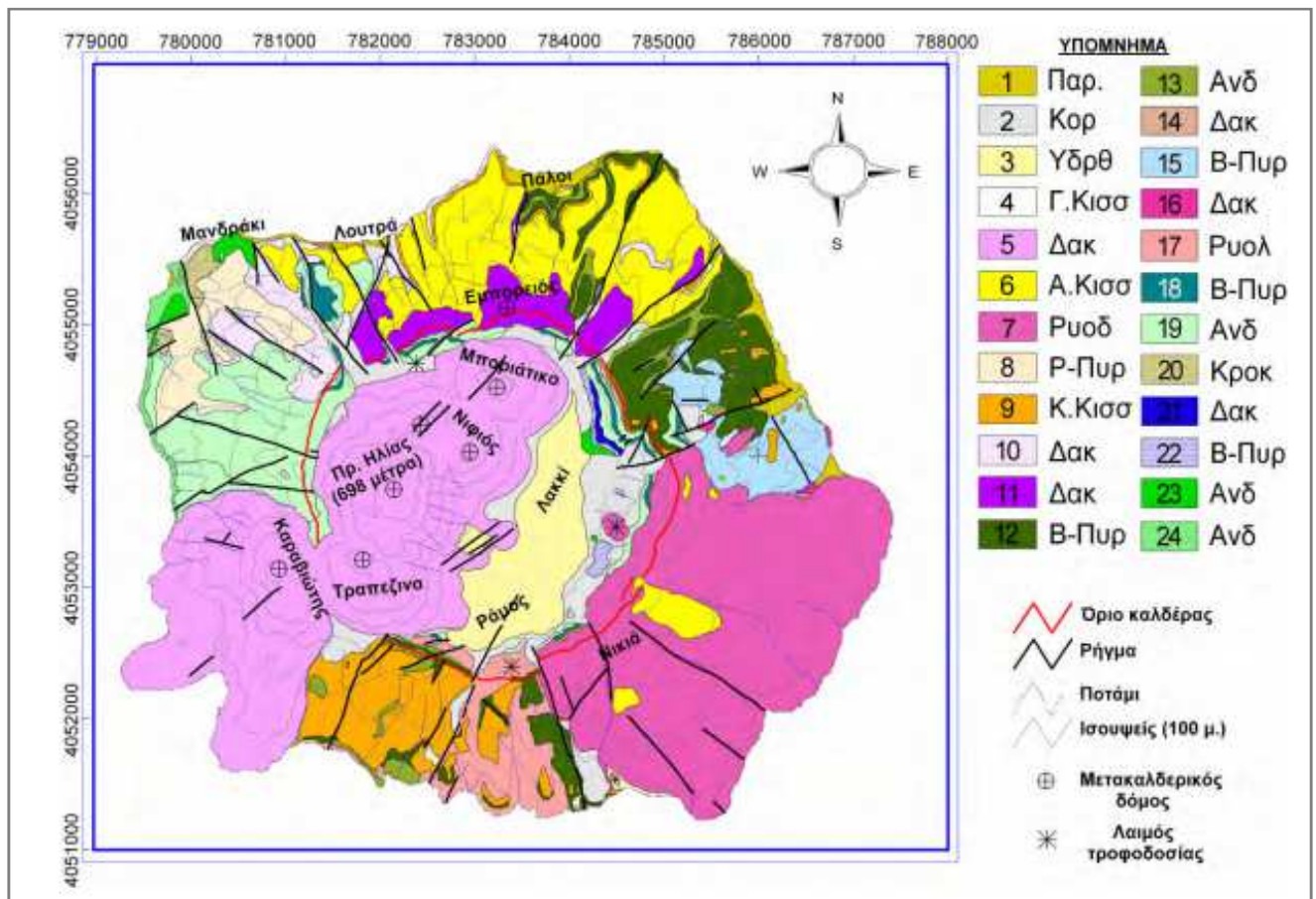
**Εικόνα 1.2.:** Τοπογραφικός χάρτης του συμπλέγματος των νήσων της Νισύρου

(ΙΓΜΕ, 2000)

Από ιστορικές καταγραφές, γίνεται γνωστό πως καμιά από τις επόμενες εκρήξεις του ηφαιστείου δεν παρήγαγε επιπλέον τετηγμένα πετρώματα. Όλες ήταν υδροθερμικού τύπου εκρήξεις και ήταν αποτέλεσμα της ύπαρξης υπέρθερμου ατμού στο υπέδαφος του νησιού. Η διαδικασία δημιουργίας τους οφείλεται στο γεγονός πως το θαλασινό νερό και το νερό της βροχής κατεισδύουν στα πετρώματα του νησιού, συγκεντρώνονται σε βαθείς ορίζοντες (> 2.5 km) και θερμαίνονται από το μάγμα. Το νερό εκεί μετατρέπεται σε υπέρθερμο ατμό (400 – 500° C), ασκεί ισχυρές πιέσεις (> 12 atm), που όταν ξεπεράσουν το βάρος και τη συνεκτικότητα των υπερκείμενων πετρωμάτων, εκτινάσσονται στον αέρα προκαλώντας μια υδροθερμική έκρηξη. Τα προϊόντα αυτών των εκρήξεων είναι ατμός, αέρια όπως υδρόθειο (H<sub>2</sub>S), διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), καθώς και λάσπες και κομματιασμένα παλιά πετρώματα, τα οποία εκτινάσσονται σε αποστάσεις έως και 1000 m. Δημιουργούν κυκλικούς κρατήρες μικρού συνήθους μεγέθους, με διάμετρο που δύσκολα ξεπερνά τα 500 m (ΙΓΜΕ, 2000).

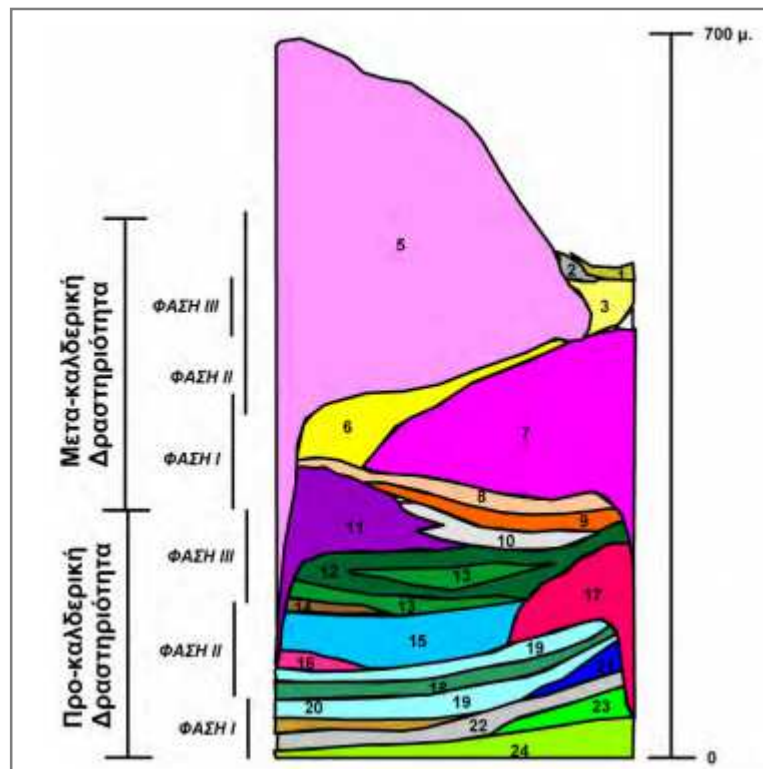
### 1.1.1. Γεωλογία Περιοχής Έρευνας

Το ηφαίστειο της Νισύρου χαρακτηρίζεται ως στρωματοηφαίστειο που αποτελείται κυρίως από Τεταρτογενή ηφαιστειακά πετρώματα (ανδεσίτες και βασαλτικούς ανδεσίτες), πάνω στα οποία αποτέθηκαν ασβεσταλκαλικά προϊόντα δακιτικής - ρυοδακιτικής σύστασης ως εναλλαγές ρών λάβας, πυροκλαστικές αποθέσεις και δόμους λάβας μεγάλου ιξώδους, ηλικίας από 200 έως και 25 ka, δομώντας έναν αμβλύ κώνο με διάμετρο 8 km και μια κεντρική καλδέρα με διάμετρο 4 km (*Geotermica Italiana, 1983*); (*Geotermica Italiana, 1984*). Τα πετρώματα του υποβάθρου είναι κυρίως Μεσοζωικοί ασβεστόλιθοι και μάρμαρα (μεταμόρφωση επαφής) και βρίσκονται σε βάθος 600 m σε ένα κοίλωμα στο νοτιοδυτικό τμήμα της καλδέρας και στα 1000 m κάτω από το νοτιοανατολικό τμήμα των γεωθερμικών γεωτρήσεων (*Geotermica Italiana, 1983*); (*Geotermica Italiana, 1984*). Τα υπερκείμενα πετρώματα είναι κυρίως λιμναία, αλλούβια και αποθέσεις τέφρας (*Εικόνα 1.3. και 1.4.*).



**Εικόνα 1.3.:** Γεωλογικός Χάρτης Νισύρου: Ανδ= Ανδεσίτης, Β - Πυρ= Βασικά πυροκλαστικά, Δακ= Δακίτης, Κροκ= Κροκαλοπαγές, Ρυολ= Ρυόλιθος, Κ. Κίσηρης= Κατώτερη Κίσηρης, Ρ - Πυρ= Ρυοδακιτικά πυροκλαστικά, Ρυοδ= Ρυοδακίτης, Α. Κισσ= Ανώτερη Κίσηρης, Γ. Κισσ= Κίσηρης Γυαλιού, Υδροθ= Υδροθερμικές Αποθέσεις, Κορ= Κορήματα, Παρ= Παράκτιες αποθέσεις

(*Vougioukalakis, 1989*)



**Εικόνα 1.4.:** Στρωματογραφική στήλη του ηφαιστείου της Νισύρου (Υπόμνημα αντίστοιχο της Εικόνας 1.3.)

(*Vougioukalakis, 1993*)

Ο πρώτος γεωλογικός χάρτης συντάχθηκε από τον Di Paola (1974) και διέκρινε 10 χαρτογραφήσιμες ενότητες. Κατά την λεπτομερή γεωλογική χαρτογράφηση της Νισύρου σε κλίμακα 1 : 25000 (*Vougioukalakis, 1989*) διακρίθηκαν 24 χαρτογραφήσιμες ενότητες (*Εικόνα 1.3.*) οι οποίες και μελετήθηκαν στρωματογραφικά (*Vougioukalakis, 1993*) και παρατίθενται ακολούθως από τις παλαιότερες προς τις νεότερες:

**N24 - Υποθαλάσσιες Ανδεσιτικές Λάβες και Πυροκλαστικά:** Έχουν μέγιστο πάχος 40 m και συγκροτούν το υαλοκλαστικό λατυποπαγές το οποίο αποτελείται από τεμάχη βασαλτικού ανδεσίτη μέσα σε υλικό εξαλλοίωσης προερχόμενο από την ατμιδική δράση. Παρατηρείται επίσης παλαγονιτικό υλικό (*St. Seymour et al., 1993*), που είναι αποτέλεσμα της εξαλλοίωσης του γυαλιού κατά την έξοδο και τη γρήγορη ψύξη του μάγματος μέσα σε ρηχό θαλάσσιο περιβάλλον και υποθαλάσσιους τόφφους και τοφφίτες. Σύμφωνα με την στρωματογραφική θέση, η σχετική ηλικία της ενότητας αυτής υπολογίζεται < 160 ka (*Vougioukalakis et al., 1998*); (*Vougioukalakis et al., 1998*) καθώς στο ηφαίστειο της Νισύρου δεν εντοπίζονται αποθέσεις του τόφφου της Κω ηλικίας 161 ka.

**N23 - Κατώτερα Ανδεσιτικά Ρεύματα Λάβας:** Το μέγιστο πάχος έγκειται στα 30 m και αποτελείται από ρεύματα λάβας βασαλτικού ανδεσίτη, τύπου α - α και πάχους που κυμαίνεται από 1,5 έως 3 m. Η ύπαρξη υαλοκλαστικών στα πρώτα ρεύματα λάβας υποδηλώνει την βαθμιαία μετάβαση από την υποθαλάσσια στην υπο - αέρια δραστηριότητα. Χρονολόγηση με την μέθοδο K / Ar έδωσε μία ηλικία για τις κατώτερες ανδεσιτικές λάβες 130 ka (*Matsuda et al., 1999*). Σύμφωνα με την στρωματογραφική θέση, η σχετική ηλικία αυτής της ενότητας υπολογίζεται στα 70 - 150 ka (*Vougioukalakis et al., 1998*).

**N22 - Κατώτερα Βασικά Πυροκλαστικά:** Το πάχος φτάνει τα 60 m. Αποτελείται από 4 στρώματα ανδεσιτικών σκωριών, εκ των οποίων το 3<sup>ο</sup> στρώμα έχει αποθεθεί με μηχανισμούς πυροκλαστικής ροής. Έπεται ένας τόφος που συγκροτείται από στάχτη και λιθάρια τεφρών σκωριών, λίγα τεμάχια βασικών ανδεσιτικών λαβών και μεγάλο ποσοστό ασβεστολιθικών ξενολίθων (15 - 20%) διαμέτρου 0,5 - 2 cm. Έχει εμφανή στρώση, ενώ διακρίνονται ορισμένοι ορίζοντες στάχτης με δομές υγρής ροής και διασταυρούμενη στρώση.

**N21 - Κατώτερες Δακτιτικές Λάβες:** Εμφανίζεται μόνο στο βορειοανατολικό πρηνές της καλδέρας και αποτελείται από ρεύματα κυρίως αφυρικής δακτιτικής λάβας, πάχους περίπου 40 m.

**N20 - Κροκαλοπαγές Κάστρου:** Πρόκειται για στρώματα κροκαλοπαγούς (0,5 έως 1,5 m) εναλλασσόμενα με ψαμμικά – τοφικά στρώματα (0,3 έως 0,6 m) με χαρακτηριστική διασταυρούμενη στρώση ακτής και κροκάλες μέσης διαμέτρου 10 - 15 cm. Οι κατώτεροι ορίζοντες της ενότητας αποτελούνται κυρίως από κροκάλες του υποβάθρου (υποθαλάσσιες ανδεσιτικές λάβες) ενώ οι ανώτεροι από προϊόντα της περιοχής όπως κίσηρης και σποδός από τις ενότητες της Ανώτερης Κίσηρης, της επανατοποθετημένης Κατώτερης Κίσηρης και των ρευμάτων τεμαχών και τέφρας του Εμπορείου.

**N19 - Μεσαία Ανδεσιτικά Ρεύματα Λάβας:** Πρόκειται για περίπου 10 ρεύματα βασαλτικής– ανδεσιτικής έως ανδεσιτικής λάβας, τύπου α - α, πάχους 2 έως 5 m. Δομούν το χείλος της καλδέρας και τα δυτικά – βορειοδυτικά πρηνή του ηφαιστείου με μικρότερες εμφανίσεις ανατολικά και νότια.

**N18 - Μεσαία Βασικά Πυροκλαστικά:** 3 κυρίως επεισόδια εκρηκτικής δραστηριότητας παρεμβάλλονται των ρευμάτων λάβας της ενότητας αυτής και αποτελούν τα Μεσαία Βασικά Πυροκλαστικά. Εμφανίσεις της ενότητας συναντώνται στα βορειοδυτικά πρηνή του ηφαιστείου και σε όλη την έκταση των πρηνών της καλδέρας. Πρόκειται για στρώματα λιθαριών, πτώσεις σκωριών και μεγακυματικές αποθέσεις.

**N17 - Μεσαίες Ρυοδακτιτικές Λάβες ή Μέσοι Ρυολιθικοί Δόμοι και Ρεύματα Λάβας Αυλακίου:** Οικοδομεί τα νότια πρηνή του ηφαιστείου με δόμους και ροές λάβας ρυοδακτιτικής σύστασης, μέγιστου πάχους 80 m και χρώματος που ποικίλλει από ανοικτό τεφρό έως σκούρο μαύρο, εξαρτώμενο από την ταχύτητα ψύξης του μάγματος. Οι λάβες που παρουσιάζονται κοντά στις ανατολικές ακτές και στην περιοχή της Παναγιάς Κυράς είναι τεφρά δακτιτικά ρεύματα. Μία σειρά ραδιοχρονολογήσεων K / Ar προσδιορίζει ηλικία μεταξύ 66 έως 38 ka (*Keller et al., 1989*); (*Keller et al., 1990*) καθώς επίσης μία ηλικία περίπου 200 ka (*Di Paola, 1974*); (*Fytikas et al., 1976*). Σύμφωνα με την στρωματογραφική θέση η σχετική ηλικία της ενότητας αυτής υπολογίζεται περίπου στα 60 ka (*Vougioukalakis et al., 1998*); (*Vougioukalakis, 1998*).

**N16 - Δακτιτικά Ρεύματα Λάβας Παχιάς Άμμου:** Τα ρυοδακτιτικά ρεύματα της ενότητας αυτής με χαρακτηριστική παρουσία ανδεσιτικών εγκλεισμάτων σε ποσοστό 10 έως 20 % εμφανίζονται στα βορειοανατολικά πρηνή του ηφαιστείου καθώς και στα ανατολικά – βορειοανατολικά πρηνή της καλδέρας.

**N15 - Πυροκλαστική Σειρά Παναγιάς Κυράς:** Μία σειρά πυροκλαστικών προϊόντων, μέγιστου πάχους περίπου 70 m, που προέκυψε από 6 μεγάλες εκρήξεις οι οποίες απέθεσαν 27 στρώματα λιθαριών, σποδού, σκωριών και κίσηρης σαν πτώσεις (fall), ροές (flow) και μεγακυματικές αποθέσεις (surge deposits) με χαρακτηριστική την παρουσία ξενολίθων του ασβεστολιθικού υποβάθρου. Η ηλικία του σχηματισμού της Παναγιάς Κυράς προσδιορίζεται μεταξύ των 31 και 36 ka (*Hardiman, 1999*). Σύμφωνα με την στρωματογραφική θέση η σχετική ηλικία της ενότητας αυτής υπολογίζεται στα 30 - 40 ka (*Vougioukalakis et al., 1998*); (*Vougioukalakis, 1998*).

**N14 - Δακτιτικά Ρεύματα Λάβας:** Είναι πλούσια σε εγκλείσματα μέγιστου πάχους 10 m και βρίσκονται σε ασυμφωνία με τον σχηματισμό της Παναγιάς Κυράς λόγω διάβρωσης των πυροκλαστικών της ενότητας αυτής με εμφανίσεις στα βορειοανατολικά πρηνή του ηφαιστείου.

**N13 - Ανώτερα Ανδεσιτικά Ρεύματα Λάβας** και **N12 - Ανώτερα Βασικά Πυροκλαστικά:** Πρόκειται για 4 ρεύματα λάβας (0,3 έως 3 m πάχους το καθένα), 4 οριζόντες σκωριών πτώσης (1 έως 3 m πάχους ο καθένας) και 2 ενδιαστρωματωμένων οριζόντων ξηρών μεγακυμάτων (1 έως 3 m πάχους ο καθένας). Χρονολόγηση με την μέθοδο K / Ar έδωσε μία ηλικία 24 ka για τις ανώτερες ανδεσιτικές λάβες και πυροκλαστικά (*Keller et al., 1989*); (*Keller et al., 1990*).

**N11 - Δόμοι και Ρεύματα Δακτιτικών Λαβών Εμπορείου:** Το μέγιστο πάχος τους κυμαίνεται από 80 έως 90 m και περιέχουν ταυτόχρονα, ανδεσιτικά εγκλείσματα σε ποσοστό από 1 έως 3 %. Τοποθετούνται κυρίως στα βόρεια πρηνή του ηφαιστείου και στο βόρειο χείλος της καλδέρας.

**N10 - Λατύπες Κατάρρευσης Θόλων:** Εμφανίζονται στο βορειοδυτικό χείλος της καλδέρας καθώς και στα βορειοδυτικά και βόρεια πρηνή του ηφαιστείου. Στη βάση του μηχανισμού παρατηρείται σε ορισμένα σημεία ένας ορίζοντας πτώσης λιθαριών και τεμαχών δακτιτικής λάβας με κανονική διαβάθμιση, πάχους από 0,3 έως 1 m. Έπονται πολυάριθμες (7 - 10) ενότητες ροής που αποτελούνται από γωνιώδη ως ελαφρά στρογγυλεμένα τεμάχη δακτιτικής λάβας διαμέτρου από 5 cm έως 5 m με τα τεμάχη των 15 - 20 cm να επικρατούν.

**N9 - Κατώτερη Κίσηρη:** Πρόκειται για μία απόθεση λευκής κίσηρης μέγιστου πάχους 15 m, με τεμάχη μέσης διαμέτρου 5 έως 10 cm και παρουσία ξενολίθων από skarn και εξαλλοιωμένες λάβες καθώς και από ανδεσιτικά θραύσματα σε ποσοστό 1 έως 2 %. Τα στρωματογραφικά χαρακτηριστικά της δείχνουν ότι πρόκειται για μία φρεατοπλίνια έκρηξη αποτελούμενη από ροές και πτώσεις κίσηρης, με πιθανό πόρο εξόδου κοντά στο σημερινό νότιο καλδερικό χείλος. Σύμφωνα με την στρωματογραφική θέση η σχετική ηλικία της ενότητας αυτής υπολογίζεται περίπου στα 25 ka (*Vougioukalakis et al., 1998*); (*Vougioukalakis, 1998*). Έντονη διάβρωση της κατώτερης κίσηρης είχε ως αποτέλεσμα την επανατοποθέτηση μεγάλου μέρους της απόθεσης.

**N8 - Επαναποθετημένη Κατώτερη Κίσηρης:** Παρουσιάζει άστρωτη χαοτική δομή, μέγιστου πάχους περίπου 40 m.. Συγκροτείται από λεπτόκοκκο κίσηρώδες υλικό, το οποίο εμπεριέχει λιθάρια και τεμάχη αποστρογγυλωμένης κίσηρης και λάβας σε ποσοστό ανάλογο με το βαθμό της διάβρωσης. Η ανάπτυξη παλαιοεδάφους μέγιστου



πάχους 1 m στην οροφή του σχηματισμού αποτελεί το φυσικό διαχωριστικό όριο μεταξύ των ενοτήτων Κατώτερης και της Ανώτερης Κίσηρης.

**N7 - Ρυόλιθος Νικιών:** Πρόκειται για λάβες οι οποίες πηγάζουν από τα νοτιοανατολικά πρηνή της καλδέρας, όπου παρατηρείται ένας χαρακτηριστικός λαιμός τροφοδοσίας, και από το νοτιοανατολικό χείλος της καλδέρας και εκτείνονται σε όλη την έκταση των νοτιοανατολικών πρηνών του ηφαιστείου. Είναι μεγάλου πάχους και μήκους ρεύματα ρυοδακιτικής λάβας με χαρακτηριστικές δομές ροής μέγιστου πάχους 140 m. Κατά τόπους παρατηρούνται ανδρσιτικά εγκλείσματα διαμέτρου έως και 1,5 m.

**N6 - Ανώτερη Κίσηρη:** Προκάλεσε την κατάπτωση του κεντρικού τμήματος του ηφαιστείου και την δημιουργία καλδέρας. Πρόκειται για μία φρεατοπλίνια έκρηξη ρυοδακιτικής κίσηρης με πιθανό εκρηκτικό πόρο κοντά στον Εμπορείο, όπου και παρατηρούνται τα μέγιστα πάχη του σχηματισμού (έως 70 m) και οι μέγιστες διαμέτροι των τεμαχών της κίσηρης. Σύμφωνα με την στρωματογραφική θέση η σχετική ηλικία της ενότητας αυτής υπολογίζεται περίπου στα 15 ka (*Vougioukalakis et al., 1998*); (*Vougioukalakis, 1998*) καθώς είναι νεότερη της Κατώτερης Κίσηρης και παλαιότερη της Κίσηρης του Γυαλιού.

**N5 - Μετακαλδερικοί Ρυολιθικοί – Δακιτικοί Θόλοι:** Η μετα - καλδερική δραστηριότητα εκκινεί με την εξώθηση 6 μεγάλων και 2 μικρότερων μετα - καλδερικών δακιτικών δόμων και ρευμάτων λάβας οι οποίοι καλύπτουν τα 2 / 3 του καλδερικού βυθίσματος και το νοτιοδυτικό πρηνές του ηφαιστείου. Πρόκειται για λάβες ρυοδακιτικής σύστασης και χαρακτηρίζονται από την παρουσία ανδρσιτικών εγκλεισμάτων σε ποσοστό έως και 15 % το οποίο αυξάνει αντίστροφα με την ηλικία των δόμων.

**N4 - Ανώτερη Κίσηρη Γυαλιού:** 3 μικρής έκτασης εμφανίσεις, με πάχη που δεν ξεπερνούν τα 2 m. Είναι αποθέσεις αφυρικής δακιτικής κίσηρης πτώσης με γωνιώδη λιθάρια και θραύσματα οψιδιανού. Χαρακτηριστική επίσης είναι η παρουσία δύο χρωματικών αποχρώσεων κίσηρης (ανοικτή τεφρή 70 % και τεφρή 30 %) καθώς και θραυσμάτων οψιδιανού. Τα πάχη των εμφανίσεων δεν υπερβαίνουν τα 2 m.

**N3 - Προϊόντα Υδροθερμικών Εκρήξεων και Λιμναίες Ενδοκαλδερικές Αποθέσεις:** Δομείται από λεπτόκοκκα αργιλικά υλικά μέγιστου πάχους 60 m που έχουν καλύψει το εκτεθειμένο καλδερικό βύθισμα και σχηματίζουν το σύγχρονο καλδερικό πάτωμα (Λακκί). Προέρχονται από την αποσάθρωση των γειτονικών ηφαιστειακών προϊόντων, λασποροές και εκτίναξη λάσπης κατά των πολυάριθμων φρεατικών εκρήξεων από τους φρεατικούς κρατήρες Στέφανο, Μεγάλο Πολυβώτη, Μικρό Πολυβώτη, Αλέξανδρο και Αχελώνα.

**N2 - Κορήματα, Τεκτονικές Λατύπες και Λατυποπαγή:** Η ενότητα αυτή παρουσιάζεται κυρίως στα ανατολικά πρηνή της καλδέρας καθώς και στα ανατολικά και νότια πρηνή του ηφαιστείου. Αποτελείται από συσσωρεύσεις γωνιωδών τεμαχών λάβας και λεπτομερούς υλικού.

**N1 - Παράκτιες Αποθέσεις:** Αποτελείται από κροκάλες και άμμο. Το ηφαίστειο της Νισύρου περιβάλλεται από μία ομάδα μικρών νησιών όπως το Γυαλί, η Στρογγύλη, η Παχειά, Πυργούσα και η Κανδελιούσα. Η νήσος Γυαλί κείται περίπου 6 km βόρεια της Νισύρου (36° 39' Β πλάτος, 27° 07' Α μήκος) κατά βορειοανατολική - νοτιοδυτική διεύθυνση και έχει σχήμα τοξοειδές και επίμηκες. Χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη 2

ηφαιστειακών δόμων οι οποίοι συνδέονται με έναν ισθμό από παράκτιες αποθέσεις και σχηματίζουν προς τα νοτιοανατολικά ένα κόλπο, που πιθανότατα αντιπροσωπεύει το κατακρημνισθέν ηφαιστειακό κέντρο.

Προηγούμενες έρευνες έδειξαν πως τα ρήγματα της νήσου έχουν ακτινωτή διάταξη και υπερτερούν στην βορειοδυτική πλευρά όπου είναι συγκεντρωμένοι οι προαναφερθέντες ηφαιστειακοί δόμοι (*Papanikolaou et al., 1988*); (*Stiros et al., 2005*). Σύμφωνα με τον Vougioukalakis (*Vougioukalakis, 1993*), αναγνωρίστηκαν 3 κύριες κατευθύνσεις ρηγμάτων (BA – NΔ, ΒΔ – ΝΑ και Α – Δ) οι οποίες σχετίζονται με λιγότερο βασικές τάσεις (s3) που κλίνουν από Β - Ν σε ΒΔ – ΝΑ. Ταυτόχρονα ο Stiros (*Stiros et al., 2005*) προσέθεσε πως οι πλειοψηφία των ρηγμάτων έχει ένα μικρό μήκος και μία “σχιζοειδούς” είδους γεωμετρία, τυπική μάγματος ή ανοδικών δυναμικών άλατος, καθώς και ποικίλα άλματα ρηγμάτων τα οποία είναι αρκετά μεγάλα ώστε να ανακλάσουν τις τεκτονικές ενέργειες. Επιπροσθέτως, πρότεινε την εξήγηση της ακτινωτής διάταξης αν η ρηγμάτωση είναι δευτερογενές αποτέλεσμα των ηφαιστειακών δόμων. Ομοίως, τα υπερυψωμένα παράκτια θαλάσσια απολιθώματα στην βορειοδυτική πλευρά της νήσου έδειξαν ότι η μεγάλη ανύψωση μπορεί να εξηγηθεί μόνο με όρους διαφορικών πλακών που συνδέονται με τις κινήσεις των ρηγμάτων.

Από τις μελέτες των Nomikou (*Nomikou, 2004*) και Voletik et al (*Volentik et al., 2005a*); (*Volentik et al., 2005b*); (*Volentik et al., 2005c*) σε γεωλογικούς χάρτες, αποδεικνύεται η παρουσία πολλών κανονικών ρηγμάτων να κόβουν το δάπεδο της καλδέρας με ΒΑ - ΝΔ διεύθυνση. 1 κύριο ρήγμα διευθύνσεως ΒΒΔ – ΝΝΑ, γνωστό ως το ρήγμα του Μανδρακίου, εκτείνεται προς τα νότια στην καλδέρα με έκταση που φτάνει έως το βόρειο χείλος της καλδέρας. Σύμφωνα με τους Caliro et al. (*Caliro et al., 2004*) τεκμηριώνεται η παρουσία βορειοανατολικής διευθύνσεως κανονικών ρηγμάτων και φλεβών. Παράλληλα, παράκτιες μελέτες που έλαβαν χώρα στην νήσο (*Nomikou et al., 1999*); (*Piper et al., 2003*); (*Pe-Piper et al., 2005*) έδειξαν σημαντικά υποθαλάσσια ρήγματα στην περιοχή, με πιο χαρακτηριστικό αυτό της βόρειας προέκτασης του ενεργού ρήγματος του Μανδρακίου, του οποίου το αποτύπωμα υπολογίστηκε από υποθαλάσσια προφίλ να έχει έκταση 100 m και μήκος περίπου 5 km. Η πλειοψηφία των υπολοίπων ρηγμάτων που έχουν αναγνωριστεί στις λεκάνες της Νισύρου έχουν διεύθυνση βορειοανατολικά – νοτιοδυτικά και ανατολικά – δυτικά και συνορεύουν με κάποιες τάφρους εγκατακρημνίσεως.

### 1.1.2. Ηφαιστειακή Εξέλιξη

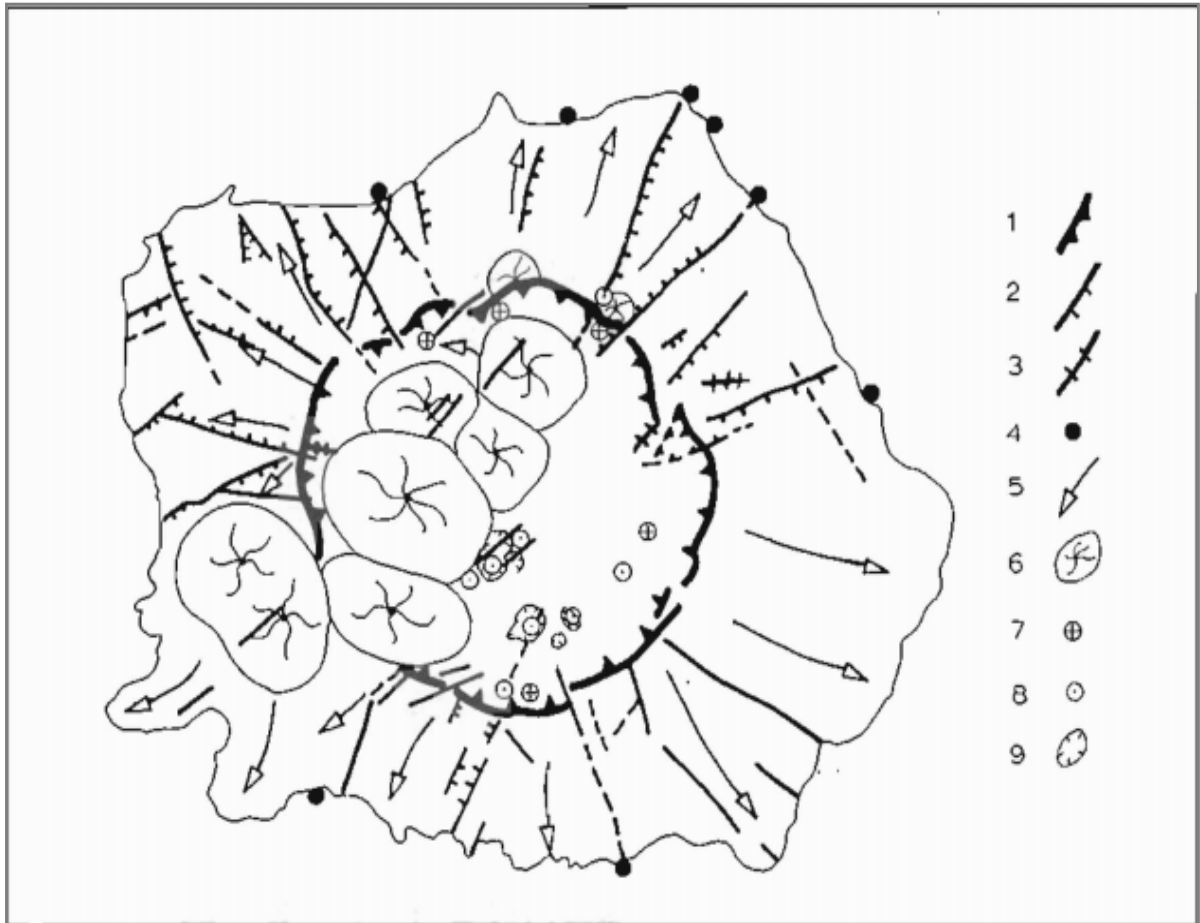
Με βάση τα προαναφερθέντα στοιχεία, η ηφαιστειακή δραστηριότητα στη νήσο Νίσυρο μπορεί να χωριστεί σε 2 ηφαιστειακούς κύκλους (*Εικόνα 1.5.*):

Στον 1<sup>ο</sup> κύκλο συγκαταλέγεται η δημιουργία του ηφαιστειακού οικοδομήματος, η οποία συνίσταται από τις εξής φάσεις:

- α) εκχυτική ή υδρομαγματική εκρηκτική δραστηριότητα που τροφοδοτείται από βασικά ανδεσιτικά και ανδεσιτικά μάγματα. Αποθέτει ρεύματα λάβας και στρώματα σκωριών πτώσης.
- β) εξωθητική – εκχυτική δραστηριότητα που τροφοδοτείται από δακιτικά – ρυοδακιτικά μάγματα. Οικοδομεί θόλους και παχιά ρεύματα λάβας καθώς και συνδεδεμένα με αυτά πυροκλαστικά (θερμές στοιβάδες).
- γ) στάση της ηφαιστειακής δραστηριότητας με διάβρωση και επαναπόθεση των πυροκλαστικών και δημιουργία παλαιοεδαφών ικανοποιητικού πάχους.

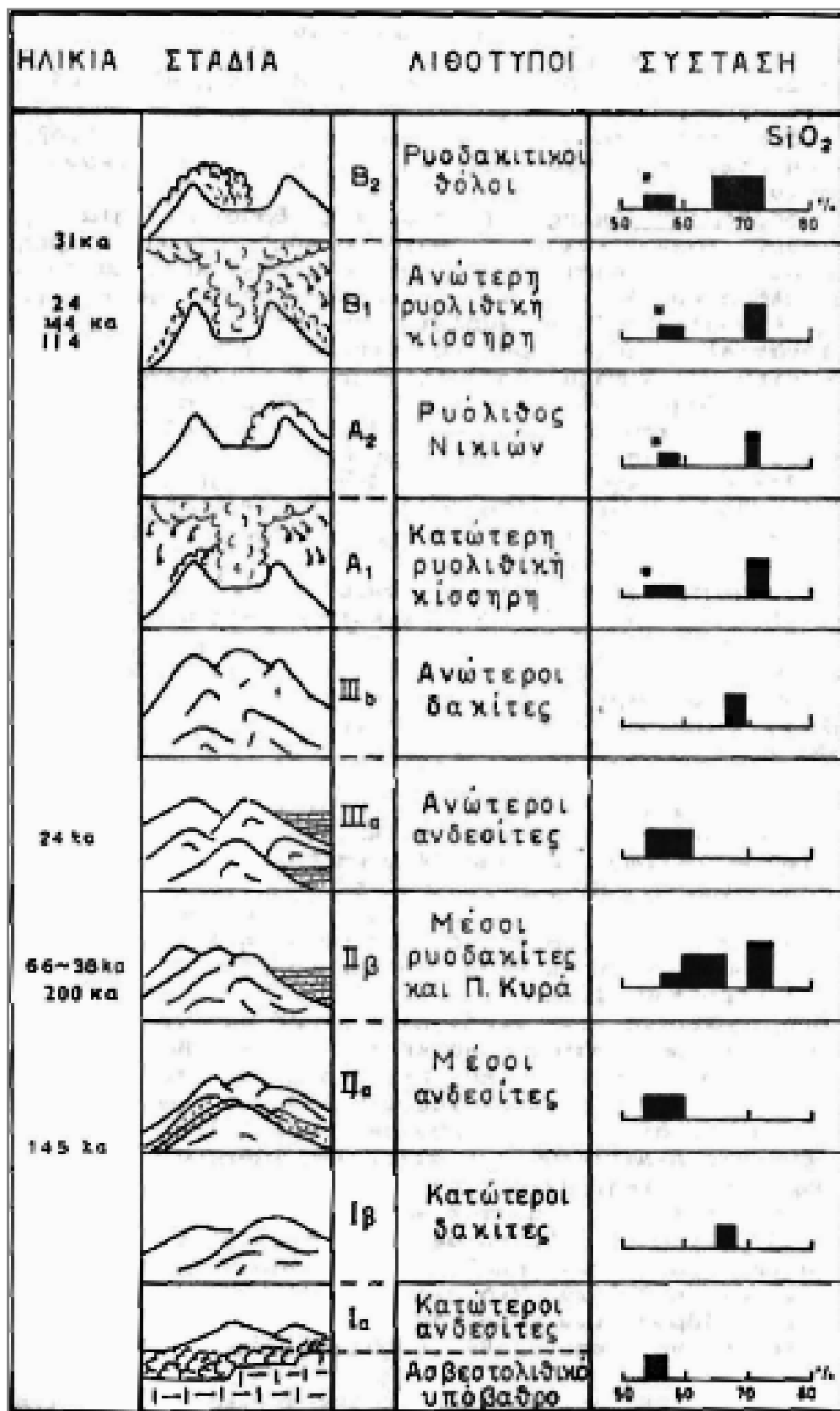
Ο 2<sup>ος</sup> κύκλος χαρακτηρίζεται ως κύκλος καταστροφής του προηγούμενου ηφαιστειακού οικοδομήματος, με έντονα εκρηκτική δραστηριότητα και πρόκληση καλδερικών βυθισμάτων που συνίσταται από τις εξής φάσεις:

- α) φρεατοπλινιακές εκρήξεις μικρής έντασης και μεγέθους (*Limburg et al., 1991*) που με μηχανισμούς πτώσης, ροής και μεγακυματισμού, αποθέτουν ρυολιθική κίσηρη. Η κένωση του μαγματικού θαλάμου προκαλεί κατάρρευση των υπερκείμενων σχηματισμών και την δημιουργία καλδερικού βυθίσματος.
- β) εξωθητική – εκχυτική δραστηριότητα που οικοδομεί ρυολιθικούς – δακιτικούς θόλους και μεγάλου πάχους ροές λάβας.



**Εικόνα 1.5.:** Κύρια ηφαιστειοτεκτονικά δομικά στοιχεία της Νισύρου: 1. Όριο καλδερικού βυθίσματος, 2. Ρήγματα, 3. Φλέβες τροφοδοσίας, 4. Θερμές πηγές, 5. Διευθύνσεις ρευμάτων λάβας, 6. Θόλοι, 7. Λαιμοί τροφοδοσίας, 8. Ατμίδες, 9. Κρατήρες φρεατικών εκρήξεων

(Chiotis et al., 1991)



**Εικόνα 1.6.:** Σχηματική αναπαράσταση της ηφαιστειακής εξέλιξης της Νισύρου με καταγραφή της σύστασης του βασικού μάγματος

(Chiotis et al., 1991)

Η εξέλιξη του ηφαιστείου μπορεί συνοπτικά να περιγραφεί ως εξής (*Εικόνα 1.6.*):

#### Κύκλος κατασκευής του ηφαιστειακού οικοδομήματος:

Φάση I: Στο ανώτερο Πλειστόκαινο εκδηλώνεται η ηφαιστειακή δραστηριότητα στην περιοχή της Νισύρου. Τα πρώτα ηφαιστειακά προϊόντα, τα οποία χαρακτηρίζονται από υποθαλάσσιες λάβες και πυροκλαστικά, αποτίθενται πάνω σε ασβεστόλιθους του Μάλμιου (κάλυμμα Λυκίας), οι οποίοι καλύπτονται από θάλασσα μικρού βάθους. Η θερμική αναθόλωση της περιοχής, η συσσώρευση των ηφαιστιτών και πιθανές τεκτονικές – ευστατικές κινήσεις αναδύουν την περιοχή εκδήλωσης της ηφαιστειακής δραστηριότητας, η οποία συνεχίζεται αργότερα ως εκχυτική (κατώτερα ανδεσιτικά ρεύματα λάβας) και ως εκρηκτική (κατώτερα βασικά πυροκλαστικά). Οι μηχανισμοί απόθεσης των κατώτερων πυροκλαστικών υποδηλώνουν την ύπαρξη ρηχής θάλασσας ή λίμνης. Η φάση αυτή ολοκληρώνεται με την εξώθηση των κατώτερων δακιτικών λαβών στο βορειοανατολικό τμήμα του ηφαιστείου. Έπειτα, ακολουθεί στάση της ηφαιστειακής δραστηριότητας, κατά τη διάρκεια της οποίας η διάβρωση τροφοδοτεί την απόθεση του κύριου μέρους του κροκαλοπαγούς του Κάστρου, 145 ka περίπου.

Φάση II: Κυρίως εκχυτική και ελαφρά εκρηκτική δραστηριότητα αποθέτει τα μεσαία ανδεσιτικά ρεύματα λάβας και τα μεσαία πυροκλαστικά από διάφορα ηφαιστειακά κέντρα (Άγιος Βασίλειος, Βουνάρι κ.α.). Στις νότιες περιοχές εκδηλώνεται εξωθητική – εκχυτική δραστηριότητα που αποθέτει τις ρυοδακιτικές λάβες του Αυλακίου (200 ή 66 ka) ενώ στα ανατολικά - νοτιοανατολικά εκχύνονται δακιτικές λάβες (38 ka). Έπεται μία έντονα εκρηκτική, μαγματική – φρεατομαγματική δραστηριότητα, με πόρο εξόδου κοντά στα ανατολικά πρηνή, που αποθέτει την πυροκλαστική σειρά της Παναγιάς Κυράς. Η ολοκλήρωση της φάσης αυτής έρχεται με την έκχυση στα βορειοανατολικά πρηνή ρυοδακιτικών λαβών με μεγάλο ποσοστό εγκλεισμάτων. Μια στάση στην ηφαιστειακή δραστηριότητα επιτρέπει την διάβρωση των πυροκλαστικών από τα πρηνή του ηφαιστείου και επαναποθέτει απλοποιημένες ρυοδακιτικές λάβες στα νότια πρηνή του ηφαιστείου.

Φάση III: Αρχίζει με την απόθεση των ανώτερων ανδεσιτικών λαβών και πυροκλαστικών. Από τα κέντρα που βρίσκονται στο νοτιοδυτικό και βορειοανατολικό τμήμα του νησιού αποτίθενται αρχικά με εκχυτική – ελαφρά εκρηκτική δραστηριότητα, ρεύματα λάβας και στρώματα πυροκλαστικών (24 ka). Στον νοτιοανατολικό τομέα, το άνοιγμα ενός πόρου εξόδου του ανδεσιτικού μάγματος μέσα σε μια μικρή λίμνη έχει σαν αποτέλεσμα τη απόθεση της ανώτερης μεγάλου πάχους σειράς υδροκλαστικών τόφφων. Ακολουθεί η εξώθηση των δακιτικών λαβών στο βόρειο τμήμα (θόλοι Εμπορειού) και η τροφοδότηση από μερική κατάρρευσή τους, ζεστών στοιβάδων που αποθέτουν τις λατύπες κατάρρευσης θόλων. Ένα μεγάλο διάστημα στάσης της ηφαιστειακής δραστηριότητας προκαλεί διάβρωση κυρίως των πυροκλαστικών σχηματισμών καθώς και εναπόθεσή τους.

## Κύκλος έντονα εκρηκτικής δραστηριότητας και καλδερικά βυθίσματα:

**Φάση I:** Εκδηλώνεται έντονα εκρηκτική φρεατοπλινακή δραστηριότητα από έναν πόρο εξόδου κοντά στην περιοχή που βρίσκεται το νότιο χείλος του σημερινού καλδερικού βυθίσματος. Εδώ, δημιουργείται μια πυροκλαστική στήλη ύψους 13 – 15 km, η οποία εκτινάσσει 2 – 3 km<sup>3</sup> μάγματος που αποτίθενται στην κατώτερη ρυολιθική κίσσηρης με μηχανισμούς πτώσης, ροής και μεγακυματισμού (*Limburg et al., 1991*); (*Limburg et al., 1986*). Μέσω των κλίσεων της βάσης του ρυολίθου των Νικιών, που σε ορισμένα σημεία βυθίζεται ελαφρά προς τα βορειοδυτικά, συμπεραίνεται η δημιουργία καλδερικού βυθίσματος ενώ ταυτόχρονα, συμπεράσματα για την ύπαρξη της καλδέρας προκύπτουν από το μέγεθος της έκρηξης και από τον όγκο του σημερινού καλδερικού βυθίσματος. Ο όγκος αυτός υπολογίζεται σε 6 – 7 km<sup>3</sup> (*Vougioukalakis, 1984*); (*Limburg et al., 1991*); (*Limburg, 1986*). Ο όγκος του μάγματος που εκτίναξε η έκρηξη η οποία απέθεσε την ανώτερη κίσσηρης (2<sup>η</sup>) υπολογίζεται να είναι ίσος με αυτόν της 1<sup>ης</sup>. Μετά από αυτή την φρεατομαγματική έκρηξη ακολουθεί ένα μικρό διάστημα παύσης της ηφαιστειακής δραστηριότητας που επιτρέπει την γοργή διάβρωση μέρους της κατώτερης κίσσηρης και την επαναπόθεσή της. Έπειτα, εκδηλώνεται εξωθητική και εκχυτική δραστηριότητα στα ανατολικά πρηνή του καλδερικού βυθίσματος και αποθέτει τους ρυολίθους των Νικιών.

**Φάση II:** Εκδηλώνεται μια νέα, έντονα εκρηκτική φρεατοπλινακή δραστηριότητα από ένα πόρο εξόδου κοντά στο νότιο χείλος του σημερινού καλδερικού βυθίσματος. Εναποτίθεται τότε ανώτερη κίσσηρης (114 ka; > 44 ka; 24 ka) με ύψος εκρηκτικής στήλης και όγκο εκτινασσόμενου μάγματος ίσα με αυτά της κατώτερης κίσσηρης (*Limburg et al., 1991*); (*Limburg, 1986*). Με αυτό τον τρόπο διαμορφώνεται το καλδερικό βύθισμα στην σημερινή του μορφή. Μετά από αυτή την διαδικασία έπεται μια μικρή στάση στην ηφαιστειακή δραστηριότητα που επιτρέπει την εναπόθεση της ανώτερης κίσσηρης σε ορισμένα σημεία. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα στην Νίσυρο κλείνει με την εξώθηση των ρυολιθικών – δακτικίων θόλων που πληρούν το δυτικό ήμισυ του καλδερικού βυθίσματος και μέρος των νοτιοδυτικών πρηνών. Πριν από την εξώθηση τους όμως, αποτίθεται η ανώτερη κίσσηρης του Γυαλιού (31 ka).

Μετά την εξώθηση των θόλων δεν εκδηλώθηκε ηφαιστειακή δραστηριότητα στην νήσο. Όλες οι ιστορικά καταγεγραμμένες εκρήξεις είναι φρεατικές (διακρίνονται τουλάχιστον 12 τέτοιου είδους εκρήξεων κρατήρες) και προκλήθηκαν από την εκτίναξη των αργιλοποιημένων ενδοκαλδερικών αποθέσεων από το υπέρθερμο ( $t > 360^{\circ} \text{C}$ ) γεωθερμικό ρευστό. Ιστορικές φρεατικές εκρήξεις έχουν καταγραφεί από το 1422 έως το 1888 (*Lacroix, 1853*); (*Gorceix, 1874*); [(*Gorceix, 1873*); [(*Georgalas, 1962*); (*Principe, 1989*).

Με βάση λοιπόν τις υπάρχουσες ραδιοχρονολογήσεις και λαμβάνοντας υπόψη μια σειρά μορφολογικών παρατηρήσεων (βαθμός διάβρωσης, πάχη παλαιοεδαφών κ.α.) αλλά και πετρολογικών παραμέτρων (αναγκαίος χρόνος για την διαφοροποίηση του μάγματος) υπολογίζεται ότι η απόθεση των προϊόντων κάθε φάσης διήρκεσε περίπου ίσο χρονικό διάστημα για όλες τις φάσεις, διάστημα που εκτιμάται στα 25 ka (min) και 50 ka (max).

Από το παραπάνω μοντέλο εξέλιξης μπορούν να εξαχθούν ορισμένα συμπεράσματα, που απαιτούν όμως συστηματικότερη πετρολογική μελέτη για την πλήρη επιβεβαίωσή τους. Αυτά είναι:

- α) η αλληλοδιαδοχή ανδεσιτικών – δακιτικών προϊόντων και στις 3 φάσεις του 1<sup>ου</sup> κύκλου, που μπορεί να συσχετιστεί με το πετρολογικό μοντέλο των Wyers and Barton (*Wyers et al., 1989*), το οποίο υποθέτει την ύπαρξη δύο (2) μαγματικών θαλάμων ανδεσιτών και δακιτών, σε βάθη 13 και 27 km αντίστοιχα.
- β) το πέρασμα από τον 1<sup>ο</sup> στον 2<sup>ο</sup> κύκλο οφείλεται στην αλλαγή του συστήματος αποθήκευσης του μάγματος. Ο 2<sup>ος</sup> κύκλος τροφοδοτείται από μαγματικούς θαλάμους, βάθους μικρότερου των 6 km (*Vougioukalakis, 1984*); (*Francajanci et al., 1995*), όπου το ανδεσιτικό μάγμα έχει την δυνατότητα παραμονής και διαφοροποίησής του σε ρυολιθικό. Η ύπαρξη μεγάλου ποσοστού ανδεσιτικών εγκλεισμάτων και η θεώρηση ως του πιθανότερου αιτίου πρόκλησης των ηφαιστειακών εκρήξεων και της διείδυσης του μάγματος στους αβαθείς μαγματικούς θαλάμους (*Francajanci et al., 1995*) προϋποθέτει την συνέχιση της ύπαρξης των βαθύτερων μαγματικών θαλάμων καθώς και την συνέχιση της τροφοδότησής τους με πρωτογενή μαγματικά ρευστά.
- γ) τα αίτια των αλλαγών στο σύστημα αποθήκευσης του μάγματος θα πρέπει να αναζητηθούν σε ένα ισχυρότερο εφελκυστικό πεδίο κατά τον 2<sup>ο</sup> κύκλο, γεγονός που επιτρέπει την δημιουργία αβαθών μαγματικών θαλάμων.
- δ) η χημική σύσταση και οι μηχανισμοί απόθεσης των προϊόντων της πυροκλαστικής σειράς της Παναγιάς Κυράς δεν συμπίπτουν με τις θεωρήσεις του παραπάνω μοντέλου. Όμως, πρόκειται για έντονα εκρηκτική δραστηριότητα, τροφοδοτούμενη από αρχικά δακιτικά και αργότερα ανδεσιτικά μάγματα, τα οποία αποθηκεύονται μέσα σε ασβεστολιθικούς σχηματισμούς. Ταυτόχρονα, αυτή η ηφαιστειακή δράση μπορεί να θεωρηθεί σαν η 1<sup>η</sup> προσπάθεια εγκατάστασης αβαθών μαγματικών θαλάμων.



### 1.2.3. Γεωθερμική Έρευνα στην Νήσο

Στην νήσο Νίσυρο, γνωστή σήμερα ως το δεύτερο γεωθερμικό πεδίο υψηλής θερμοκρασίας στην Ελλάδα, διεξήχθησαν, την δεκαετία του '70, έρευνες από το ΙΓΜΕ για τον προσδιορισμό του πεδίου και συνάμα την εκμετάλλευση της ενέργειας. Οι γεωθερμικές έρευνες των θερμών πηγών έλαβαν χώρα στις βόρειες και νότιες ακτές του νησιού, οι οποίες απέδωσαν θερμό νερό 40 – 50° C, καθώς επίσης και στις φουμαρόλες που βρίσκονται μέσα και περιφερειακά των φρεατικών κρατήρων και των δόμων λάβας της καλδέρας. Για ακριβή αποτελέσματα έγινε ισοτοπική και χημική ανάλυση στα ρευστά και χρησιμοποιήθηκαν γεωθερμόμετρα χαλκηδόνιου και K / Mg. Νωρίτερα είχαν προηγηθεί από το ΙΓΜΕ μετρήσεις DC για ανθεκτικότητα και βαρύτητα. Αποτέλεσμα αυτών των ερευνών ήταν η διάνοιξη περίπου 9 αβαθών γεωτρήσεων μέτρησης της γεωθερμικής βαθμίδας. Οι παραπάνω ερευνητικές εργασίες, έδειξαν την ύπαρξη ενός γεωθερμικού ταμιευτήρα με μεγάλες θερμοκρασίες σε σχετικά μικρό βάθος, και κατά την περίοδο 1981 – 1982, πραγματοποιήθηκαν από τη ΔΕΗ 2 βαθιές γεωτρήσεις έρευνας - παραγωγής, μέσα στην καλδέρα της Νισύρου, στην περιοχή Λακκί.

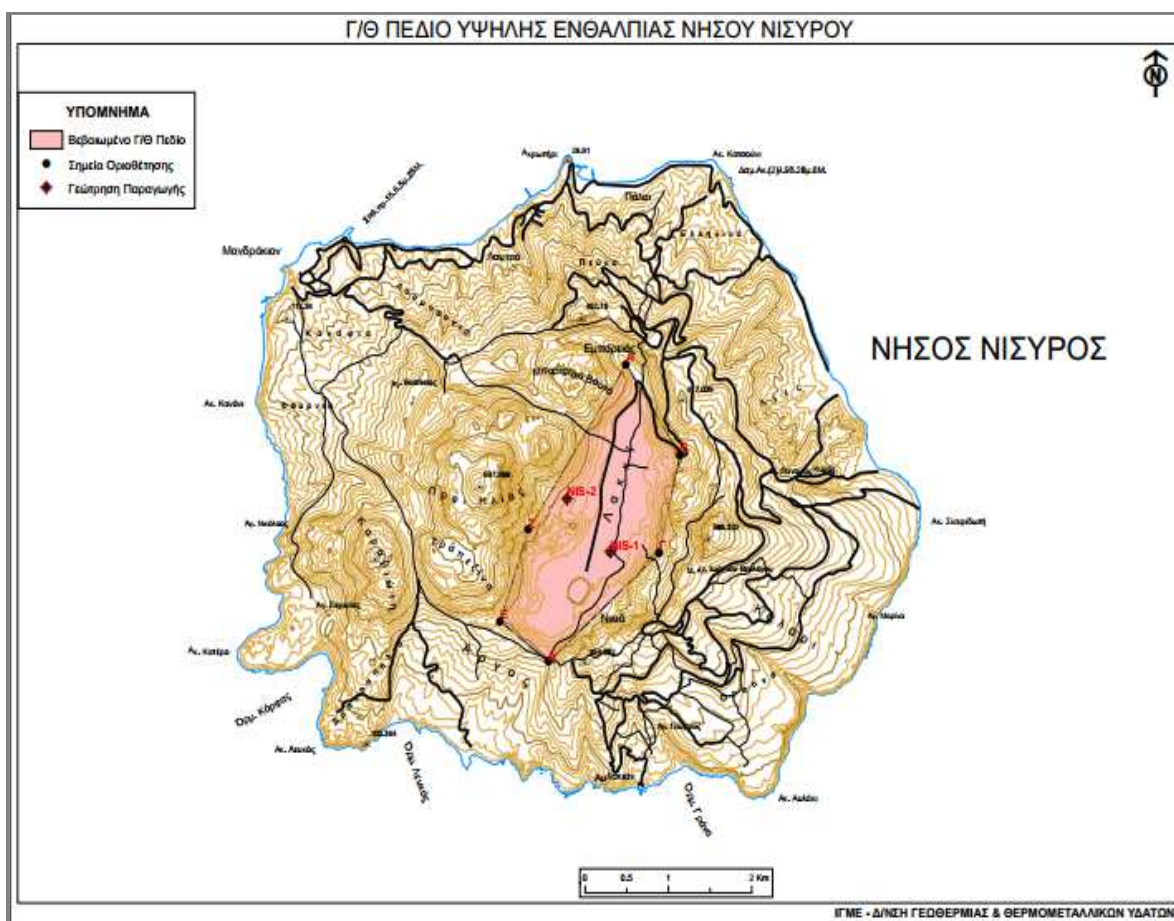
Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα των ερευνών προσδιόρισαν ένα πεδίο έκτασης 3,50 km<sup>2</sup> (Πίνακας 1.1), (Πίνακας 1.2.), (Εικόνα 1.7.) και 2 χαρακτηριστικούς τύπους ρευστών. Ο ένας, χαμηλών θερμοκρασιών (120 – 170° C), πιθανότατα τοποθετημένος κάτω από την επιφάνεια του νησιού και σε όλη την επιφάνειά του και ο άλλος βαθύτερος, με υψηλότερες θερμοκρασίες (275 – 350° C) να υπόκειται της καλδέρας. Το συνολικό βάθος του ταμιευτήρα κυμαίνονταν από 1400 έως 1900 m και η παροχή του ήταν 75 ton / h ρευστού λόγω της αναλογίας 27 : 73 της αέριας προς την υγρή φάση. Η πίεση, λόγω του μεγάλου βάθους, έφτανε μέχρι τις 12 atm ([www.igme.gr](http://www.igme.gr)) (Εικόνα 1.8.).

**Πίνακας 1.1.:** Συντεταγμένες των σημείων οριοθέτησης του γεωθερμικού πεδίου ([www.igme.gr](http://www.igme.gr))

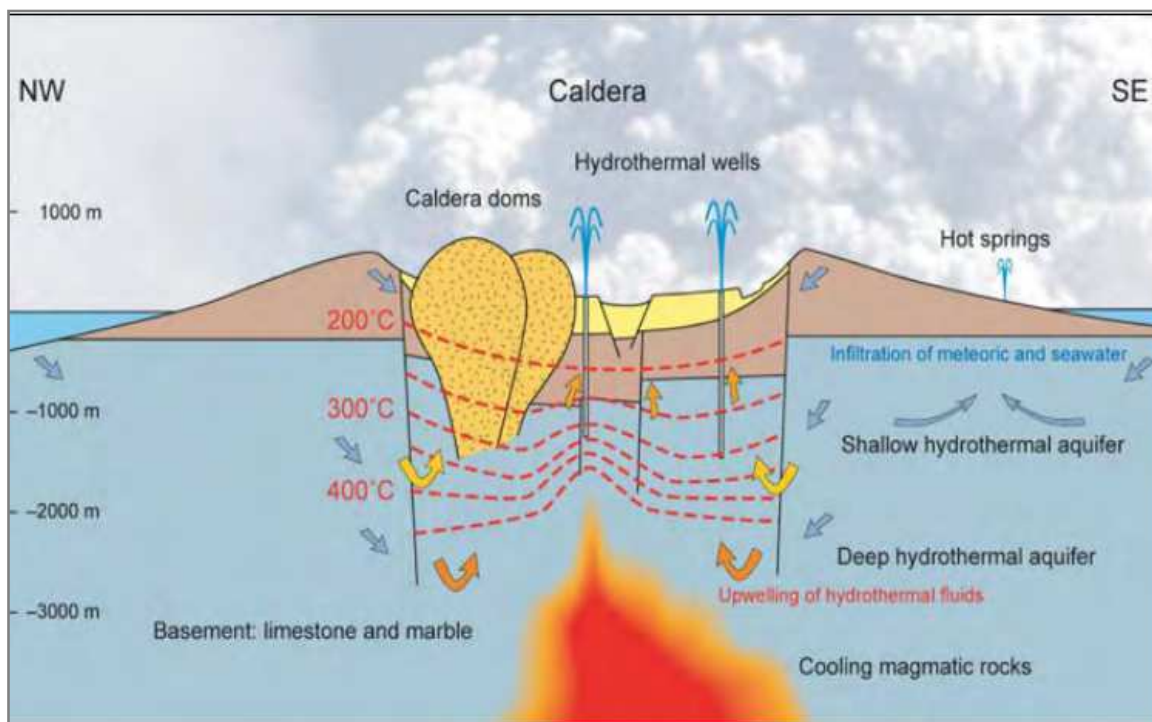
Κορυφή πολυγώνου / Συντεταγμένες	X	Y
A	783911,32	4054938,27
B	784562,64	4053937,18
Γ	784309,35	4052863,72
Δ	782982,60	4051669,65
E	782403,66	4052115,92
Z	782741,37	4053117,01

**Πίνακας 1.2.:** Συντεταγμένες των σημείων οριοθέτησης των εκλεσθεισών γεωτρήσεων  
([www.igme.gr](http://www.igme.gr))

Γεώτρηση	X	Y	Υψόμετρο (m)	Είδος Γεώτρησης
N1	783727,12	4052874,75	110	Παραγωγική
N2	783207	4053461,75	165	Παραγωγική



**Εικόνα 1.7.:** Χωροθέτηση του γεωθερμικού πεδίου της Νισύρου  
([www.igme.gr](http://www.igme.gr))



**Εικόνα 1.8.:** Σχηματική παράσταση του γεωθερμικού πεδίου του ηφαιστείου της Νισύρου ([www.igme.gr](http://www.igme.gr))

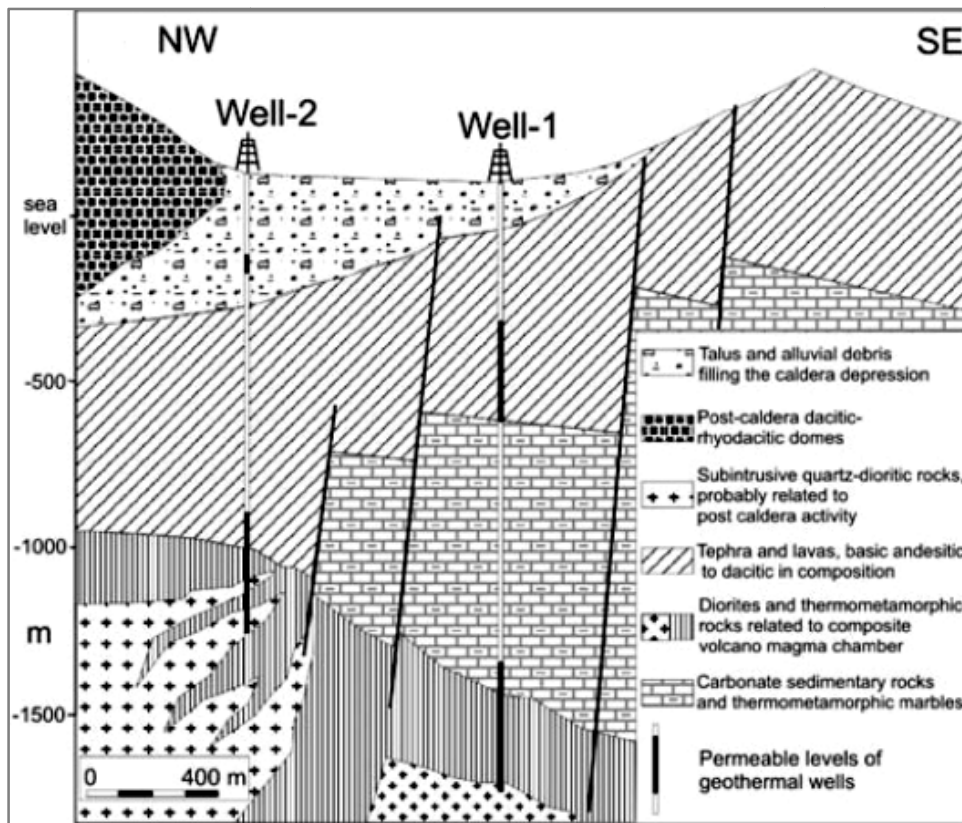
Από γεωχημικής πλευράς, οι έρευνες έδειξαν την επιρροή της περιοχής των υδροθερμικών κρατήρων της κοιλάδας Λακκί από την έντονη ηφαιστειακή δραστηριότητα των φουμαρόλων, των εδαφών και την διάχυτη αποβολή CO<sub>2</sub>. Στην πλειοψηφία τους οι φουμαρόλες έχουν θερμοκρασίες που τείνουν στο σημείο βρασμού του νερού σε συνθήκες αποφόρτισης (96 – 100° C σε υψόμετρα από 90 έως 130 m και πίεση ανάλογη του 1 bar). Το κύριο συστατικό της αποφόρτισης είναι το H<sub>2</sub>O και μετά ακολουθούν τα CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S; N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, Ar και He σαν δευτερεύοντα συστατικά. (Chiodini et al., 1993); (Brombach et al., 2003); (Brombach et al., 2001) (Πίνακας 1.2.) Ταυτόχρονα, η έλλειψη οξικών αερίων όπως SO<sub>2</sub>, HCl και HF είναι άμεσα συσχετιζόμενη με το σχετικά υψηλό ποσοστό της αναλογίας του CH<sub>4</sub> / CO, με αποτέλεσμα τα φουμαρολικά αέρια να παράγονται από το υδροθερμικό θερμό νερό και όχι από την αποφόρτιση του μάγματος.

**Πίνακας 1.2.:** Χημική σύσταση γεωθερμικών ρευστών από τις αναλύσεις του ΙΓΜΕ με αναφορά στις ελάχιστες και μέγιστες τιμές καθώς και στα εκατοστιαία ποσοστά κατ' όγκο σε ατμίδες – γεωτρήσεις και αέρια N2 αντίστοιχα

([www.igme.gr](http://www.igme.gr))

<b>ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ</b>					
	<b>ΑΤΜΙΔΩΝ</b>		<b>ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ</b>		<b>ΑΕΡΙΑ N<sub>2</sub></b>
	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>% Κ.Ο.</b>
H <sub>2</sub> O	946000	989000	991000	996000	
CO <sub>2</sub>	9250	49310	4314	9024	98
H <sub>2</sub> S	1500	2530	88	248	1.6
N <sub>2</sub>	38	1660	11	51	
O <sub>2</sub>	8.4	14.7	4.3	14.7	
CH <sub>4</sub>	26	1940	11.5	32	0.4
H <sub>2</sub>	57.5	472	6.3	93	
CO	0.01	0.07	0.025	0.097	

Όπως προαναφέρθηκε, η παρουσία της υδροθερμικής αλατότητας αποδείχθηκε σε μεγάλα βάθη από τις 2 γεωθερμικές γεωτρήσεις (N1 και N2) που διανοίχθηκαν (*Geotermica Italiana, 1983*); (*Geotermica Italiana, 1984*); (*Marini et al., 1993*). Σε κάθε γεώτρηση αναγνωρίστηκαν 2 χαρακτηριστικές διαπερατές ζώνες. (*Εικόνα 1.9.*) Η πιο ρηχή (400 – 700 m βάθος στην N1 και 250 – 350 m στην N2) που χαρακτηρίζεται από φυλλιτική – ζεολιθική υδροθερμική ορυκτολογική παραγένεση και παρουσιάζει θερμοκρασίες 120 – 180° C και η βαθύτερη και θερμότερη διαπερατή ζώνη (βάθος 1400 – 1816 m από την N1 και 1000 – 1350 m από την N2) που χαρακτηρίζεται από υψηλών θερμοκρασιών προπυλιτικά ορυκτά. Επίσης, στην βαθύτερη διαπερατή ζώνη της N2 μετρήθηκαν θερμοκρασίες υψηλότερες των 290° C ενώ στην βαθύτερη παραγωγική ζώνη της N1 της τάξεως των 330 – 340° C, όπου η αλατότητα των δειγμάτων είχε περιεκτικότητα 81,15 g / l σε Cl (*Chiodini et al., 1993*).

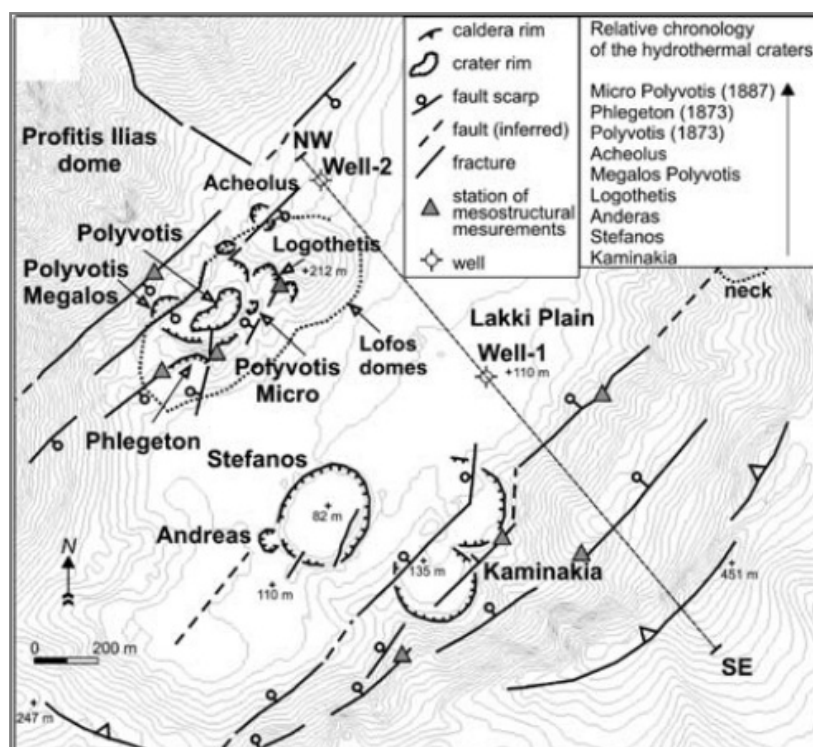


**Εικόνα 1.9.:** ΒΔ – ΝΑ τομή της κοιλάδας Λακκί που παρουσιάζει την δομή των γεωτρήσεων (Caliro *et al.*, 2004)

Το εξαμιζόμενο ρευστό διαχωρίστηκε λόγω του βρασμού που προκλήθηκε από τον βαθύτερο υδροφόρο ορίζοντα (υψηλές θερμοκρασίες), ο οποίος επαναφόρτιζε τα μικρού βάθους ρεζερβουάρ χαμηλότερων θερμοκρασιών (πηγή τροφοδοσίας των περισσότερων φουμαρολικών αερίων). Σε συνέχεια με αυτό το μοντέλο, οι αέριοι γεωδείκτες  $H_2 - H_2O - CO_2 - CH_4 - CO$  εφαρμόστηκαν στις φουμαρόλες τις Νίσυρου δίνοντας μία ισορροπία θερμοκρασιών της τάξεως των 180 με 250° C (Chiodini *et al.*, 1993); (Brombach *et al.*, 2003); (Brombach *et al.*, 2001). Οι τιμές αυτές είναι χαμηλότερες εμφανώς από αυτές που μετρήθηκαν στα βαθύτερα παραγωγικά επίπεδα των Ν1 και Ν2. Ο δείκτης των υψηλών θερμοκρασιών που χαρακτήριζε την βαθύτερη ζώνη του υδροθερμικού συστήματος, δόθηκε ως γεωθερμόμετρο που βασίστηκε στην αργή κινητική ισοτοπική ανταλλαγή του άνθρακα (C) μεταξύ των  $CO_2$  και  $CH_4$ . Ανεξάρτητα της τοποθεσίας τους, οι φουμαρόλες στην Νίσυρο έδωσαν  $^{13}CCO_2 - CH_4$ , θερμοκρασίας 340° C  $\pm$  20° C (Marini *et al.*, 2005).

Επιπροσθέτως, τα ισοτοπικά αποτελέσματα των ηφαιστειακών αερίων έδειξαν έντονη συμμετοχή των μαγματικών συστατικών στο συγκεκριμένο υδροθερμικό σύστημα. Σύμφωνα με τους Brombach et al (*Brombach et al., 2003*); (*Brombach et al., 2001*), αποδείχθηκε πως αυτά τα ρευστά είναι ένα μείγμα μαγματικών συστατικών, για παράδειγμα 'ανδσειτικού νερού', και θαλασσινού νερού, στην βάση των συστατικών του δευτέρου και του  $^{18}\text{O}$  από ατμό που αποφορτίζεται από τις φουμαρόλες και το νερό υγρής φάσης της  $\text{N}_2$ . Μαζί με την μαγματική προέλευση, τα φουμαρολικά αέρια είναι σχετικώς εμπλουτισμένα σε  $^3\text{He}$  ( $R / R_a$  της τάξεως του 6) (*Marini et al., 2005*). Τα ισότοπα C από το  $\text{CO}_2$  από τις φουμαρόλες ( $^{13}\text{C} - \text{CO}_2$  της τάξεως του - 0,4 σε - 4,1) υποδεικνύουν επίσης μια μερική μαγματική προέλευση (*Brombach et al., 2003*); (*Brombach et al., 2001*).

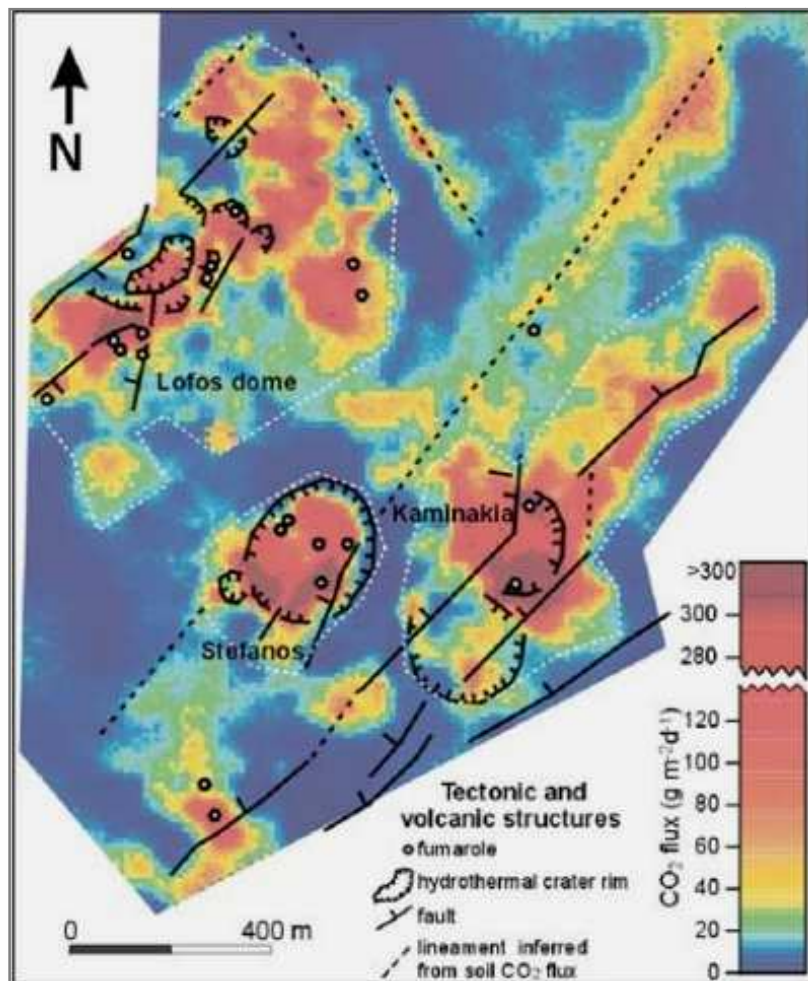
Τα όξινα συμπυκνώματα που σχηματίστηκαν από την αποβολή της φάσης εξάτμισης του υδροθερμικού συστήματος, δημιούργησαν μεγάλες ζώνες εξαλλοιωμένων εδαφών που συγκεντρώνονταν σε περιοχές περιφερειακά των κρατήρων που προκάλεσαν της υδροθερμικές εκρήξεις, μέσα στους κρατήρες και κατά μήκος των ρηγμάτων. (*Εικόνα 1.10.*) Αυτές οι ζώνες χαρακτηρίζονται από έντονη αποβολή  $\text{CO}_2$  και από ύπαρξη θερμών εδαφών λόγω πύκνωσης των υδροθερμικών ατμών. Για να ποσοτικοποιηθεί αυτή η διαδικασία, έγιναν μετρήσεις του εξαγόμενου  $\text{CO}_2$  με την χρήση της μεθόδου του θαλάμου συσσώρευσης (*Chiodini et al., 2002*); (*Chiodini et al., 1993*); (*Vanderkluyesen et al., 2005a*); (*Gerlach et al., 2001*); (*Salazar et al., 2001.*).



**Εικόνα 1.10.:** Τεκτονικός χάρτης της κοιλάδας Λακκί, με ενδείξεις σχετικής χρονολόγησης των υδροθερμικών κρατήρων

(*Caliro et al., 2004*)

Ύστερα από επιτόπιες μετρήσεις στην κοιλάδα Λακκί, η κατανομή ροής του CO<sub>2</sub> στο έδαφος συμπεραίνεται πως είναι αποτέλεσμα επικάλυψης τόσο της βιολογικής δραστηριότητας του εδάφους, όσο και της υδροθερμικής. Στον χάρτη που παρατίθεται (Εικόνα 1.11.), (Πίνακας 1.3.), με τα χρώματα πράσινο, κίτρινο και κόκκινο, χαρακτηρίζονται οι περιοχές των οποίων οι τιμές είναι τριπλάσιες της ροής του υπόβαθρου σε σύγκριση με το πραγματικό μοντέλο της κοιλάδας. Σύγκριση της κατανομής της ροής του CO<sub>2</sub> μέσω τεκτονικών και ηφαιστειακών χαρτών, καταλήγει σε μοντέλο τεκτονικού ελέγχου της διαδικασίας της διαφυγής. Συγκεκριμένα, υδροθερμικά εξαγόμενο CO<sub>2</sub> απελευθερώνεται από τους υδροθερμικούς κρατήρες, τα ρήγματα και την τεκτονική ανωμαλία του κεντρικού τμήματος της κοιλάδας Λακκί (Caliro *et al.*, 2004).



**Εικόνα 1.11.:** Χάρτης κατανομής της ροής του CO<sub>2</sub> στο Λακκί (Caliro *et al.*, 2004)

**Πίνακας 1.3.:** Ολική διαφυγή του CO<sub>2</sub> και θερμική ενέργεια από τις δομές διαφυγής αερίων στο Λακκί. (Οι τιμές με \* δείχνουν την μέση τιμή για όλες τις φουμαρόλες στο Λακκί)

(Caliro et al., 2004)

	Λόφος	Στέφανος	Καμινάκια	Άλλες περιοχές	Συνολική περιοχή
<b>Περιοχή</b>	0,4	0,08	0,28	1,34	2,1
<b>Ολικό CO<sub>2</sub></b>	26.4	11.8	28.2	18.2	84.6
<b>Υδροθερμικό CO<sub>2</sub> (t/d)</b>	23.2	11.2	25.9	7.5	67.8
<b>CO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>O (φουμαρόλες)</b>	29,4	36	6,1	23,8*	23,8
<b>Συμπυκνωμένος ατμός (t/d)</b>	681	403	158	178	1420
<b>Θερμική διαφυγή (MW)</b>	20,4	12,1	4,7	5,3	42,5

Το 2012, μετρήθηκαν συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>S στην καλδέρα του ηφαιστείου. Η δειγματοληψία έγινε σε 25 σημεία και η ώρα έκθεσης του εξοπλισμού για κάθε μέτρηση ήταν ανάλογη της αποστάσεως του σημείου από την φουμαρόλα. Χαρακτηριστικά, στην περιοχή των κρατήρων η δειγματοληψία διήρκησε λίγες ώρες ενώ στην περιοχή περιφερειακά της καλδέρας 5 μέρες. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως οι τιμές ποικίλουν από <0,4 έως και 75000 μg / m<sup>3</sup>. Συγκεκριμένα, οι υψηλότερες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις (>1000 μg / m<sup>3</sup>) μετρήθηκαν σε σημεία που απείχαν τουλάχιστον 10 m από τις ενεργότερες φουμαρόλες μέσα στους νεότερους κρατήρες Στέφανος, Μικρός Πολυβώτης και Μεγάλος Πολυβώτης. Αυτό πιθανότατα συμβαίνει γιατί αυτοί οι κρατήρες είναι άμεσα συνδεδεμένοι στο βαθύ γεωθερμικό σύστημα ενώ τα φουμαρολικά αέρια των παλιότερων κρατήρων υπόκεινται στους πυκνούς υποεπιφανειακούς ατμούς, που εξουδετερώνουν υδατοδιαλυτά αέρια όπως το H<sub>2</sub>S (Brombach et al., 2003); (Brombach et al., 2001). Τα στοιχεία αυτά προέρχονται από τις πολύ χαμηλές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στον κρατήρα Καμινάκια (300 μg / m<sup>3</sup>). Οι παθητικοί δειγματολήπτες που τοποθετήθηκαν στα 100 m από τις πιο ενεργές φουμαρόλες έδειξαν τιμές από 100 έως 1000 μg / m<sup>3</sup> ενώ οι συγκεντρώσεις είχαν πτώση περίπου 1 μg / m<sup>3</sup> κατά μήκος της καλδέρας και σε αποστάσεις 500 m (D'Alessandro et al., 2010).



## 1.2. Γεωχημεία εδαφών

Με τον όρο βιόσφαιρα αναφερόμαστε στο φυσικό περιβάλλον των ζωντανών οργανισμών και στην σύνθετη επιδερμίδα της Γης. Αυτή περιλαμβάνει το επιφανειακό μέρος της λιθόσφαιρας, το κατώτερο μέρος της ατμόσφαιρας και την υδρόσφαιρα. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της καθορίζονται από τις προαναφερθείσες «σφαίρες» οι οποίες δημιουργούν συνεχώς περιβάλλοντα για την ύπαρξη ζωντανής ύλης σε ένα δοσμένο οικοσύστημα. Το οικοσύστημα έχει δομικό ρόλο στο περιβαλλοντικό σύστημα καθώς περιλαμβάνει μια κοινωνία ζωντανών οργανισμών σε μια περιοχή και διατηρεί έναν ισορροπημένο κύκλο στοιχείων και ροής ενέργειας. Αυτό είναι μια ομοιοστατική αλληλεπίδραση μεταξύ του αβιοτικού περιβάλλοντος και του βιοτικού (*Pidwirny, M., 2006*).

Τα περισσότερα ανόργανα θρεπτικά συστατικά για τη ζωή πάνω στη γη παρέχονται κυρίως από το έδαφος που επικαλύπτει την επιφανειακή λιθόσφαιρα. Η ατμόσφαιρα είναι μια πηγή μόνο μερικών από των απαραίτητων θρεπτικών συστατικών ( $N_2$ ,  $O_2$ , και  $CO_2$ ), και η υδρόσφαιρα είναι η κύρια πηγή του νερού - βασικό συστατικό της ζωής. Το μεγαλύτερο μέρος της μάζας έμβιας ύλης (πάνω από 90%) αποτελείται κυρίως από οργανικές ενώσεις και το νερό, ενώ οργανοκρυσταλλικές ενώσεις και μεταλλικές ενώσεις αποτελούν ένα σχετικά μικρό τμήμα της. Τα χημικά στοιχεία C, O, H και N όπως K, P, Ca, Mg, S, Na και Cl παίζουν τον πιο σημαντικό ρόλο καθώς είναι παρόντα σε ζωντανούς οργανισμούς. Αυτά είναι ευκίνητα στη βιόσφαιρα και αρκετά συχνά σχηματίζουν πτητικές ή ευδιάλυτες ενώσεις που εμπλέκονται σε σημαντικούς περιβαλλοντικούς κύκλους (*Source, T.E., 2001*).

Η χημική σύσταση της οργανικής ύλης έχει εξελιχθεί και προσαρμοστεί στην χημεία των περιβαλλόντων κατά τον γεωλογικό χρόνο. Παρ' όλα αυτά όλοι οι οργανισμοί, για να επιβιώσουν στην πολύπλοκη γεωχημική σύσταση του περιβάλλοντός τους έχουν αναπτύξει μηχανισμούς επιλογής στοιχείων ώστε να δεσμεύσουν στοιχεία για τις ζωτικές τους διεργασίες αλλά και να απορρίψουν τα τοξικά στοιχεία. Αν και οι ζωντανοί οργανισμοί, τα φυτά πιο συγκεκριμένα, δείχνουν μία φυσική ικανότητα διαχωρισμού και επιλογής των στοιχείων, είναι επίσης άκρως εξαρτώμενα από την γεωχημεία και τις συνθήκες της περιοχής.

Στα εδάφη τα στοιχεία συσσωρεύονται εξαιτίας της αποσάθρωσης των ορυκτών των πετρωμάτων και δεσμεύονται με διαφορετικούς τρόπους των οποίων η οριοθέτηση είναι διάχυτη και μπορούν να βρεθούν στις ακόλουθες μορφές:

- 1) Ιχνοστοιχεία σε εδαφικό διάλυμα,
- 2) Ανταλλάξιμα ιόντα που δεσμεύονται από τα ηλεκτρικά φορτία των σωματιδίων του εδάφους. Αυτά τα ιόντα σχηματίζουν βιοδιαθέσιμα κλάσματα ιχνοστοιχείων, αντίστοιχων με αυτών του K, Ca και Mg (*Lakanen E., 1965*). Αυτά είναι δεσμευμένα με ισχυρούς δεσμούς και λιγότερο διαθέσιμα,
- 3) Ιχνοστοιχεία ενώνονται και αντιδρούν με το οργανικό υλικό. Τα περισσότερα των οποίων είναι βαρέα μέταλλα, τα οποία είναι ικανά να σχηματίσουν ενώσεις με άλλα στοιχεία τα οποία προέρχονται από το οργανικό υλικό του εδάφους ή από τα βιολογικά κατάλοιπα του εδάφους.

- 4) Αποτιθέμενα ιχνοστοιχεία. Οι συγκεντρώσεις των Fe και Mn είναι αρκετά υψηλές ώστε να επιτρέψουν την απόθεση. Το κλάσμα είναι σε ένα βαθμό φυτοδιαθέσιμο
- 5) Ιχνοστοιχεία που έχουν αποφραχθεί κατά την διάρκεια της ανάπτυξης των στέρων φάσεων στις οποίες δεν είναι τα κύρια συστατικά. Αυτή είναι μια μακροπρόθεσμη αντίδραση ισορροπίας για την οποία δεν υπάρχουν πολλά στοιχεία ακόμα
- 6) Συστατικά των ορυκτών του εδάφους. Αυτά τα ιχνοστοιχεία απελευθερώνονται κατά την διάρκεια της αποσάθρωσης. Τα ιόντα που έχουν εισέλθει στο κρυσταλλικό πλέγμα των αργιλικών ορυκτών ανήκουν σε αυτή την ομάδα. Η διαθεσιμότητα που αναφέρθηκε προηγουμένως είναι έντονα περιορισμένη.

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζει την διαθεσιμότητα των στοιχείων στα εδάφη και χρήζει προσοχής, είναι το pH των εδαφών. Αυτό, μπορεί να επηρεάσει την διαθεσιμότητα των στοιχείων και φως συνέπεια το φυτό να μην μπορεί να προσλάβει τα στοιχεία. Η μειωμένη οξύτητα των δειγμάτων (pH από 1,9 έως 3,4 –εκτός του δείγματος του τοπικού γεωλογικού υποβάθρου που είναι 7,2) μειώνει την διαλυτότητα και την πρόσληψη των Al, Co, Cu, Fe, Ni, Sn, Zn και Mn και αυξάνει του Mo και του S (*Klemm et al., 1968*); (*Lakanen E., 1965*); (*Mitchell et al., 1957*); (*Lees, H., 1950*); (*Delas et al., 1970*); (*Sillanpa et al., 1962*). Έχουν αναφερθεί επίσης περιπτώσεις στις οποίες η διαθεσιμότητα των φυτών να χρησιμοποιήσουν ιχνοστοιχεία μειώνεται με μειωμένη οξύτητα (διακυμάνσεις σε pH) με το pH να έχει μικρότερες τιμές από 5.2 – 6.5, ενώ η χρήση τους σε υψηλότερα pH παραμένει σταθερή ή και αυξάνεται (*Lakanen E., 1965*); (*Wright et al., 1954*).

Η επίδραση του εδαφικού pH στην διαθεσιμότητα πολλών στοιχείων περιγράφηκε από τον Truog (*Truog, F., 1948*) και διαθεσιμότητά τους στα φυτά συχνά ποικίλει. Σε γενικές γραμμές, η διαθεσιμότητα του Mn είναι περισσότερο εξαρτώμενη από το pH σε σχέση με άλλα στοιχεία όπως για παράδειγμα με το Cu. Επίσης, επηρεάζει περισσότερο την εξαγωγή πολλών στοιχείων με χρήση χημικών διαλυτών από ότι την απευθείας πρόσληψή τους από το έδαφος στα φυτά. Αυτό πιθανότατα αιτιολογείται από την ικανότητα των φυτών να προσλαμβάνουν στοιχεία σε υψηλότερες τιμές pH (*Brown et al., 1960*); (*Brown et al., 1961*). Συνεπώς, υπάρχουν πολλές διαφορές στο, τρόπο που επηρεάζει το pH την πρόσληψη φυσικών και «προστιθέμενων» (διαδικασίες κατακρημνίσεων, ηφαιστειακά περιβάλλοντα κλπ.) στοιχείων τα τελευταία από τα οποία συνήθως επηρεάζονται περισσότερο (*Beeson et al., 1948*); (*Wear, J.I., 1956*).

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την διαθεσιμότητα των στοιχείων στα εδάφη είναι η υφή, το οργανικό υλικό, η μικροβιακή δραστηριότητα και οι καιρικές και εποχιακές συνθήκες. Από τις αναλύσεις που έχουν γίνει για την υφή, τα αποτελέσματα είναι λίγα, αλλά το συμπέρασμα που προκύπτει είναι πως τα ποσοστά των στοιχείων είναι μειωμένα στα χονδρότερα κλάσματα του εδάφους από ότι στα λεπτότερα (*Ryan et al., 1966*). Οι υπόλοιποι παράγοντες είναι άμεσα συνδεδεμένοι μεταξύ τους και είναι λάθος να μελετηθεί κάποιος από αυτούς χωρίς να συμπεριληφθούν και οι άλλοι επειδή φορτίζουν το έδαφος με επιπλέον στοιχεία και μπορούν να δημιουργήσουν ανταγωνιστικές συνθήκες σε αυτά, αντικαθιστώντας τα ή και αυξάνοντας ή μειώνοντας το ποσοστό τους (*Christensen et al., 1950*); (*Epstein et al., 1952*); (*Sachez et al., 1959*).

Το ηφαιστειο της Νισύρου, είναι ένα υδροθερμικό σύστημα (*Εικόνα 1.12.*). Ως υδροθερμικό σύστημα χαρακτηρίζεται η αλληλεπίδραση της υψηλής θερμοκρασίας των πετρωμάτων και των ρευστών ενός χαρακτηριστικού πετρολογικού και υδρολογικού καθεστώτος. Τα πετρώματά του έχουν υψηλό πορώδες και / ή διαπερατότητα και είναι συνδεδεμένα με πρόσφατες αβαθείς μαγματικές διεισδύσεις και πλουτωνίτες μικρής ηλικίας (*Ellis, 1970*); (*Arnorsson et al., 2007*). Τα ρευστά αποτελούνται κυρίως από μετεωρικό ή θαλασσινό νερό (*Ellis and Mahon, 1964*); (*Ellis, 1966*); (*Ellis, 1977*) και ταυτόχρονα, σε πολλά υδροθερμικά συστήματα εισέρχονται πολλά πτητικά διαφόρων βαθμών (*Arnorsson et al., 2007*). Τα συστήματα αυτά έχουν ταξινομηθεί στις εξής κατηγορίες:

- α) ηφαιστειακές ή μη,
- β) υψηλών ή χαμηλών θερμοκρασιών
- γ) υπό κυριαρχία υγρής ή αέριας φάσης (*White et al., 1971*); (*Arnorsson et al., 2007*)



**Εικόνα 1.12.: Υδροθερμικό πεδίο της καλδέρας της Νισύρου.**

(*Swiss Federal Institute of Technology (ETHZ)*)

Τα ηφαιστειακά περιβάλλοντα θεωρούνται ως υψηλών θερμοκρασιών, τα οποία θερμαίνονται από μια κύρια μαγματική διείσδυση, ένα φλεβικό σύμπλεγμα ή και μία σειρά μικρότερων διεισδύσεων (*Hedenquist and Lowenstern, 1994*); (*Arnorsson et al., 2007*). Μπορεί να κυριαρχούνται από υγρή ή / και αέρια φάση και θεωρούνται εξέλιξη συστημάτων που κυριαρχούσε η υγρή φάση. Απαραίτητη προϋπόθεση για την επιβεβαίωση της υπόθεσης αυτής, είναι η αρκετά μεγάλη ροή θερμότητας που θα έχει ως αποτέλεσμα την εξάτμιση κύριων συστατικών των ρεόντων ρευστών (*Arnorsson et al., 2007*).

Στην περίπτωση της περιοχής μελέτης, το δομικό καθεστώς του ηφαιστείου επηρεάζει το υδροθερμικό σύστημα, με τα μαγματικά συστήματα να βρίσκονται σε συγκλίνοντα περιθώρια υπό την μορφή βαθύ θαλάμου. Τα μαγματικά πτητικά και η χημική και ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων ξενιστών προσδιορίζουν τα χημικά συστατικά του συστήματος. Λόγω των συνεχών αλλαγών στις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, τα πρωτογενή γεωθερμικά ρευστά θερμαίνονται και μπορούν να αναμειχούν ή και να διαχωριστούν ώστε να δημιουργήσουν δευτερεύοντα κατά την μεταφορά τους προς την επιφάνεια (*Arnorsson et al., 2007*). Το σύστημα ορυκτών και ρευστών αντιδρά μεταξύ του υδροθερμικού νερού και του μητρικού πετρώματος που ελέγχει τις συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων και το pH των βαθένων πρωτογενών ρευστών (*Henley and Ellis, 1983*), καθώς επίσης και των κύριων διαδελυμένων συστατικών και το pH των υδροθερμικών ρευστών που χρησιμεύει ως μέσο ταξινόμησης των διαφορετικών συστημάτων.

Επίσης, οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι μία βασική παράμετρος στον προσδιορισμό του χημισμού των υδροθερμικών ρευστών, καθώς οι αναλογίες των ιόντων  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  έως  $\text{H}^+$  ελέγχουν την οξύτητα των ρευστών και τον βαθμό αποσάθρωσης των αστρίων (*Henley and Ellis, 1983*); (*Giggenbach, 1988*). Ο βαθμός εξουδετέρωσης (*Varekamp et al. 2003*) κατατάσσει τα συστήματα μέσω των συγκεντρώσεων των διαλελυμένων στοιχείων και την πηγή της οξύτητας. Τα 3 κύρια αρχικά ρευστά είναι τα Na – Cl νερά, τα  $\text{SO}_4^{2-}$  νερά και τα υψηλής αλατότητας νερά. Μία σημαντική διαφοροποίηση ανάμεσα στα ύδατα Na – Cl και  $\text{SO}_4^{2-}$  είναι ότι τα  $\text{CO}_2$  -  $\text{HCO}_3^-$  είναι το κύριο ρυθμιστικό του pH για τα 1<sup>α</sup> ενώ τα  $\text{HSO}_4^-$  -  $\text{SO}_4^{2-}$  για τα 2<sup>α</sup> (*Arnorsson et al., 2007*). Τα 3 ρευστά περιέχουν ποικίλες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων και είναι ικανά να μεταφέρουν σύμπλοκα ιόντων με  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HS}^-$  και  $\text{OH}^-$ .

Ταυτόχρονα, μια ποικιλία από διαδικασίες ελέγχουν τον σχηματισμό των δευτερογενών ρευστών, συμπεριλαμβάνοντας αποσυμπίεση και φάση διαχωρισμού των ρευστών υψηλής αλατότητας ή συμπύκνωση ατμών σε υπόγεια ή επιφανειακά νερά. Η ανάμιξη των υδροθερμικών αερίων, των υδροθερμικών ρευστών και των υπόγειων ή επιφανειακών νερών επίσης μπορεί να αποδοθεί σε δευτερογενή ρευστά. Τα θειικά και δισανθρακικά ρευστά σχηματίζονται συνήθως μετά από διαχωρισμό της υγρής φάσης και της φάσης ατμού των αρχικών υδροθερμικών ρευστών και του απαερωμένου  $\text{H}_2\text{S}$  ή  $\text{CO}_2$  που οξειδώνεται με το οξυγόνο του υπόγειου νερού. Αυτά τα δευτερογενή υγρά μπορούν να αντιδράσουν επιπλέον με το πέτρωμα ξενιστή και να εμπλουτιστούν σε ιοντικά συστατικά (*Wright, 1991*).

Σουλφίδια, Θειικά και Χλωρίδια εμφανίζονται στον χώρο του ηφαιστείου καθώς είναι ενώσεις που βρίσκονται σε εδάφη που αναπτύσσονται σε υγρά κλίματα επηρεάζοντας σημαντικά τον τρόπο συμπεριφοράς των στοιχείων (*Εικόνα 1.13.*), (*Εικόνα 1.14.*). Τα μεταλλικά ιόντα ( $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Mn}_2$ ,  $\text{Hg}_2$  και  $\text{Cu}_2$ ) μπορούν να σχηματίσουν σχετικά σταθερές θειικές ενώσεις σε εδάφη χαμηλού pH. Πολλά βαρέα μέταλλα (Cd, Co, Ni, Sn, Ti, και Zn) μπορούν επίσης να συναποτεθούν με τα σουλφίδια του σιδήρου (*Jenne et al., 1977*); (*Vochten et al., 1974*). Η απόθεση των μεταλλικών ιόντων σαν σουλφίδια είναι ένας σημαντικός μηχανισμός τη ρύθμιση της συγκέντρωσης του διαλύματος του  $\text{S}_2$  και των μεταλλικών κατιόντων. Κάποια βαρέα μέταλλα επίσης που σχηματίζουν εύκολα σουλφίδια, όπως ο Fe, μπορεί να σχετίζονται αρκετά με τον μικροβιακό κύκλο του S στα εδάφη (*Trudinger et al., 1979*). Θειικά μετάλλων, κυρίως του Fe (jarosite), αλλά και των Al (alunite) και Ca (gypsum, anhydrite), είναι πιθανόν να δημιουργηθούν υπο συνθήκες οξειδωσης του εδάφους. Αυτές είναι εύκολα διαλυτές και μπορούν να εμπλακούν σε μεγάλο βαθμό στις διαδικασίες ισορροπίας του εδάφους. Τα θειικά βαρέων μετάλλων είναι επίσης διαθέσιμα για τα φυτά και η παρουσία τους στο έδαφος έχει πρακτική σημασία στην γεωργία (*Ryan et al., 1974*). Τέλος, τα χλωρίδια, ως το πιο διαλυτά άλατα, σχηματίζουν εύκολα διαλυτά σύμπλοκα με Cd.



**Εικόνα 1.13.:** Τομή που εκφράζει την υδροθερμική εξαλλοίωση των πετρωμάτων σε περιοχή όπου η παρουσία του S και του Cl είναι έντονη.

*(Φωτογραφία, Ιούνιος 2013)*



**Εικόνα 1.14.:** Υδρατμοί που υπάρχουν στην κρατερική περιοχή λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που εκλύονται από τις φουμαρόλες.

*(Φωτογραφία, Ιούνιος 2013)*

# **Μέρος 2<sup>ο</sup>**

## **Υλικά και Μέθοδοι**

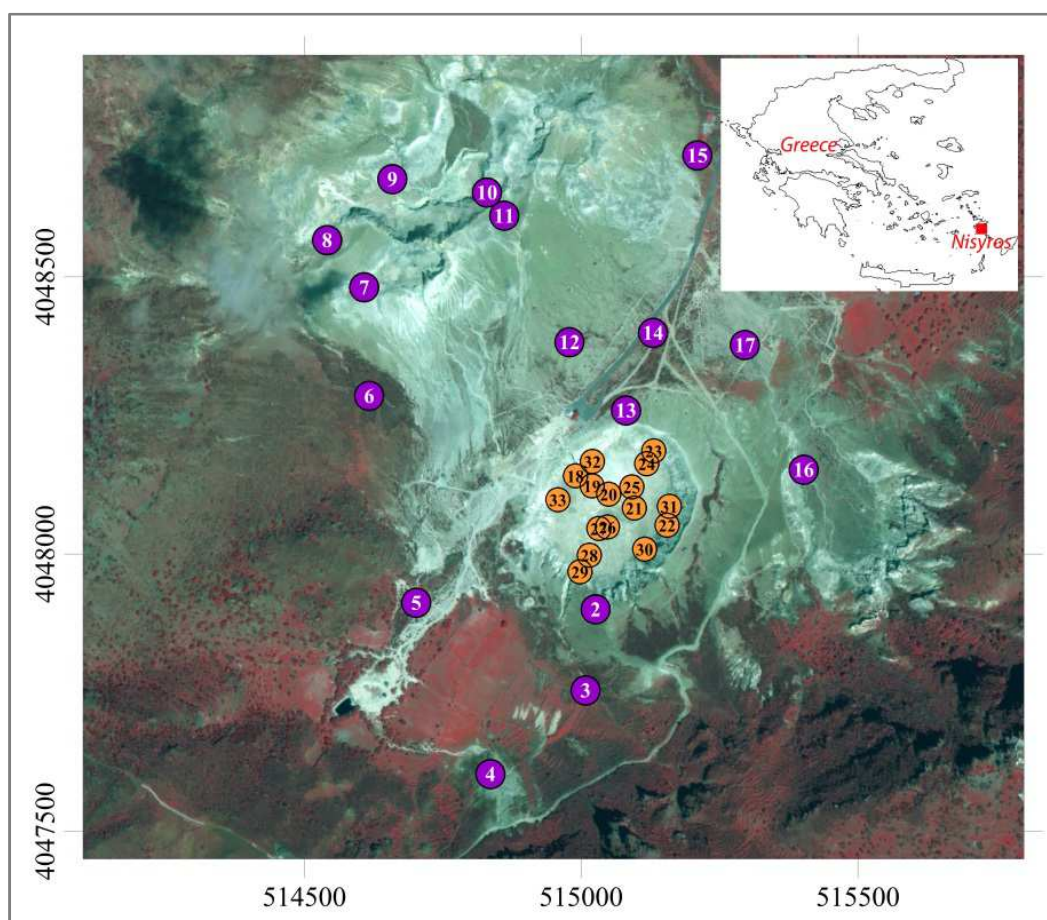
## 2. Εργασία Υπαίθρου και Εργαστηριακή Έρευνα

### 2.1. Μέθοδοι Δειγματοληψίας και Προετοιμασία Δειγμάτων

Τον Ιούνιο του 2013, κατά την διάρκεια μίας διεπιστημονικής έρευνας στην νήσο Νίσυρο, στην περιοχή της καλδέρας, συλλέχθηκαν 30 δείγματα φυτών (*Erica Arborea* και *Manipuliflora* και *Cistus Creticus* και *Salvifolius*) και 32 δείγματα επιφανειακού εδάφους (16 από τον κρατήρα Στέφανο και 17 από την κοιλάδα Λακκί σε απόσταση από την φουμαρολική περιοχή). Επιπλέον, συλλέχθηκε και 1 φυτικό και 1 εδαφικό δείγμα εκτός της καλδερικής περιοχής για να χρησιμοποιηθεί ως συγκριτικό δείγμα τοπικού υποβάθρου. Για πιο αξιόπιστα αποτελέσματα, η δειγματοληψία έγινε με την μέθοδο του τριπλού σημείου και η τοποθεσία κάθε σημείου λήψης καταγράφηκε με όργανο GPS. Τα συγκεκριμένα φυτικά είδη επιλέχθηκαν γιατί φύονται σε ακραίες συνθήκες και συχνά εμφανίζονται σε αντίστοιχα περιβάλλοντα (*Trabaud et al., 1989*); (*Niemiera, 2010*). Από κάθε φυτό χρησιμοποιήθηκε η περιοχή των φύλλων και του βλαστού. Για την δειγματοληψία κρίθηκε απαραίτητη η χρήση ειδικών γαντιών, πλαστικού μαχαιριού, πλαστικού φτυαριού και ειδικών συσκευασιών αποθήκευσης (χάρτινες και πλαστικές). Οι διαδικασίες τόσο της δειγματοληψίας όσο και η προετοιμασία των δειγμάτων, περιγράφονται αναλυτικά στα παρακάτω υποκεφάλαια.

### 2.1.1. Εδάφη

Η περιοχή δειγματοληψίας των 17 δειγμάτων επιφανειακού εδάφους ήταν κοινή με την περιοχή όπου έγινε η συλλογή των δειγμάτων των φυτών. Τα 16 επιπλέον δείγματα επιφανειακού εδάφους πάρθηκαν εσωτερικά του κρατήρα του Στεφάνου (Εικόνα 2.1.). Για πιο ακριβή αποτελέσματα έγινε η συλλογή σύνθετων δειγμάτων από 3 σημεία που απείχαν μεταξύ τους περίπου 1,5 m απόσταση. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν ήταν επιφανειακά (10 cm μέγιστο βάθος) και η ποσότητα ήταν περίπου 800 g. Για καθένα από αυτά έγινε καταγραφή των συντεταγμένων με συσκευή GPS. Η λήψη κάθε δείγματος έγινε με την χρήση γαντιών και η συλλογή του με πλαστικό φτυάρι. Τα δείγματα αποθηκεύθηκαν αεροστεγώς σε σακούλες δειγματοληψίας.



**Εικόνα 2.1.:** Χάρτης που εμφανίζονται τα σημεία δειγματοληψίας στην Κοιλάδα Λακκί (μωβ χρώμα) και στον κρατήρα Στέφανο (κίτρινο χρώμα). Το δείγμα 1 δεν εμφανίζεται στον χάρτη γιατί είναι εκτός καλδερικής περιοχής.



Στο εργαστήριο, τα δείγματα τοποθετήθηκαν αρχικά σε ειδικό φούρνο στους 36°C (απαραίτητη θερμοκρασία για να μην απελευθερωθεί ο Hg στο περιβάλλον) και μετά από 2 μέρες παραμονής τους στον φούρνο, κονιοποιήθηκαν αρχικά στον κονιοποιητή (Εικόνα 2.2.) και τελικά σε αχάτινο γουδί μέχρι το κλάσμα να φτάσει το μέγεθος των 63 μm και έχοντας ως σκοπό την πλήρη ομογενοποίηση τους. Τέλος, αποθηκεύτηκαν σε σωλήνες (Εικόνα 2.3.) και επανατοποθετήθηκαν στον φούρνο στους 36° C για να αποβληθεί η εναπομένουσα υγρασία.



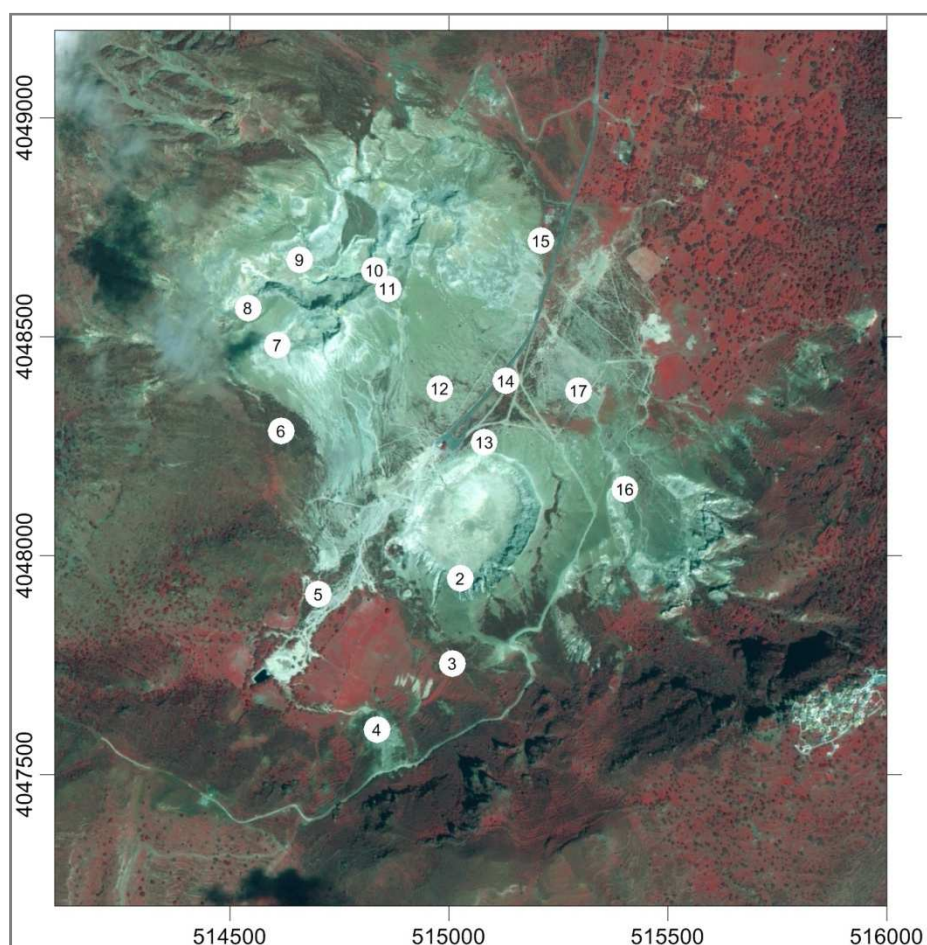
**Εικόνα 2.2.:** Όργανο κονιοποίησης  
(Φωτογραφία: Σεπτέμβριος 2013)



**Εικόνα 2.3.:** Κονιοποιημένα εδαφικά δείγματα τοποθετημένα σε σωλήνες  
(Φωτογραφία: Σεπτέμβριος 2013)

### 2.1.2. Φυτά

Από την νήσο Νίσυρο συλλέχθηκαν 31 δείγματα φυτών, 17 δείγματα από το φυτό *Erica* (*Manipuliflora* και *Alborea*) και 14 από το φυτό *Cistus* (*Creticus* και *Salvifolius*) (Εικόνα 2.4.). Η επιλογή αυτών των 2 ειδών έγινε γιατί απαντώνται συχνά σε ηφαιστειακά περιβάλλοντα και θεωρούνται αντιπροσωπευτικά για την απόκτηση αποτελεσμάτων σχετικά με την διασπορά και την τοξικότητα των στοιχείων στο περιβάλλον. Τα φυτά αναγνωρίστηκαν από τους κ. Walter D' Alessandro, Ερευνητή του INGV, και τον κ. Sergio Calabrese, Ερευνητή και Επιστημονικό Συνεργάτη του DiSTeM οι οποίοι έχουν ασχοληθεί με τα συγκεκριμένα είδη πιο έντονα λόγω της εμφάνισής τους στα ηφαίστεια της Στρόμπολη (Ιταλία), Καμτσάτκα (Ρωσία) κλπ.



**Εικόνα 2.4.:** Χάρτης που εμφανίζονται τα σημεία δειγματοληψίας στην Κοιλάδα Λακκί. Το δείγμα 1 δεν εμφανίζεται στον χάρτη γιατί είναι εκτός καλδερικής περιοχής.

Χαρακτηριστικά, το φυτό *Erica* ανήκει στην οικογένεια *Ericaceae* (*Εικόνα 2.5. (α), (β)*) και υπάρχουν περίπου 700 είδη της οικογένεια αυτής. Φύεται σε φρυγανότοπους και μακκία βλάστηση (αείφυλλοι πλατύφυλλοι θάμνοι), σε ασβεστώδη εδάφη, ιδιαίτερα στις ημιορεινές περιοχές της Ηπειρωτικής Ελλάδας. Είναι θάμνος που το ύψος τους δεν ξεπερνά το ένα μέτρο. Έχει πυκνούς βλαστούς και φύλλα γραμμοειδή, άμισχα, αυλακωτά στην κάτω επιφάνεια, τα οποία φέρονται ανά 4 δέσμες. Τα άνθη του έχουν χρώμα ανοιχτό ρόδινο και μοιάζουν σαν μικροσκοπικές καμπάνες. Εμφανίζεται στην αρχή του καλοκαιριού. Σε κάθε άνθος σχηματίζονται 30 περίπου σπόροι του φυτού, πράγμα που σημαίνει ότι κάθε θάμνος παράγει κάθε έτος περισσότερους από 150.000 σπόρους. Αυτός είναι και ένας από τους λόγους της ευρείας διάδοσης του φυτού σε μεγάλες εκτάσεις. Το φυτό επίσης, περιέχει αλκαλοειδή, αρμπουτίνη, κιτρικό και φουμαρικό οξύ, πτητικό έλαιο, τανίνη, φυτικές χρωστικές, καροτίνη (*Δεμέντζος et al., 1997*).



**Εικόνα 2.5.:** (α): Τα φυτά *Erica Manipuliflora* και (β) *Erica Alborea* που εντοπίζονται στην περιοχή γύρω από τους κρατήρες.

(Φωτογραφία: Ιούνιος 2013)

Το φυτό *Cistus* ανήκει στην οικογένεια *Cistaceae* (*Εικόνα 2.6., (α), (β)*) και στην Ελλάδα συναντάται στη Θεσσαλία, Αττική, Κυκλάδες, Κρήτη και Επτανήσα με τις ονομασίες λάδανο, αλάδανο, αλυταριά, ήμερη κουνουκλιά, ήμερο κιστάρι, αγκίσσαρος, ακίσσαρο, ατζίκaros. Είναι θάμνος πολυετής που φτάνει το ένα μέτρο, αρωματικός και πυκνός. Τα άνθη του φυτού είναι μεγάλα (έχουν μήκος από 4 - 6cm), με στεφάνη σε μωβ χρώμα και κέντρο λευκό, με 5 σέπαλα ωοειδή και 5 πέταλα ελαφρά δίλοβα και ρυτιδωτά. Οι στύλοι είναι ίσοι και έχουν χρυσοκίτρινους στήμονες. Τα φύλλα του έχουν μήκος από 12 – 25 mm, έχουν σχήμα ωοειδές - λογχοειδές, είναι αντίθετα, πράσινα και οι άκρες τους είναι κυματιστές. Τα φύλλα έχουν τρίχες αδενώδεις που κατά τον Ιούνιο – Ιούλιο εκκρίνουν μία κομμεορρητίνη, η οποία ονομάζεται λάδανο. Το λάδανο περιέχει 76 μέρη ρητίνης με λίγο αιθέριο έλαιο, 7 μέρη κερί, 1 μέρος νερουλά εκχυλίσματα και 6

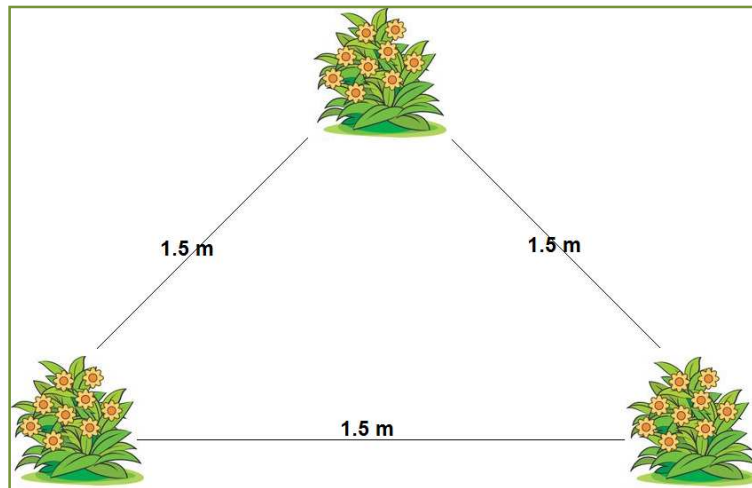
μέρη άλλων ουσιών και παρουσιάζει ισχυρή αντιμικροβιακή δράση (Δεμέντζος *et al.*, 1997).



**Εικόνα 2.6.:** Τα φυτά (α) *Cistus Creticus* και (β) *Cistus Salvifolius* όπως αναπτύσσονται στην καλδέρα της Νισύρου.

(Φωτογραφία: Ιούνιος 2013)

Τα δείγματα των φυτών που συλλέχθηκαν εντοπίζονται περιφερειακά των κρατήρων, εκτός από ένα που συλλέχθηκε σε περιοχή πλησίον της θάλασσας ώστε να μπορεί να προσδιοριστεί από αυτό το τοπικό υπόβαθρο καθώς και να χρησιμοποιηθεί στις αναλύσεις ως τυφλό (blank) δείγμα. Συλλέχθηκαν τυχαία και ανά σημείο δειγματοληψίας πάρθηκαν βλαστός και φύλλωμα από 3 φυτά του ίδιου γένους σε απόσταση περίπου 1,5 m μεταξύ τους, για πιο ακριβή αποτελέσματα και καταγράφηκαν για καθένα από αυτά με μηχανήμα GPS οι συντεταγμένες και το υψόμετρο (Σχήμα 2.1.). Το κάθε μέρος δειγματοληψίας για τις 2 κατηγορίες ήταν κοινό, εκτός από τις θέσεις 4, 9 και 10 που δεν βρέθηκε το φυτό *Cistus* οπότε συλλέχθηκε μόνο το φυτό *Erica*. Κάθε δείγμα κόπηκε σε απόσταση περίπου 2 cm από το έδαφος με χρήση πλαστικού μαχαιριού και φυλάχθηκε σε χάρτινες σακούλες για την καλύτερη διατήρησή του και την αποφυγή μούχλας άρα και την ύπαρξη μικροοργανισμών. Επίσης η χρήση γαντιών και η λήψη φωτογραφίας κρίθηκε απαραίτητη για τη συλλογή του συνόλου των δειγμάτων.



**Σχήμα 2.1.:** Σχηματική Περιγραφή δειγματοληψίας ανά σημείο. Η απόσταση ανάμεσα στο κάθε φυτικό δείγμα είναι περίπου ίση με 1,5 m.

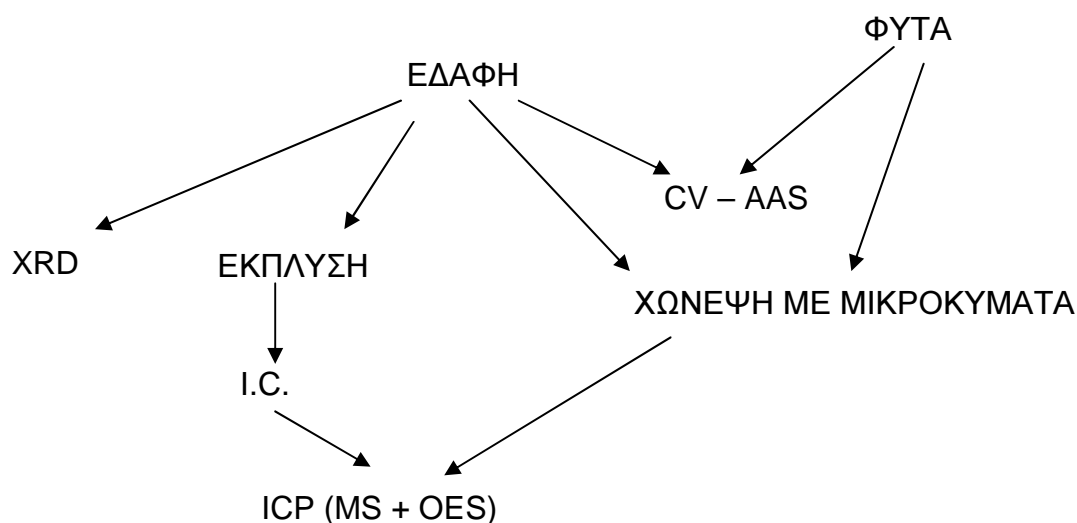
Τα δείγματα καθαρίστηκαν στο εργαστήριο με απιονισμένο νερό, για να αφαιρεθεί η υπάρχουσα σκόνη και αφέθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος για να στεγνώσουν. Έπειτα, τοποθετήθηκαν σε ειδικό φούρνο στους 36° C (απαραίτητη θερμοκρασία για να μην απελευθερωθεί ο Hg στο περιβάλλον). Μετά από 2 μέρες παραμονής τους στον φούρνο, έγινε κονιοποίηση τους αρχικά στον κονιοποιητή και στη συνέχεια σε αχάτινο γουδί με σκοπό την πλήρη ομοιογένειά τους (*Εικόνα 2.7.*). Τέλος, αποθηκεύτηκαν σε falcon σωλήνες και επανατοποθετήθηκαν στον φούρνο στους 36 °C για να απομακρυνθεί πλήρως η υπάρχουσα υγρασία.



**Εικόνα 2.7.:** Ομογενοποιημένο δείγμα μετά από κονιοποίηση σε αχάτινο γουδί.  
(Φωτογραφία: Σεπτέμβριος 2013)

## 2.2. Εργαστηριακές Αναλύσεις

Μετά την συλλογή των δειγμάτων, ξεκίνησε η προετοιμασία τους για τις εργαστηριακές αναλύσεις. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, αρχικά κονιοποιήθηκαν και έπειτα τοποθετήθηκαν στον φούρνο στους 36° C για να αποβάλλουν την περιέχουσα υγρασία. Μετά έγινε ο διαχωρισμός τους σε 4 κλάσματα, με ποσότητα ανάλογη των αναλύσεων που θα ακολουθούσαν. Σε όλα τα δείγματα εδαφών έγινε περιθλασιμετρία ακτίνων X με την χρήση του οργάνου X-ray (XD Diffractometer) Brucker (Siemens) D5005 που είναι πλήρως εξοπλισμένο με λογισμικό diffract<sup>plus</sup> της Brucker (Siemens), σε περιβάλλον windows. Έπειτα, προσδιορίστηκε το pH σε ένα διάλυμα απεσταγμένου νερού / εδάφους αναλογίας 1 / 25. Τα στερεά δείγματα διαλυτοποιήθηκαν 2 φορές. Αρχικά με χρήση HNO<sub>3</sub> + HCl αναλογίας 4 : 2 (κλειστό σύστημα χώνεψης με μικροκύματα) για να προσδιοριστεί η σχεδόν ολική περιεκτικότητα των στοιχείων στο δείγμα και αργότερα με υπερκάθαρο απιονισμένο νερό (εξαγωγή έκπλυσης) για τον προσδιορισμό του ευκόλως εκπλενόμενου κλάσματος των στοιχείων. Τα φύλλα των φυτών μετά την ξήρανση και την κονιοποίηση προετοιμάστηκαν για όξινη χώνεψη με μικροκύματα. Όλα τα διαλύματα αναλύθηκαν για ιχνοστοιχεία και κύρια στοιχεία με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα Αργού (ICP). Τέλος, τα κονιοποιημένα δείγματα αναλύθηκαν για Hg με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης Ψυχρού Ατμού (CV-AAS). Οι διαδικασίες παρατίθενται και σχηματικά στο Σχήμα 2.1. που ακολουθεί.



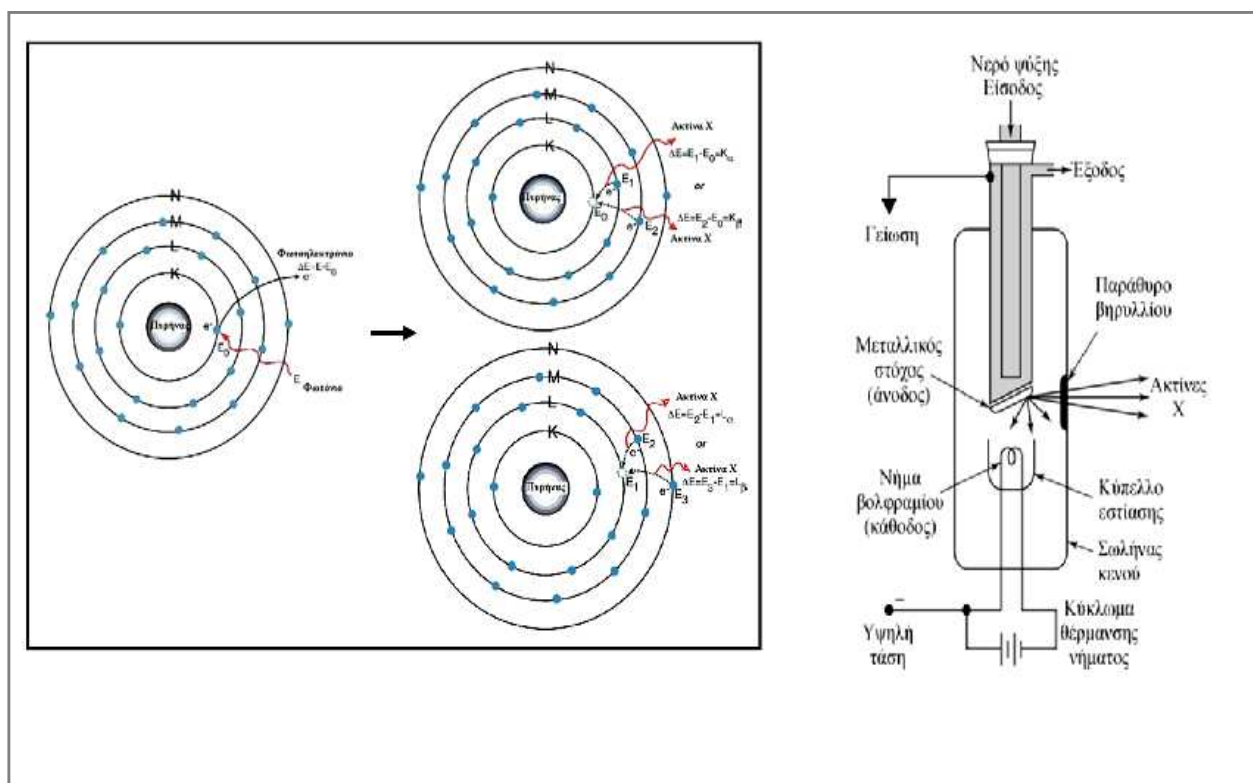
**Σχήμα 2.2.:** Σχηματική απεικόνιση των αναλύσεων και των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

## 2.2.1. Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) – Εδάφη

### 2.2.1.1. Αρχή Λειτουργίας Οργάνου

Η περίθλαση ακτίνων Χ από δείγματα σε μορφή πούδρας ή σε στερεά μορφή, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Μελετώνται στερεά οιασδήποτε χημικής φύσης όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα. Η πιστοποίηση της καθαρότητας ή της αναλογίας των προσμίξεων είναι καθημερινό αντικείμενο πολλών ερευνητών και βοηθάει σημαντικά στην πρόοδο της επιστήμης και την κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν την σύνθεση και τις ιδιότητες των υλικών.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων Χ είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στην επιφάνεια ενός μετάλλου με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια αυτά, προσπίπτοντας στον στόχο, διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το “κενό” της εσωτερικής στιβάδας του ατόμου, καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων ενεργειακά στιβάδων. Η ενεργειακή διαφορά των 2 στιβάδων ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες Χ).



**Σχήμα 2.3.:** Αρχή λειτουργίας XRD

(Skoog et al., 2002)

Περίθλαση μιας ακτινοβολίας συμβαίνει όταν αυτή προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους  $d$  και όταν ισχύει  $\lambda > d$ , όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος της δέσμης. Οι ακτίνες  $X$  έχουν μήκος κύματος που κυμαίνεται από 0,1 – 10 Å, επομένως είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανικό φράγμα για την περίθλαση, αφού με την υπάρχουσα τεχνολογία το  $d$  μπορεί να φτάσει τα 1000 Å. Το 1912, ο von Laue πρότεινε την χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν φράγματα περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1Å και είναι και ίσες μεταξύ τους. Έτσι, γνωρίζοντας το  $d$  μπορεί να υπολογιστεί το  $\lambda$  και ο κρύσταλλος να χρησιμοποιηθεί σαν φράγμα περίθλασης. Τα φάσματα περίθλασης μπορούν να αποτυπωθούν είτε σαν ομόκεντροι κύκλοι σε φωτογραφικό φιλμ, είτε σαν τρισδιάστατα πλέγματα από φωτεινά σημεία. Η αναγκαία συνθήκη για να υπάρχει συμβολή μέγιστης έντασης, βρέθηκε από τους W. H. και W. L. Bragg και είναι  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , όπου  $n$  είναι ένας ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0, 1, 2, 3, 4 και αναφέρεται στα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα (Skoog et al., 2002).

Από την καταγραφή της γωνίας περίθλασης και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων  $X$  που ανιχνεύτηκαν στην συγκεκριμένη γωνία περίθλασης, προκύπτει το φάσμα περίθλασης του υπό εξέτασης υλικού. Το φάσμα συγκρίνεται με τη βάση δεδομένων φασμάτων ενός μεγάλου αριθμού υλικών και έτσι ταυτοποιείται ποιοτικά η δομή του υλικού αλλά και ποσοτικά η περιεκτικότητα κάθε φάσης στο υλικό. Με την χρήση της περίθλασης ακτίνων  $X$ , μπορούν επίσης να προσδιοριστούν πολλές φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών όπως είναι οι παραμένουσες τάσεις, το μέγεθος των κρυστάλλων και οι μικροτάσεις, ο προσανατολισμός των κρυστάλλων και η κρυσταλλογραφική δομή του υλικού.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η ακτινογραφική μελέτη κονιοποιημένων δειγμάτων με σκοπό την ορυκτολογική ταυτοποίηση των συστατικών τους, έγινε στο εργαστήριο Ορυκτολογίας και Πετρολογίας του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών με περιθλασίμετρο ακτίνων  $X$  (XD Diffractometer) Brucker (Siemens) D5005, πλήρως προγραμματισμένο με χρήση προγράμματος diffract<sup>plus</sup> της Brucker (Siemens), σε περιβάλλον windows. Η αποτίμηση (ορυκτολογική ταυτοποίηση) των ακτινοδιαγραμμάτων (scans) που προκύπτουν, γίνεται με την χρήση του προγράμματος EVA 10.0 που ανήκει στο πακέτο diffract<sup>plus</sup>, και είναι ιδιαίτερα φιλικό και εύχρηστο. Η βασική περιγραφή του δείγματος καθώς και οι στοιχειώδεις οδηγίες χρήσης του μηχανήματος είναι επιλεγμένες κυρίως από το manual του προγράμματος αυτού.



### 2.1.1.2. Μεθοδολογία

Τα δείγματα αποξηράνθηκαν σε φούρνο στους 40° C από 1 έως 3 ημέρες για να αποβληθεί η περιεχόμενη υγρασία. Έπειτα, κονιορτοποιήθηκαν αρχικά με κονιοποιητή από χάλυβα και τελικά στο αχάτινο γουδί. Η τομή που παρασκευάστηκε περιείχε δείγμα σε μορφή πούδρας τελείως ομογενοποιημένο και όχι προσανατολισμένο. Ο τρόπος ακτινοβολίας του ήταν κατά μήκος της τομής και τοποθετήθηκε στο μηχάνημα για 1 h. Τα ακτινογραφήματα και τα αποτελέσματα των αναλύσεων μελετήθηκαν στο πρόγραμμα EVA.

Για ορθή λειτουργία του προγράμματος EVA και την αποτίμηση του ακτινοδιαγράμματος, αφαιρέθηκε αρχικά το υπόστρωμα (background subtraction) και έπειτα δόθηκε το νέο, διορθωμένο πλέον ακτινοδιάγραμμα. Για την διαδικασία της αποτίμησης τα δείγματα χωρίστηκαν σε ομάδες ανάλογα με την απόστασή τους από τον κρατήρα και το θέση τους στον χάρτη. Με αυτή την διαφοροποίηση και λαμβάνοντας υπ' όψιν την γεωλογία της περιοχής αλλά και συνθήκες αντίστοιχων περιβαλλόντων σε άλλες περιοχές έγινε αναζήτηση της ορυκτολογικής σύστασης αρχικά με βάση τα αναμενόμενα ορυκτά και έπειτα, μετά τα αποτελέσματα των Συζευγμένων Αναλυτικών Τεχνικών, με βάση τον χημισμό. Τα αποτελέσματα που δόθηκαν εξετάστηκαν με βάση τα προαναφερθέντα κριτήρια και την προσέγγιση των προαναφερθέντων κορυφών με τις ανακλάσεις των ορυκτών. Με το πέρας αυτής της διαδικασίας το κάθε ακτινοδιάγραμμα εξήχθηκε και αποθηκεύθηκε ως αρχείο Word.

### 2.2.2. Έκπλυση (Leaching)– Εδάφη

Η διαδικασία της Έκπλυσης, στην Γεωλογία αναφέρεται στην απώλεια των διαλυτών και κολλοειδών ουσιών από το ανώτερο στρώμα του εδάφους μέσω της κατείσδυσης και της καθίζησης. Τα υλικά που χάνονται φέρονται προς τα κάτω και επαναποθέτονται σε ένα κατώτερο στρώμα. Αποτέλεσμα αυτής της μεταφοράς είναι η δημιουργία 2 στρωμάτων, ενός υπερκείμενου πορώδους στρώματος και ενός πυκνού και συμπαγούς κατώτερου. Ο ρυθμός έκπλυσης αυξάνει ανάλογα πάντα με την ποσότητα της βροχόπτωσης, τις υψηλές θερμοκρασίες και την απομάκρυνση της βλάστησης. Στο εργαστήριο, η διαδικασία της έκπλυσης μπορεί να επιτευχτεί με αρκετούς τρόπους. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε έκπλυση με ultrapure απιονισμένο νερό με βάση τις προδιαγραφές της EPA (Environmental Protection Agency) (<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/leaching.htm>). Η διαδικασία έλαβε μέρος εργαστήριο Γεωχημείας του Dipartimento Scienze della Terra e del Mare (DiSTeM) του Πανεπιστημίου του Παλέρμο.

Για την εκπόνηση της διαδικασίας, αρχικά ζυγίστηκε 0,50 g δείγματος και έπειτα 50 ml απιονισμένου νερού. Τα δείγματα και το νερό τοποθετήθηκαν σε falcon σωλήνες και αναδεύθηκαν για 2 h στους 75 cycles / min (*Εικόνα 2.8.*). Έπειτα, τα διαλύματα χωρίστηκαν σε 3 κατηγορίες ανάλογα με τις αναλύσεις που θα ακολουθούσαν. Μία αρχική ποσότητα χρησιμοποιήθηκε για ιονική χρωματογραφία, μία άλλη για μέτρηση του pH και του Eh (*Εικόνα 2.9.*) και η υπόλοιπη για την ολοκλήρωση της διαδικασίας της έκπλυσης.



**Εικόνα 2.8.:** Μηχάνημα ανάδευσης διαλυμάτων

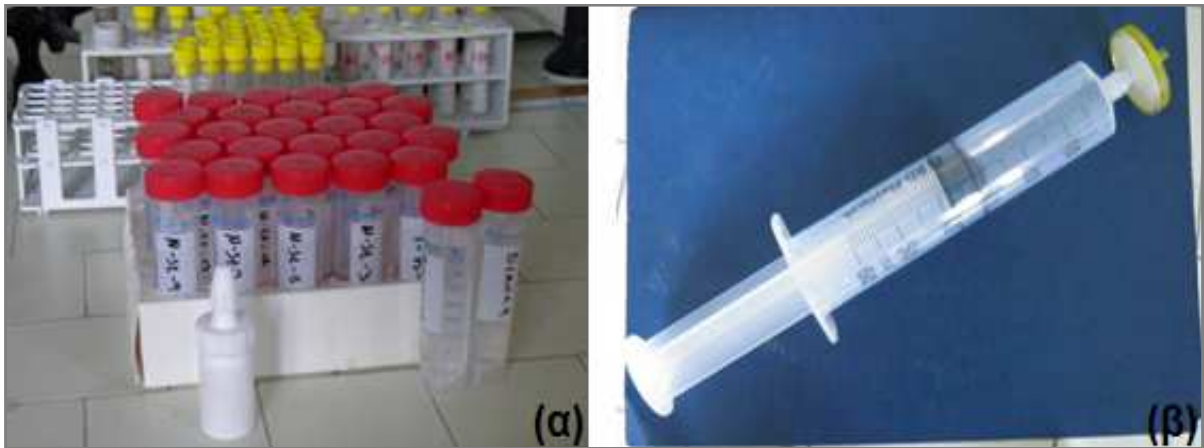
(Φωτογραφία: Σεπτέμβριος 2013)



**Εικόνα 2.9.:** pH - μετρο

(Φωτογραφία: Σεπτέμβριος 2013)

Μετά την έκπλυση, τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε μηχανήμα φυγοκέντρησης για 5 min ταχύτητας 4000 rpm. Μετά χρησιμοποιήθηκαν νέα φιαλίδια τα οποία περιείχαν 10 ml απιονισμένου νερού και περίπου 30 ml του διαλύματος που παρασκευάστηκε προηγουμένως. Τα περίπου 30 ml προστέθηκαν με την χρήση μιας ειδικής σύριγγας, στην οποίας το στόμιο είχε τοποθετηθεί ένα φίλτρο για να εγκλωβίσει το εδαφικό υλικό. Για κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκε διαφορετικό φίλτρο και σύριγγα. Τέλος, προστέθηκαν 3 σταγόνες  $\text{HNO}_3$  60% ultrapure Eh (Εικόνα 2.10. (α) και (β)).



**Εικόνα 2.10.:** (α) Προετοιμασία διαλυμάτων με  $\text{HNO}_3$  60% ultrapure και (β) ειδική σύριγγας με φίλτρο για τον εγκλωβισμό του εδαφικού υλικού

(Φωτογραφία: Σεπτέμβριος 2013)

## 2.2.3. Ιοντική Χρωματογραφία (I.C.) - Εδάφη

### 2.2.3.1. Αρχή Λειτουργίας Οργάνου

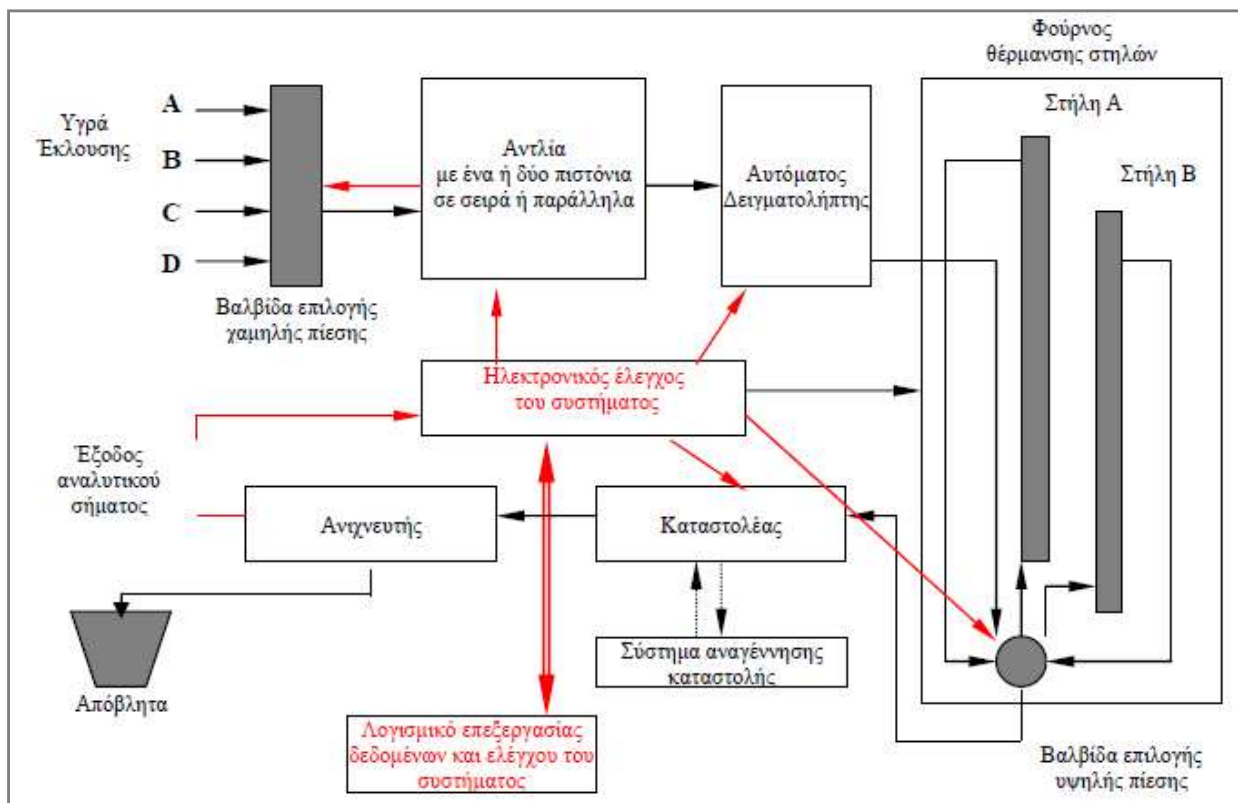
Η “ιοντική χρωματογραφία” έχει ως σκοπό την περιγραφή μίας τεχνικής υγρής χρωματογραφίας διαχωρισμού ανόργανων ιόντων. Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται μέσω της στατικής φάσης της στήλης διαχωρισμού με την χρήση ιοντανταλλακτικής ρητίνης, υγρού έκλουσης (υδατικό διάλυμα ηλεκτρολυτών) και αγωγιμομετρικού ανιχνευτή. Σε σειρά με την προαναφερθείσα στήλη διαχωρισμού τοποθετείται μία δεύτερη στήλη ιοντανταλλακτικής ρητίνης, με δραστικές ομάδες αντίθετου φορτίου από τη στήλη διαχωρισμού, ώστε να επιτευχθεί εξουδετέρωση της κινητής φάσης, μείωση της αγωγιμότητας υποβάθρου και επομένως αύξηση του λόγου σήματος / θορύβου. Με την πάροδο των χρόνων η τεχνική αυτή αναπτύχθηκε σημαντικά τόσο από την πλευρά των αναλυτικών εφαρμογών όσο και από την πλευρά της τεχνολογίας. Αυτή η ανάπτυξη είχε ως αποτέλεσμα να καταστούν εφικτοί προσδιορισμοί οργανικών και ανόργανων κατιόντων και ανιόντων, όπως επίσης και πολύ ασθενώς ιοντιζόμενων σωματιδίων, σε ένα πλήθος φυσικών και βιομηχανικών δειγμάτων. Η τεχνική της χημικής καταστολής (δέσμευση των ιόντων της κινητής φάσης) δεν είναι πλέον μονόδρομος για την ιοντική χρωματογραφία, ενώ τα υγρά έκλουσης δεν είναι αναγκαστικά υδατικά διαλύματα. Παράλληλα, εκτός από τον αγωγιμομετρικό ανιχνευτή, έχει γίνει εφικτή η ενσωμάτωση συστημάτων ανίχνευσης υψηλής απόδοσης, καθώς και αντλιών υψηλής απόδοσης, οι οποίες αρχικά ήταν μη συμβατές εξαιτίας των διαβρώσεων που προκαλούσαν τα εκλουστικά υγρά της ιοντικής χρωματογραφίας. Επίσης, ο μηχανισμός διαχωρισμού ιόντων εξελίχθηκε και πλέον είναι δυνατόν να επιτευχθούν διαχωρισμοί με βάση μηχανισμό αποκλεισμού κατά μέγεθος (ion exclusion chromatography), με μηχανισμό ιοντικών αλληλεπιδράσεων (ion interaction chromatography) ή με συνδυασμό μηχανισμών για ταυτόχρονο προσδιορισμό ανιόντων και κατιόντων (πολυδιάστατη ιοντική χρωματογραφία). Πολύ σημαντική είναι επίσης η εισαγωγή στην ιοντική χρωματογραφία της τεχνολογίας των στηλών υψηλής απόδοσης, που βασίζονται σε πληρωτικά υλικά μικρής χωρητικότητας και μικρού μεγέθους σωματιδίων. Επομένως, είναι εμφανές ότι ο όρος ιοντική χρωματογραφία, έπειτα από 25 και πλέον χρόνια ανάπτυξης, έχει διευρυνθεί, με αποτέλεσμα να συμπεριλαμβάνει κάθε τεχνική χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης που αφορά το διαχωρισμό και προσδιορισμό ιοντικών ενώσεων.

Ένα τυπικό σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας (*Σχήμα 2.4.*) αποτελείται από 7 κυρίως τμήματα:

- 1) τα δοχεία παροχής κινητής φάσης, η σύσταση της οποίας μπορεί να είναι σταθερή (ισοκρατική έκλουση) ή μεταβαλλόμενη (βαθμιδωτή έκλουση) κατά τη διάρκεια του χρωματογραφικού διαχωρισμού
- 2) την αντλία, η οποία καθορίζει τη ροή της κινητής φάσης με την παλινδρομική κίνηση ενός ή δύο πιστονιών, τα οποία τοποθετούνται σε σειρά ή παράλληλα
- 3) το σύστημα εισαγωγής δείγματος, το οποίο αποτελείται από βρόχο καθορισμένου όγκου και μπορεί να συνοδεύεται από σύστημα αυτόματης δειγματοληψίας
- 4) την αναλυτική στήλη, η οποία είναι υπεύθυνη για το χρωματογραφικό διαχωρισμό και συνήθως έχει ως υλικό στήριξης συμπολυμερές στυρενίου / διβινυλοβενζολίου με κάποιο ποσοστό σταυροδεσμών ή πηκτική διοξειδίου του πυριτίου (silica gel), όπου στην περίπτωση του ιοντανταλλακτικού μηχανισμού το υλικό στήριξης έχει τροποποιηθεί χημικώς με την προσθήκη δραστικών ιοντανταλλακτικών ομάδων

- 5) το σύστημα καταστολής, το οποίο μειώνει με χημικό, ηλεκτροχημικό ή ηλεκτρονικό τρόπο την αγωγιμότητα υποβάθρου και επομένως τοποθετείται, χωρίς να είναι πάντα απαραίτητο, μόνο στην περίπτωση που ο ανιχνευτής είναι αγωγιμομετρικός
- 6) τον ανιχνευτή
- 7) το σύστημα ελέγχου, το λογισμικό επεξεργασίας και τη μονάδα αποθήκευσης των δεδομένων.

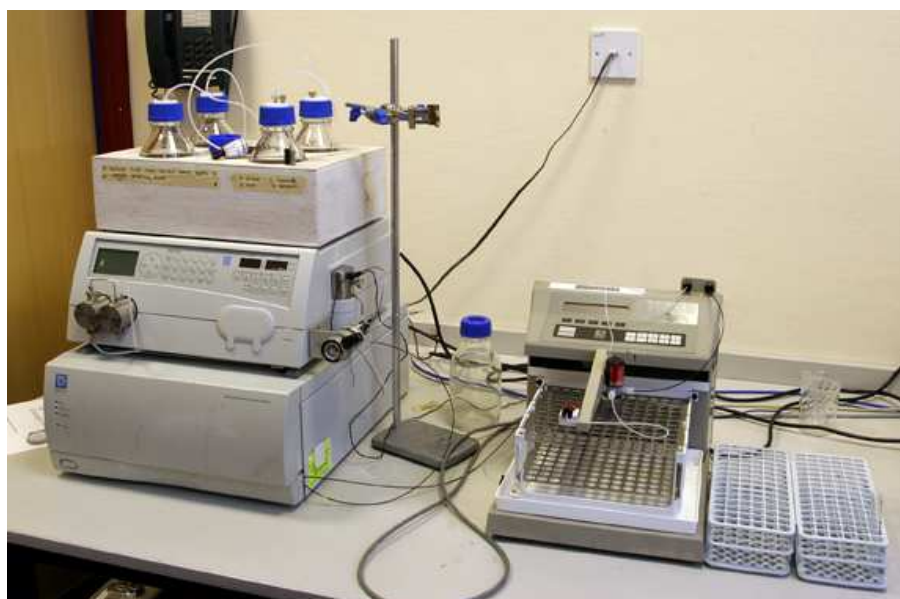
Με εξαίρεση το θάλαμο της αντλίας, το υλικό κατασκευής των τμημάτων της ιοντικής χρωματογραφίας είναι το οργανικό πολυμερές PEEK (Poly Ether Ether Ketone), το οποίο είναι ανθεκτικό σε όλη την περιοχή του pH (Μέγκουλας, 1975).



**Σχήμα 2.4.:** Διάγραμμα ροής κινητής φάσης (→), υγρού καταστολής (···→) και ηλεκτρονικού σήματος (→), ιοντικού χρωματογράφου με δύο (2) στήλες και σύστημα χημικής καταστολής (Δεμέντζος et al., 1997)

### 2.2.3.2. Μεθοδολογία

Ο προσδιορισμός των κυριότερων ιοντικών συστατικών που περιέχονται στη σωματιδιακή ύλη πραγματοποιείται με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας (Ion Chromatography). Η μέθοδος είναι απλή και θεωρείται η πλέον αξιόπιστη για τα ιοντικά συστατικά. Εφαρμόζεται παγκοσμίως σε ευρεία κλίμακα με μικρές παραλλαγές οι οποίες αφορούν κατά κύριο λόγο την προεργασία του δείγματος, τα τεχνικά χαρακτηριστικά του ιοντικού χρωματογράφου καθώς και τη διάταξη ανίχνευσης. Η μέθοδος έχει μικρό κόστος και πολύ καλά αποτελέσματα. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την συγκεκριμένη ανάλυση είναι το Ionic Chromatography Dionex 2000i και η ανάλυση έλαβε χώρα στο εργαστήριο Ιόντων του Instituto Nazionale di Geophisica e Vulcanologia di Palermo (INGV) (Εικόνα 2.11.).



**Εικόνα 2.11.:** Όργανο Ionic Chromatography Dionex 2000i

(Φωτογραφία: Σεπτέμβριος 2013)

Αρχικά, πρέπει να παρασκευαστούν στο εργαστήριο τα πρότυπα διαλύματα, που χρησιμεύουν στη δημιουργία της πρότυπης καμπύλης αναφοράς, με βάση την οποία πραγματοποιείται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιόντων στα δείγματα. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονται με την προσθήκη αλάτων υψηλής καθαρότητας (> 99 %) σε ultracure απιονισμένο νερό και διατηρούνται στο ψυγείο. Η κατασκευή των καμπυλών αναφοράς γίνεται με τη χρήση του λογισμικού Clarity Chromatography Station για Windows στον υπολογιστή, όπου γίνεται η αποθήκευσή τους καθώς και η αποθήκευση των χρωματογραφικών κορυφών.

Το εκλουστικό διάλυμα που χρησιμοποιείται για την ανάλυση των ανιόντων είναι μίγμα φθαλικού οξέος και υδροξειδίου του λιθίου ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) συγκέντρωσης 4 mM, σε pH 4,2. Το αντίστοιχο εκλουστικό για τα κατιόντα είναι διάλυμα Methane sulfonic acid 3 mM. Αρχικά παρασκευάζονται συμπυκνωμένα διαλύματα εκλουστικού (40 mM μίγματος φθαλικού οξέος με υδροξείδιο του λιθίου σε pH 4,2 και 30 mM Methane sulfonic acid).

Το εκλουστικό που χρησιμοποιείται κάθε φορά παρασκευάζεται από το συμπυκνωμένο διάλυμα με 1 / 10 αραιώσή του με ultrapurε απιονισμένο νερό. Πριν τη χρήση του διηθείται με συσκευή διήθησης κενού μέσω φίλτρων 0,45 μm. Ακολουθεί διαλυτοποίηση του εκλουστικού σε λουτρό υπερήχων για περίπου 10 min. Κατόπιν το δοχείο με το εκλουστικό απαερώνεται για περίπου 10 min με τη διαβίβαση αερίου ηλίου (He).

Ο κυριότερος μηχανισμός της ιοντικής χρωματογραφίας είναι ο διαχωρισμός των ιόντων με χρήση ρητινών. Το δείγμα εκχύνεται σε ρεώμενο εκλουστικό υπό την μορφή ιόντων (κινητή φάση και μετά διέρχεται από ιονταλλακτική στήλη (συνθήκες υψηλής πίεσης). Ρόλος των ιόντων της κινητής φάσης είναι η απελευθέρωση των ιόντων του δείγματος από τη στατική φάση μετά από την σύζευξή τους. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας, τα ιόντα του διαλύματος διαχωρίζονται με βάση την σχετική συγγένειά τους με την στήλη. Ως πληρωτικό υλικό χρησιμοποιούνται ιονταλλακτικές ρητίνες, οι οποίες είναι συνδεδεμένες με αδρανή σωματίδια πολυμερών υλικών. Ταυτόχρονα, χρησιμοποιούνται συνθετικά πολυμερή που είναι σταθερά σε μεγάλο εύρος pH. Η διαφοροποίηση και ο διαχωρισμός των ιόντων στηρίζεται κυρίως στην αλληλεπίδρασή τους σε κινητή και στατική φάση. Τα ιόντα συγκρατούνται λόγω ιονταλλαγής πάνω στις αντίθετα φορτισμένες ομάδες της στατικής φάσης. Η ρητίνη που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ανιόντων είναι ανταλλάκτης ανιόντων. Συνήθως χρησιμοποιούνται πολυμερή πολυστυρολίου / διβινυλοβενζολίου τα οποία καλύπτονται εξωτερικά από στρώμα σουλφονικού οξέος.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε γιατί προσφέρει τη δυνατότητα ανάλυσης των ιόντων με:

- α) μικρό χρόνο ανάλυσης,
- β) υψηλή ευαισθησία,
- γ) μεγάλη εκλεκτικότητα
- δ) δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης
- ε) εύκολη προετοιμασία δείγματος.

Ο χρόνος που απαιτείται για τη λήψη ενός φάσματος όλων των ανιόντων δε ξεπερνά τα 25 min, ενώ για τα κατιόντα τα 15 min. Η ευαισθησία της μεθόδου είναι αρκετά υψηλή καθώς παρέχει τη δυνατότητα ταυτοποίησης ιόντων της τάξης των ppb χωρίς προηγούμενη προσυγκέντρωση των δειγμάτων. Το όριο ανίχνευσης ενός δείγματος με απευθείας έγχυση μπορεί να φτάσει και τα 10 ppb. Η εκλεκτικότητα εξασφαλίζεται με την επιλογή του κατάλληλου συστήματος διαχωρισμού και ανίχνευσης, ανάλογα με το είδος του δείγματος. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της ιοντικής χρωματογραφίας είναι η δυνατότητα ταυτόχρονου προσδιορισμού διαφορετικών συστατικών ενός δείγματος. Στην συγκεκριμένη εργασία προσδιορίστηκαν  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ .

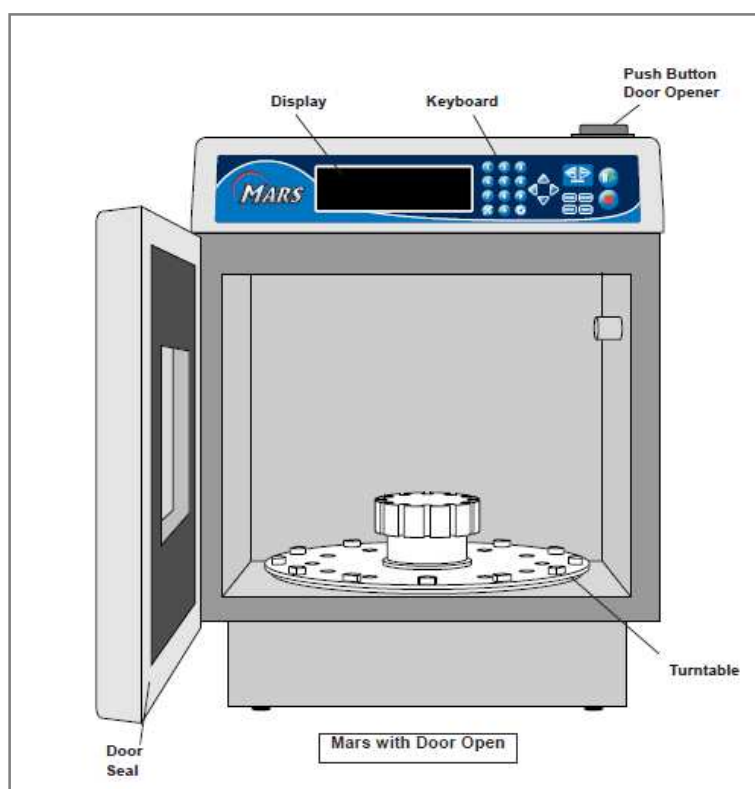
## 2.2.4. Χώνεψη Στερεών και Υγρών Δειγμάτων με Μικροκύματα (Microwave Digestion) – Εδάφη και Φυτά

### 2.2.4.1. Αρχή Λειτουργίας Οργάνου

Το σύστημα Ταχείας Αντίδρασης Μικροκυμάτων, μοντέλο MARS ® , είναι σχεδιασμένο για εργαστηριακή χρήση χώνεψης, διάλυσης, υδρόλυσης, εκχύλισης ή ξήρανσης ενός μεγάλου φάσματος υλικών . Πρωταρχικός σκοπός του είναι η γρήγορη προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση με την χρήση της μεθόδου της Ατομικής Απορρόφησης (AA) και του Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP), της Φασματοσκοπίας Εκπομπής καθώς και για αέρια ή υγρή Χρωματογραφία .

Στην παρούσα εργασία, η τεχνική έγινε στο εργαστήριο Ηφαιστειολογίας του Dipartimento Scienze della Terra e del Mare (DiSTeM) του Πανεπιστημίου του Παλέρμο και το μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε είναι το Mars XPRESS (Εικόνα 2.12.). Αυτό αποτελείται από:

- α) ένα σύστημα ισχύος μικροκυμάτων με επιλέξιμο χειριστή εξόδου
- β) ισχύ που κυμαίνεται από 0 έως 1200 watts  $\pm$  15 %, ( 1500 watts  $\pm$  15 % με χρήση της μεθόδου IEC )
- γ) μια κοιλότητα μικροκυμάτων επικαλυμμένη με φθοροπολυμερές,
- δ) μια κοιλότητα που περιλαμβάνει έναν ανεμιστήρα εξάτμισης καθώς επίσης και σωληνώσεις για τη διαφυγή των καπνών,



**Εικόνα 2.12.:** Όργανο MarsXpress

([http://www.gso.uri.edu/icpms/how\\_does.htm](http://www.gso.uri.edu/icpms/how_does.htm))



- ε) ένα ψηφιακό υπολογιστή που ελέγχει την ισχύ, την θερμοκρασία και την πίεση εντός των δοχείων (40 υψηλής πίεσης δοχεία) (Εικόνα 2.12.), ο οποίος περιλαμβάνει 100 προγράμματα που περιέχουν από ένα (1) έως πέντε (5) στάδια το καθένα,
- στ) ένα εναλλασσόμενο σύστημα βάσης που περιστρέφει το δείγματα 360° μέσα στον φούρνο μικροκυμάτων (Εικόνα 2.13.),
- ζ) μία πόρτα ασφαλείας με σύστημα κλειδώματος ικανό να αποτρέπει τις εκπομπές μικροκυμάτων όταν η πόρτα είναι ανοιχτή ([http://www.gso.uri.edu/icpms/how\\_does.htm](http://www.gso.uri.edu/icpms/how_does.htm)).



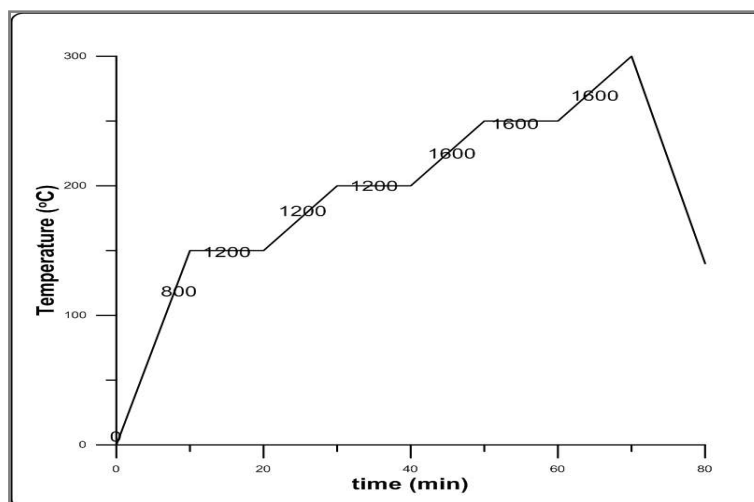
**Εικόνα 2.13.:** Περιστρεφόμενη βάση με δοχεία.

(Φωτογραφία: Οκτώβρης 2013)

Βασική αρχή λειτουργίας του είναι η χρήση της ενέργειας των μικροκυμάτων για θέρμανση δειγμάτων, ενώσεις όπως το νερό και άλλα πολικά υγρά απορροφούν την ενέργεια αυτή αρκετά γρήγορα. Το δείγμα αρχικά τοποθετείται σε ένα διαφανές κυλινδρικό δοχείο με ένα πολικό υγρό ή ιοντικό διάλυμα (συνήθως ένα οξύ) και έπειτα, μαζί με αυτό τοποθετείται στο μηχάνημα. Εν συνεχεία, υποβάλλεται σε ταχεία θέρμανση, με τιμές θερμοκρασίας και πίεσης αρκετά υψηλές, με αποτέλεσμα να προκληθεί χώνεψη ή και διάλυσή του σε σύντομο χρονικό διάστημα. Ταυτόχρονα, ένας μικροϋπολογιστής ελέγχει και ρυθμίζει τα στάδια της διαδικασίας. Σε πλήρη ισχύ, παραδίδει περίπου 1.200 watts ( 1500 watts IEC ) της ενέργειας μικροκυμάτων σε συχνότητα 2,450 MHz ([http://www.gso.uri.edu/icpms/how\\_does.htm](http://www.gso.uri.edu/icpms/how_does.htm)).

#### 2.2.4.2. Μεθοδολογία

Η τεχνική χώνεψης στερεών και υγρών δειγμάτων με μικροκύματα εφαρμόστηκε και στις 2 κατηγορίες δειγμάτων (εδάφη και φυτά) προκειμένου να προσδιοριστεί η σχεδόν ολική συγκέντρωσή των χημικών στοιχείων (Li, Be, B, F, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Cd, Sn, 125 Te, 126 Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl, Pb, Bi, Th, U) στα δείγματα. Αρχικά ζυγίστηκαν 0,250 g από κάθε δείγμα και τοποθετήθηκαν με προσοχή στα διαφανή κυλινδρικά δοχεία. Ανά 10 σωλήνες, 1 ήταν κενός για να χρησιμοποιηθεί ως blank. Έπειτα, τοποθετήθηκαν 3 ml HNO<sub>3</sub> και 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Τα δοχεία αριθμήθηκαν στο πάνω μέρος τους παίρνοντας “ταυτότητες” αντίστοιχες με αυτές των δειγμάτων. Ταυτόχρονα, σε κάποια δοχεία αντί να τοποθετηθούν δείγματα, προστέθηκαν πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (CRM) (NCS DC 87102, NCS DC 87104, NCS DC 77302, NCS DC 77302 για εδάφη, STD NIST1515, NIST1515 για φυτά). Με αυτή την πρακτική καθώς επίσης και με την επανάληψη ορισμένων τυχαίων δειγμάτων, τόσο σε εδάφη όσο και σε φυτά, μπορούμε να ελέγξουμε την απόλυτη ακρίβεια της αναλυτικής μεθόδου. Το πρωτόκολλο δηλώνει η ισχύς να ξεκινήσει από τα 400 Wt και να καταλήξει στα 1200 Wt. Όμως, επειδή τα δείγματα της Νισύρου είναι ηφαιστειακά και τα αποτελέσματα της ιονικής χρωματογραφίας έδειξαν μεγάλες συγκεντρώσεις SO<sub>4</sub>, η μεθοδολογία τροποποιήθηκε και η αρχική ισχύς έγινε 800 Wt ενώ η τελική 1600 Wt (Σχήμα 2.5.)



**Σχήμα 2.5.:** Διάγραμμα που παρουσιάζει την τροποποιημένη μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε

Μετά το πέρας του απαραίτητου χρόνου, τα δοχεία βγαίνουν από τον φούρνο και τοποθετούνται στον εργαστηριακό πάγκο. Ανοίγονται με προσοχή κάτω από την απαγωγό εστία, καθώς βγάζουν τοξικά αέρια, και τοποθετούνται σε falcon σωλήνες. Το δοχείο ξεπλένεται με maximum 20 ml απιονισμένου νερού και το διάλυμα τοποθετείται επίσης στους falcon σωλήνες. Τέλος, προστίθεται απιονισμένο νερό στους σωλήνες μέχρι να φτάσει τα 25 ml. Η τελευταία διαδικασία γίνεται μόνο από ένα άτομο ώστε το λάθος να είναι συστηματικό. Το λευκό ίζημα που περιείχαν κάποια δείγματα είναι πυριτικό άλας ενώ το κίτρινο αέριο που βγήκε από κάποια δείγματα, υποδηλώνει πως χάθηκε κάποιο πτητικό συστατικό.

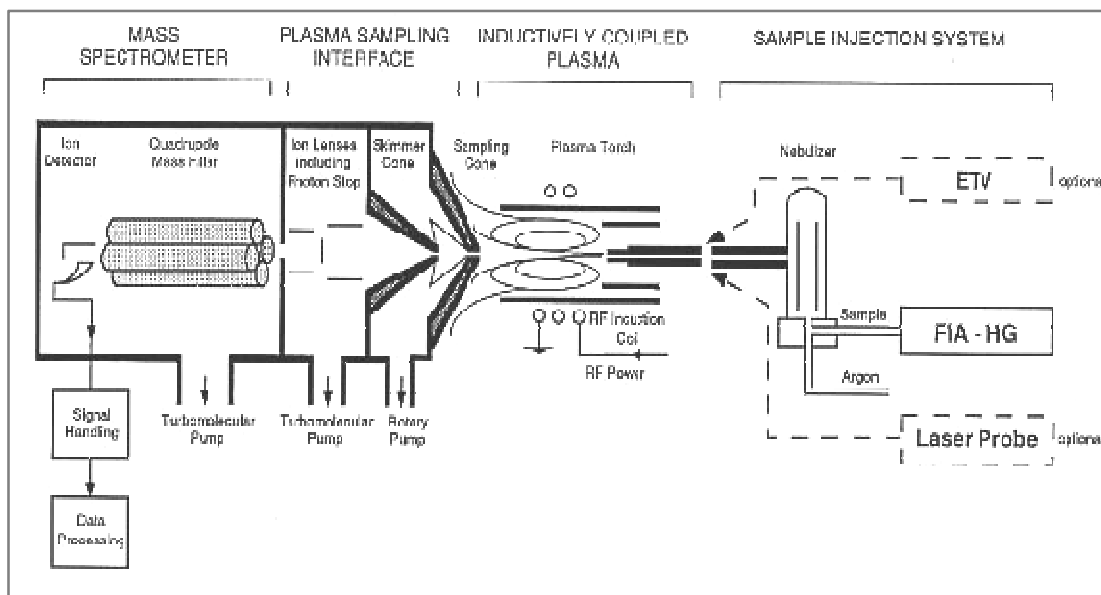
## 2.2.5. Συζευμένες Αναλυτικές Τεχνικές (ICP-MS και ICP-OES) – Εδάφη και Φυτά

### 2.2.5.1. Αρχή Λειτουργίας Οργάνου

Το πλάσμα είναι ένα ηλεκτρικά ουδέτερο μέσο θετικών και αρνητικών σωματιδίων με συνολικό φορτίο περίπου ίσο με 0. Είναι μια κατάσταση ύλης παρόμοια με την αέρια, στην οποία ορισμένα τμήματα των σωματιδίων ιονίζονται. Αυτό, μπορεί να δημιουργηθεί με τρεις (3) διαφορετικές τεχνικές:

- α) Συνεχές ρεύμα πλάσματος (DCP): λαμβάνεται όταν ένα συνεχές ρεύμα πεδίου είναι εγκατεστημένο κατά μήκος των ηλεκτροδίων
- β) Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP): λαμβάνεται όταν ένα πεδίο υψηλής συχνότητας εφαρμόζεται διαμέσου ενός πηνίου
- γ) Πλάσμα μέσω μικροκυμάτων (MIP): λαμβάνεται όταν ένα πεδίο μικροκυμάτων εφαρμόζεται σε μια κοιλότητα

Η μέθοδος ICP είναι η πιο κοινή μέθοδος με χρήση πλάσματος λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων της. Για την παραγωγή του πλάσματος χρησιμοποιείται συνήθως ένα μονατομικό αέριο. Η χρήση του Ar για αυτή την διαδικασία, είναι αρκετά σύνηθες φαινόμενο, καθώς είναι ένα ευγενές μονατομικό αέριο με υψηλή ενέργεια ιονισμού (15.76 eV) και είναι και χημικά αδρανές. Αυτό έχει σαν συνέπεια να εκπέμπει ένα απλό φάσμα καθώς και να διεγείρει και να ιονίζει πολλά από τα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα, χωρίς όμως να δημιουργεί σταθερές χημικές ενώσεις μεταξύ του ίδιου αλλά και των αναλυθέντων στοιχείων. Επιπλέον είναι πιο σύνηθες σαν στοιχείο σε σχέση με τα υπόλοιπα ευγενή αέρια. Το Ar ρέει με ταχύτητα 12 - 15 l / min μέσα στα ομόκεντρα κανάλια του φακού της ICP. Η συχνότητα ραδίου (RF) που φορτίζει τα πηνία του οργάνου συνδέεται με μία RF γεννήτρια. Με την παροχή ισχύος στο πηνίο από την γεννήτρια, τα μαγνητικά και ηλεκτρικά πεδία που βρίσκονται υπό ταλάντωση εγκαθίστανται στο τέλος της δάδας (Σχήμα 2.6.). Με την εφαρμογή λοιπόν του σπινθήρα στο Ar που ρέει δια μέσου του πυρσού της ICP, τα ηλεκτρόνια φεύγουν από τα άτομα του Ar και σχηματίζουν ιόντα. Τα ιόντα αυτά ταλαντεύονται στα πεδία και ενώνονται με άλλα άτομα σχηματίζοντας ένα εκφορτισμένο πλάσμα θερμοκρασίας περίπου 10000K. Η συχνότητα λειτουργίας των γεννητριών ποικίλει, αλλά στα πιο εμπορικά μηχανήματα είναι είτε 27.12 είτε 40.68MHz .



**Σχήμα 2.6:** Σχηματική περιγραφή του οργάνου ICP - MS

(<http://www.speciation.net/Database/Instruments/CEM/MARS-Xpress-;i1197>)

Το δείγμα εισέρχεται στο ICP πλάσμα σαν αεροζόλ αναροφώντας ένα υγρό ή ένα διαλυμένο στερεό δείγμα σε έναν νεφελοποιητή. Μόλις το αεροζόλ εισέλθει στην δάδα, αποσυντίθεται και τα στοιχεία του μετατρέπονται σε αέρια άτομα που αργότερα ιονίζονται προς το τέλος του πλάσματος. Το πλάσμα του Ar είναι εξαιρετική πηγή ιόντων. Τα ιόντα της πηγής τότε συγκεντρώνονται σε ηλεκτροστατικούς φακούς στην είσοδο της οπής της φασματομετρίας μάζας. Μόλις τα ιόντα διαχωριστούν και βρεθεί η αναλογία μάζας και φόρτισης, μπορούν να είναι ανιχνεύσιμα και να καταμετρηθούν. Ο ανιχνευτής, πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων, μεταφράζει το νούμερο των ιόντων που τον “χτυπούν” σε ένα ηλεκτρικό σήμα, το οποίο υπολογίζεται και σχετίζεται με τον αριθμό των ατόμων του συγκεκριμένου στοιχείου στο δείγμα μέσω της χρήσης των προτύπων βαθμονόμησης (Εικόνα 2.14.).



**Εικόνα 2.14.:** Πρότυπα βαθμονόμησης

(<http://www.speciation.net/Database/Instruments/CEM/MARS-Xpress-;i1197>)

### 2.2.5.2.1. Μεθοδολογία Φασματομετρίας Μάζας με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-MS)

Η τεχνική ICP-MS είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την διερεύνηση πολλών υλικών. Ο συνδυασμός των πολλαπλών σημείων βαθμονόμησης και τα συμβατικά στοιχειακά εσωτερικά standards, επιτρέπουν τον ακριβή προσδιορισμό 47 στοιχείων, συμπεριλαμβανομένων και των σπάνιων γαιών, με την χρήση απλών αλλά και πιο σύνθετων διαλυμάτων.

Στην παρούσα εργασία, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν άμεση βαθμονόμηση του οργάνου μέσω προετοιμασίας του δείγματος και διαδικασίες μείωσης δεδομένων καθώς και παροχή εκτεταμένης κάλυψης του στοιχείου για μεγαλύτερη ακρίβεια και λιγότερο χρόνο σε σχέση με άλλες εναλλακτικές αναλυτικές αναλύσεις. Η ακρίβεια που δόθηκε ήταν κοντά ή και καλύτερη του 5% RSD (relative standard deviation) και για τα περισσότερα στοιχεία επιτεύχθηκε με ένα ποσοστό της τάξεως 5 με 10 % (RSD) ενώ διατηρήθηκαν επίσης και χαμηλά όρια ανίχνευσης: από 0.1 σε <math><1 \text{ ng g}^{-1}</math> για την πλειοψηφία των στοιχείων ενώ για κάποια άλλα από  $1 \text{ ng g}^{-1}$  έως  $5 \mu\text{g g}^{-1}$ . Στην περίπτωση των σπάνιων γαιών, τα όρια ανίχνευσης ήταν αρκετά χαμηλά ( $1 \text{ pg g}^{-1}$  -  $5 \text{ pg g}^{-1}$ ).



**Εικόνα 2.15.:** Όργανο ICP-MS Agilent 7500ce

(Φωτογραφία: Οκτώβρης 2013)

Η στοιχειακή ανάλυση έγινε στο εργαστήριο Κύριων Στοιχείων και Ιχνοστοιχείων του Instituto Nazionale di Geophisica e Vulcanologia (INGV) με την χρήση του οργάνου ICP-MS Agilent 7500ce (Εικόνα 2.15.) εξοπλισμένο με Micromist νεφελοποιητή, Scott αίθουσα διπλού ψεκασμού, τριπλό κανάλι περισταλτικής αντλίας, αυτόματο δειγματολήπτη (ASX-500, Cetac) και Octopole Reaction System για αφαίρεση των παρεμβολών από τις πολυατομικές μάζες και τα ισοβαρικά ισότοπα. Οι παρεμβολές είναι το βασικό πρόβλημα της ICP-MS τεχνικής επειδή ο τετραπολικός αναλυτής μάζας παρουσιάζει πρακτικούς περιορισμούς επίλυσης (περίπου 0.5 AMU). Η φασματική

επικάλυψη για ιόντα παρόμοιας μάζας και για πολυατομικά μόρια μπορεί να συμβεί. Χαρακτηριστικά είναι τα παραδείγματα  $^{40}\text{Ca}$  και  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{113}\text{Cd}$  και  $^{113}\text{In}$  για πολυατομικά φαινόμενα και τα παραδείγματα αυτά περιλαμβάνουν  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  σε  $^{75}\text{As}$  και  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  σε  $^{56}\text{Fe}$ . Μια καλή προσέγγιση για την αφαίρεση των παρεμβολών είναι η ανάπτυξη αντίδρασης ή σύγκρουσης των κυττάρων διεπαφής. Χρησιμοποιεί μία πολυπολική υψηλής συχνότητας ιοντική αντίσταση που λειτουργεί μόνο σε ραδιοσυχνότητα και έχει σαν αποτέλεσμα να συγκεντρώνεται σε ιόντα που συγκρούονται και αντιδρούν με μόρια σύγκρουσης / αντίδρασης αερίων ( $\text{H}_2$  ή  $\text{He}$ ), προκειμένου με την είσοδό τους να αλληλεπιδράσουν με τμήματα του δείγματος του περιεχόμενου πλάσματος αναλυτή ώστε τα παρεμβαλλόμενα τμήματα να αφαιρεθούν.

Πριν από κάθε σειρά μέτρησης, χρησιμοποιούνται ρυθμιστικά διαλύματα των 10 ppb Li, Co, Y, Ce και Tl σε 2%  $\text{HNO}_3$  για βαθμονόμηση μάζας, ανάλυση, θέση δάδας και ο πολλαπλασιαστής βαθμονόμησης. Αυτό ακολουθείται από βελτιστοποίηση οργάνου, νεφελοποιητή (Ar) ροής βελτιστοποίησης, φακούς βελτιστοποίησης και έλεγχο απόδοσης του οργάνου. Η φασματομετρία μάζας βαθμονομήθηκε με την χρήση external standards που περιλαμβάνουν 43 στοιχεία (Li, Be, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, REE στοιχεία, Tl, Pb, Bi, Th, U) με ένα πρότυπο πολυστοιχειακό διάλυμα που παρασκευάζεται καθημερινά και 10 φορές ώστε να ληφθεί η πρότυπη καμπύλη με 11 σημεία βαθμονόμησης. Οι συγκεντρώσεις εξωτερικών προτύπων κάθε στοιχείου επιλέχθηκαν με σκοπό να περικλείουν τις αναμενόμενες στοιχειακές συγκεντρώσεις των δειγμάτων στο διάλυμα της ICP-MS ανάλυσης: 0.1–100  $\mu\text{g/L}$  for Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Rb, Sr, Cd, Tl, και U, 0.10–5.00  $\text{mg/L}$  για Li, Be, Ti, V, Cr, Mn, Ni, As, Se Mo, Ba, και La, and 0.50–100.00  $\text{mg/L}$  για Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, Cu, και Pb.

Πλήρως ποσοτική μέτρηση μπορεί να μην έχει τα επιθυμητά αποτελέσματα λόγω της μεταβολής της ευαισθησίας του οργάνου κατά τη διάρκεια των αναλύσεων και με την εισαγωγή των διαφόρων δειγματικών στρωμάτων. Αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να παρακολουθούνται και να διορθώνονται για να αποκτήσουν επαρκή και ακριβή δεδομένα. Οι διακυμάνσεις της ευαισθησίας κατά τη διάρκεια μίας αναλυτικής μεθόδου μπορούν να αποφευχθούν με την χρήση internal standard merging. Στην συγκεκριμένη ανάλυση, χρησιμοποιήθηκε  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{185}\text{Re}$  σε τελική συγκέντρωση 8  $\mu\text{g/l}$  για το καθένα, σαν internal standards προστέθηκαν απευθείας με μια κατάλληλη συσκευή που αναμειγνύει τα internal standards με το δείγμα, ακριβώς πριν τον νεφελοποιητή. Τέλος, μετά την χρήση κάθε δείγματος, γίνεται καθαρισμός τεμαχίων του οργάνου για 60s με χρήση διαλύματος 0.5%  $\text{HCl}$  και 2%  $\text{HNO}_3$  και έπειτα, ακόμα μια φορά, για < 60 s με χρήση διαλύματος 2%  $\text{HNO}_3$ , ώστε να μειωθούν τα λάθη λόγω παρεμβολών στα δείγματα.

### 2.2.5.2.2. Μεθοδολογία Φασματοσκοπίας Οπτικής Εκπομπής με Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-OES)

Η τεχνική της ICP-OES είναι αντίστοιχη με αυτήν της ICP-MS. Το δείγμα υποβάλλεται σε θερμοκρασίες αρκετά υψηλές ώστε να προκληθεί διάσπαση του σε άτομα αλλά και να ιονιστεί. Μόλις τα άτομα ή τα ιόντα βρεθούν σε διεγερμένες καταστάσεις, μπορούν να μεταβούν σε κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας μέσω αυτής της εκπομπής. Στην oes μετράται η ένταση του φωτός που εκπέμπεται σε συγκεκριμένα μήκη κύματος και χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει τις συγκεντρώσεις των στοιχείων ενδιαφέροντος. Για την επίτευξη της συγκεκριμένης ανάλυσης έγινε η χρήση του οργάνου ICP-OES Jobin-Yvon Ultima2 της Horiba στο εργαστήριο Κύριων Στοιχείων και Ιχνοστοιχείων του Istituto Nazionale di Geophisica e Vulcanologia (INGV) (Εικόνα 2.16.).



**Εικόνα 2.16.:** Όργανο ICP-OES Jobin-Yvon Ultima2 της Horiba

(Φωτογραφία: Νοέμβρης 2013)

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η Gaussian mode, στην οποία το λογισμικό κάνει έλεγχο για την θεωρητική θέση της κορυφής με αποτέλεσμα να προσδιορίζει μία γκαουσιανή καμπύλη ανάλογη των σημείων και μετά να καθορίζει την περιοχή που εσωκλείει η καμπύλη. Η μέθοδος αυτή μπορεί να αντισταθμίσει τις μικρές μεταβολές στις θέσεις των κορυφών. Ο χρόνος αντιστάθμισης είναι μικρός κυρίως γιατί η καμπύλη αποτελείται από 9 σημεία μέτρησης. Αρχικά ένα πεδίο υψηλής ενέργειας ραδιοσυχνότητας προσκρούει σε ένα ρεύμα αερίου Ar. Έπειτα ένας σπινθήρας χρησιμοποιείται για τον ιονισμό του, ο οποίος σχηματίζει ένα παρατεταμένο πλάσμα λόγω επαγωγικής σύζευξης με υψηλής ραδιοσυχνότητας πεδίο και του συνεχούς εφοδιασμού του φακού με Ar.

Διαλύματα διαπερνούν το πλάσμα με μορφή αεροζόλ. Αυτό ξηραίνεται με αποτέλεσμα τα σωματίδια να σπάνε και τα στοιχεία να διεγείρονται από την αλληλεπίδραση της διεγερμένης κατάστασης του Ar με το πλάσμα. Καθώς κάθε άτομο επιστρέφει σε κατάσταση εδάφους, από την διέγερση εκπέμπονται φωτεινά μήκη κύματος που υποδηλώνουν την πηγή προέλευσή τους. Η ένταση εκπομπής καταγράφεται για κάθε στοιχείο στα πρότυπα διαλύματα και η καμπύλη βαθμονόμησης σχηματίζεται. Για την διαδικασία χρησιμοποιούνται 5 πρότυπα διαλύματα που παρασκευάζονται από προηγούμενα πρότυπα. Τα καινούρια διαλύματα συγκρίνονται με τα παλαιότερα και αν τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά ξεκινά η διαδικασία. Το όργανο τίθεται σε λειτουργία και βαθμονομείται από τα πρότυπα. Τα δείγματα μετρώνται ανάλογα με την βαθμονόμηση των blanks.

Αν και χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές στοιχειακές αναλύσεις, η ανάλυση ICP έχει γενικά μια σχετική τυπική απόκλιση (RSD) από 0,1% έως 1% (σχήμα 1) επί των αρχικών δεδομένων και των επαναλήψεων, κάτι που εξαρτάται κυρίως από το υλικό του δείγματος. Αυτό είναι αρκετά ασαφές σε υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης σε στερεά, για παράδειγμα, μία συγκέντρωση 60% σημαίνει ότι το τελικό αποτέλεσμα μπορεί να απαιτήσει σειριακές αραιώσεις για να δώσει μια χρησιμοποιήσιμη συγκέντρωση. Μια μικρή παραλλαγή στην απόδοση του οργάνου είναι η ενίσχυσή του λόγω του υψηλού συντελεστή αραίωσης. Αυτό μπορεί να έχει δραματικές επιπτώσεις στο τελικό αποτέλεσμα. Ακόμη και αν μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια ασθενέστερη στοιχειακή γραμμή ανάλυσης, ο μειωμένος λόγος σήματος προς θόρυβο θα υποβαθμίσει την ακρίβεια του τελικού αποτελέσματος. Σε ακατέργαστη μορφή της, η ανάλυση είναι υπερβολικά ασαφής και δεν επιτρέπει την ανάλυση της υψηλής συγκέντρωσης ή υψηλής αξίας στοιχείων σε συμπυκνωμένη μορφή χωρίς να υποστούν σημαντικές διακυμάνσεις στα αποτελέσματα. Για να δημιουργηθούν ακριβή και επαρκή στοιχεία για την ανάλυση των υψηλής τιμής και συγκέντρωσης στοιχείων πρέπει να χρησιμοποιηθούν άλλα μέσα - εσωτερικά πρότυπα (βλέπε ICP-ms) και στατιστικές επεξεργασίες και μορφοποίησης των δεδομένων.



### 2.2.6. Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης Ψυχρού Ατμού (CV – AAS) – Εδάφη και Φυτά

Ο Hg είναι ένα τοξικό βαρύ μέταλλο. Αυτός μόλις απελευθερωθεί στο περιβάλλον, εξατμίζεται στον αέρα και εισέρχεται με την αναπνοή στον ανθρώπινο οργανισμό. Είναι αρκετά ανθεκτικός στο περιβάλλον και έχει την τάση να βιοσυσσωρεύεται στους ιστούς ζώων και φυτών. Μία σημαντική φυσική πηγή Hg είναι τα ηφαίστεια. Λόγω της τοξικότητάς του τόσο στην ύπαιθρο όσο και στο εργαστήριο τηρήθηκαν όλα τα πρωτόκολλα για αποφυγή μόλυνσης. Η μέτρηση του Hg έγινε στο εργαστήριο Βαρέων Μετάλλων του Istituto Nazionale di Geophisica e Vulcanologia (INGV), με χρήση του οργάνου SMS 100 Solid Mercury Analysis Systems (Εικόνα 2.17.).

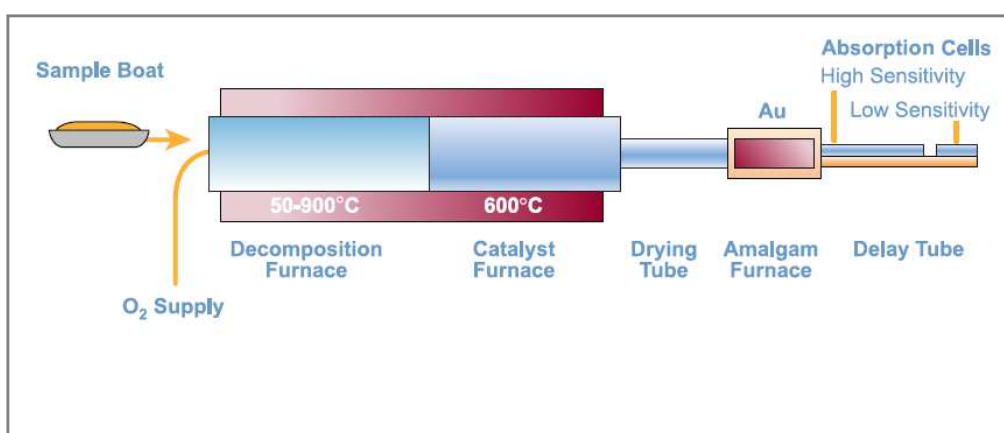


**Εικόνα 2.17.:** Όργανο SMS 100 Solid Mercury Analysis Systems με φιάλη οξυγόνου  
(Φωτογραφία: Οκτώβρης 2013)

Το δείγμα αρχικά τοποθετείται σε φούρνο για να αποβάλλει την υπάρχουσα υγρασία σε θερμοκρασία μικρότερη των 36° C. Έπειτα, ποσότητά του τοποθετείται σε μικρές “βάρκες” και τέλος σε έναν φούρνο πλούσιο σε οξυγόνο για να απελευθερώσει και να αποσυνθέσει τα προϊόντα συμπεριλαμβανομένου και του Hg. Η ποσότητα του δείγματος εξαρτάται από το είδος του (φυτό ή έδαφος), από την θέση του στον χάρτη

(μικρότερη ποσότητα για τα δείγματα κοντά σε φουμαρολικές περιοχές) και από την περιεκτικότητα του σε S.

Τα προϊόντα μεταφέρονται με το ρεύμα του οξυγόνου στο καταλυτικό τμήμα του κλιβάνου. Τα αλογόνα και τα οξείδια του αζώτου παγιδεύονται στον καταλύτη. Οι εναπομείναντες ατμοί μεταφέρονται σε αμάλαμα όπου εκεί παγιδεύεται ο Hg. Μετά το σύστημα ξεπλένεται με οξυγόνο για να απομακρυνθούν οποιαδήποτε αέρια ή προϊόντα αποσύνθεσης, το αμάλαμα θερμαίνεται γρήγορα και απελευθερώνει σε αέρια μορφή τον Hg. Το οξυγόνο που ρέει μέσα στο όργανο, φέρει τους ατμούς του Hg μέσω ενός κυττάρου απορρόφησης που είναι τοποθετημένο σε φωτεινή διαδρομή ενός μόνο μήκους κύματος του φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης (Σχήμα 2.7.). Η απορρόφηση μετράται σε μήκος κύματος των 253,7 nm ως συνάρτηση του Hg συγκέντρωση στο δείγμα.



**Σχήμα 2.7.:** Σχηματική απεικόνιση του οργάνου

(PerkinElmer, 2015. Manual)

# **Μέρος 3<sup>ο</sup>**

## **Αποτελέσματα και Συζήτηση**

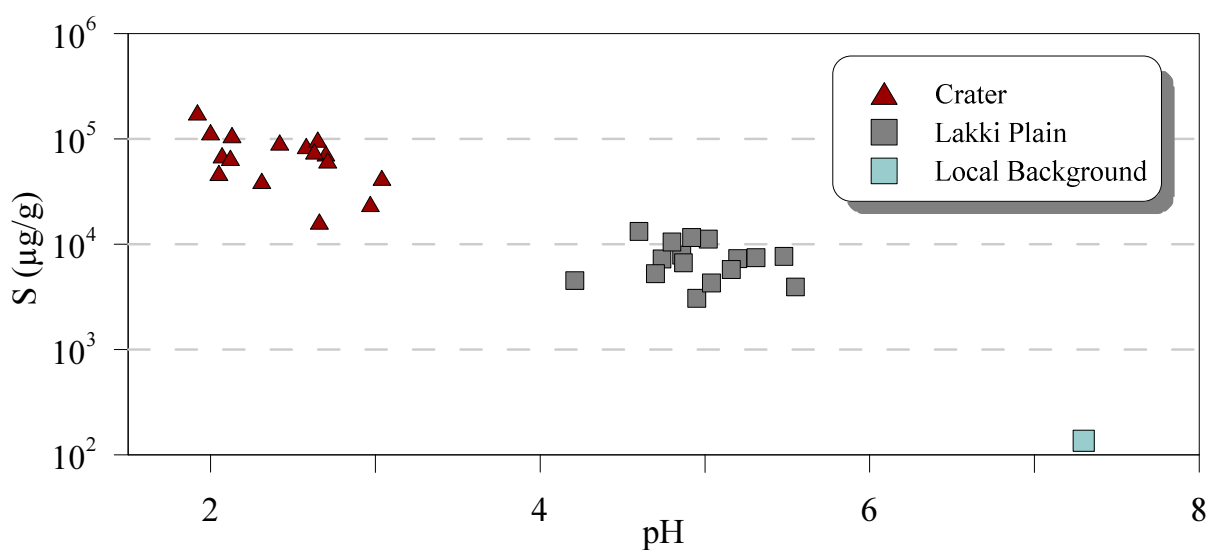
### 3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

#### 3.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες

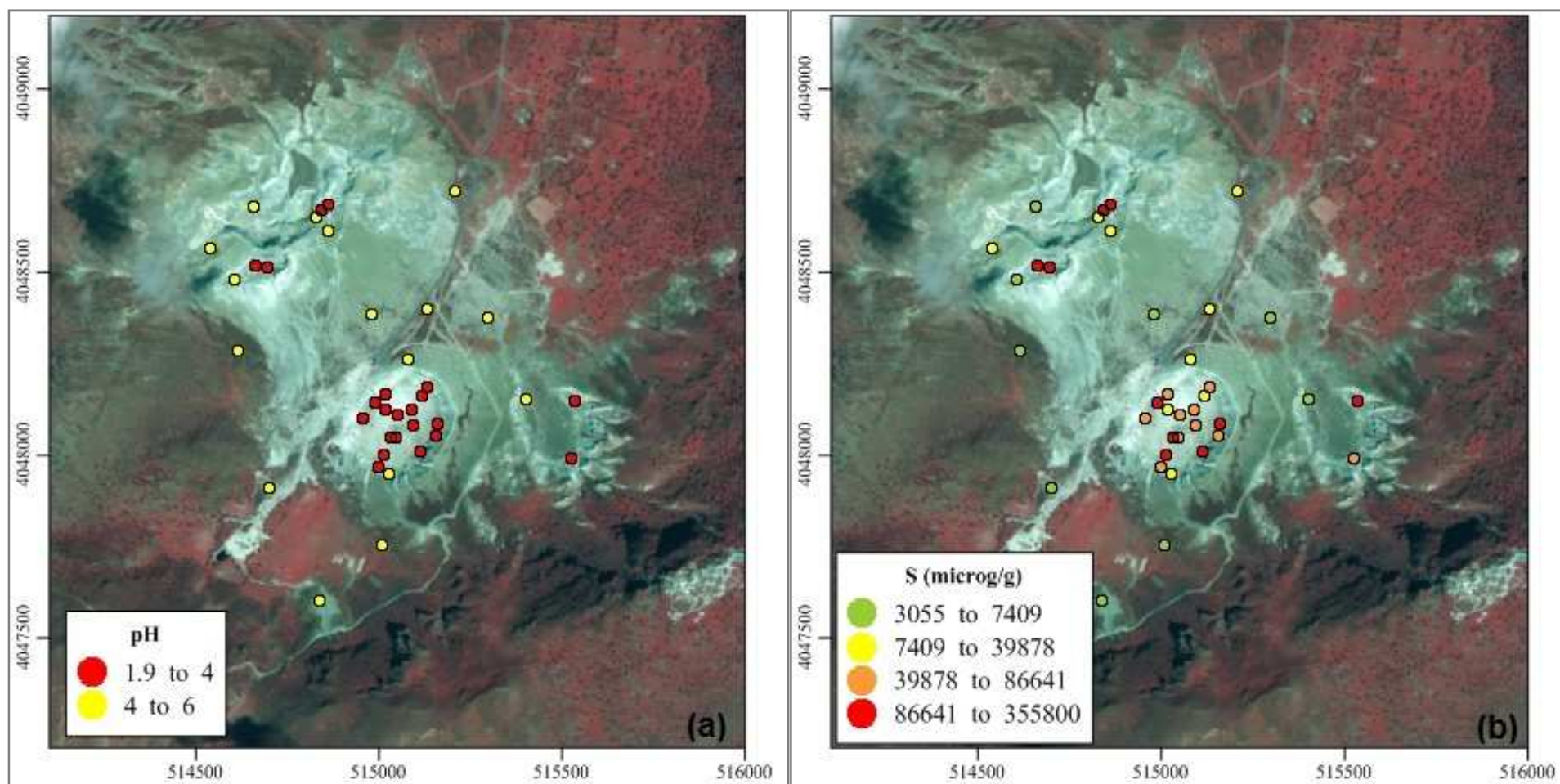
##### 3.1.1. Οξύτητα εδάφους

Το pH είναι μία σημαντική παράμετρος που μπορεί να συμβάλλει στην εξαλλοίωση του εδάφους και ως συνέπεια στην γεωχημική κινητικότητα των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων. Οι τιμές που μετρήθηκαν, υποδεικνύουν μια μεγάλη διακύμανση, από 1.9 έως 7.2, με τις χαμηλότερες τιμές να εκφράζονται εκεί που η φουμαρολική δραστηριότητα είναι πιο έντονη (Πίνακας 3.1. και 3.2.). Ο καλός αρνητικός συσχετισμός ανάμεσα στην συγκέντρωση του S και στις τιμές του pH, είναι μάρτυρας της επίδρασης της διαφυγής του H<sub>2</sub>S στις κρατερικές περιοχές (Εικόνα 3.1.). Το H<sub>2</sub>S είναι από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των φουμαρολικών αερίων στο περιβάλλον της Νισύρου, και σε ρηχά οξειδωτικά περιβάλλοντα παράγει μεγάλα ποσά H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στα εδάφη. Με βάση λοιπόν τις τιμές του pH, είναι δυνατόν να διαχωριστούν τρεις (3) κύριες κατηγορίες:

- α) τα εδάφη της ενεργής φουμαρολικής περιοχής του κρατήρα του Στέφανου (1.9 - 3.4)
- β) τα εδάφη της Κοιλιάδας Λακκί (4.2 – 5.8)
- γ) το έδαφος υποβάθρου (7.2) (Σχήμα 3.1.)



Σχήμα 3.1.: Διάγραμμα συσχετισμού μεταξύ pH και S



**Εικόνα 3.1.:** Χάρτες που δείχνουν (a) τις τιμές του pH και (b) τις συγκεντρώσεις του S στα σημεία δειγματοληψίας

### 3.1.2. Ορυκτολογική σύσταση

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση XRD δείχνουν την εμφανή διαφοροποίηση των ορυκτών των δειγμάτων των εδαφών της Κοιλάδας Λακκί συγκριτικά με τα δείγματα του κρατήρα Στέφανος. Τα εδάφη της Κοιλάδας Λακκί αποτελούνται στην πλειοψηφία τους από Χαλαζία, Αστρίους και Γισμονδίνη. Ο Γισμονδίνης είναι ένας Ζεόλιθος που έχει προκύψει από υδροθερμική εξαλλοίωση των Πλαγιοκλάστων. Επίσης, σε μερικά δείγματα παρατηρείται ως προϊόν υδροθερμικής εξαλλοίωσης ο Στελλερίτης ενώ ο Βολλαστονίτης βρίσκεται ως προϊόν θερμικής εξαλλοίωσης πρωτογενών ασβεστούχων ορυκτών. Στα κρατερικά εδάφη, λόγω των χαμηλών τιμών του pH (1.9 - 3.2) και των υψηλών θερμοκρασιών από τις φουμαρόλες (100° C), η κύρια ορυκτολογική σύσταση αποτελείται κυρίως από υδροθερμικά εξαλλοιωμένα ορυκτά. Χαλαζίας, Θείο, Βολλαστονίτης Γύψος και Γισμονδίνης βρίσκονται στην πλειοψηφία των δειγμάτων. Επίσης, παρατηρείται μείωση του ποσοστού των Αστρίων συγκριτικά με την Κοιλάδα Λακκί, το οποίο εξηγείται από το υψηλό ποσοστό Γισμονδίνης. Ο Βολταίτης εμφανίζεται επίσης σε μερικά δείγματα ως προϊόν υδροθερμικής μεταμόρφωσης των αποθέσεων Si, ενώ κοντά στις φουμαρόλες παρατηρείται και Αλουνογενές, ένα τυπικό θειούχο ορυκτό που παρατηρείται σε όξινα φουμαρολικά περιβάλλοντα (*Πίνακας 3.3.*).

**Πίνακας 3.3.:** Ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων

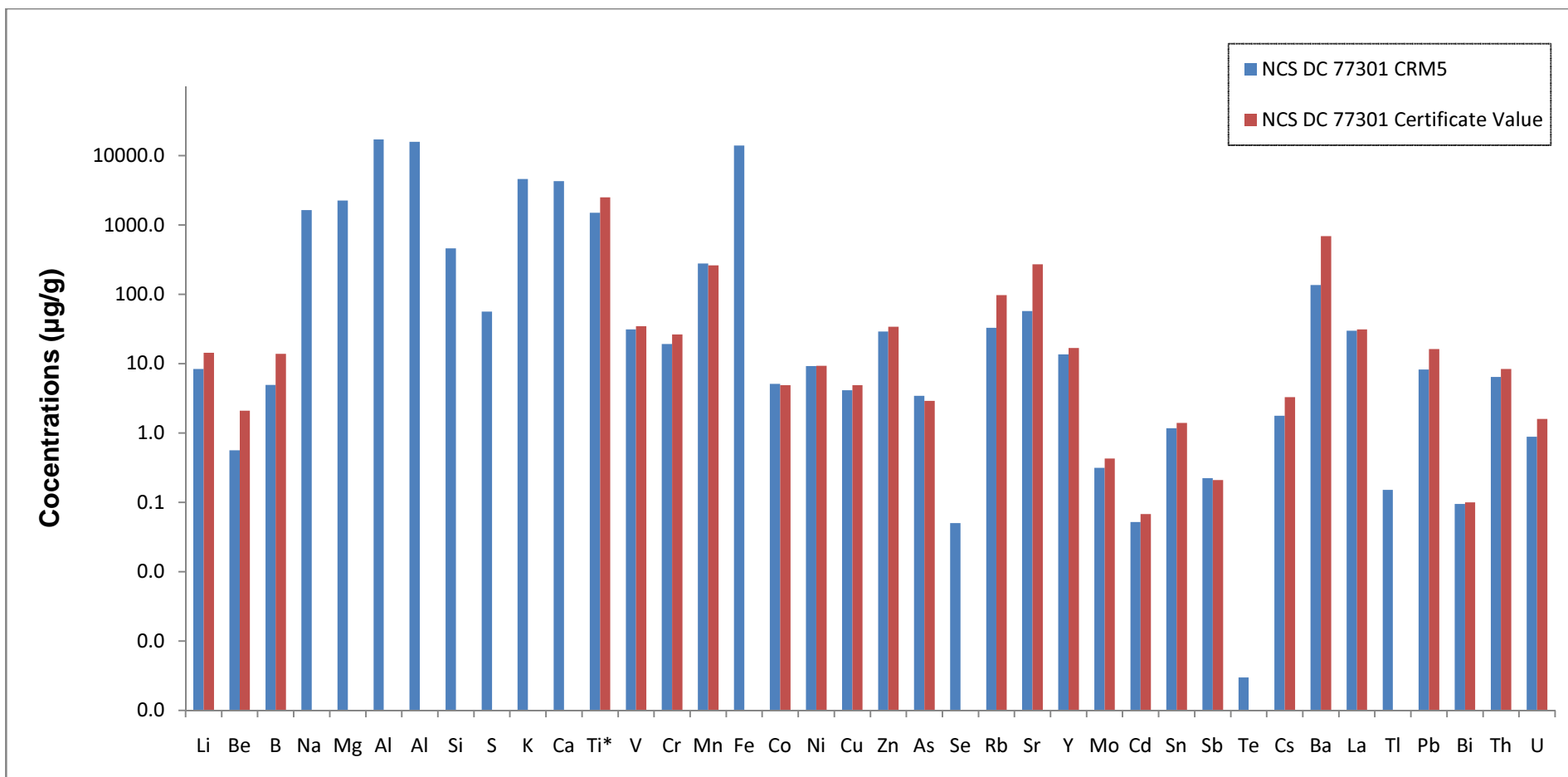
ΕΔΑΦΗ ΚΟΙΛΑΔΑΣ ΛΑΚΚΙ		ΚΡΑΤΕΡΙΚΑ ΕΔΑΦΗ (Στέφανος)	
ID	ΟΡΥΚΤΑ	ID	ΟΡΥΚΤΑ
1	Qtz, Alb	18	Trd, Wol, Wnk (M)
2	Qtz, Alb, An	19	Qtz, Cst, Alb, Gsd,
3	Qtz, Alb, Wol, Gsd, Stl	20	Qtz, Alb, Wol, Gsd,
4	Qtz, Cst, An, Gsd	21	Qtz, Alb, S, Aln, Gyp
5	Qtz, Alb, Wol, Gsd	22	Qtz, Trd, Wol, S, Gsd
6	Cst, An, Gsd	23	Qtz, Cst, Wol, Gsd, Vlt
7	Qtz, Cst, An, Gsd	24	Qtz, Alb, Wol, Gsd, Alg
8	Qtz, Trd, Gsd	25	Qtz, Wol, S, Gyp, Gsd
9	Qtz An, Gsd	26	Qtz, Wol, S, Gsd, Alg
10	Qtz, Cst, Gsd	27	Qtz, Wol, S, Gyp, Gsd, Alg
11	Qtz, Cst, Alb, Gsd	28	Wol, S, Gsd
12	Qtz, Alb, Gsd	29	Qtz, Alb, S, Gsd
13	Qtz, Alb, Gsd	30	Qtz, Gyp, Gsd, Vlt, Alg
14	Qtz, Cst, Gsd	31	Qtz, Wol, S, Gyp, Gsd, Vlt, Alg
15	Qtz, An, Gsd	32	Qtz, Trd, Wol, S, Gsd
16	Qtz, An, Gsd, Stl	33	Qtz, Cst, Wol, S, Gsd
17	Qtz, Gsd, Stl		

## 3.2. Γεωχημικές ιδιότητες

### 3.2.1. Ποιότητα και αξιοπιστία αποτελεσμάτων

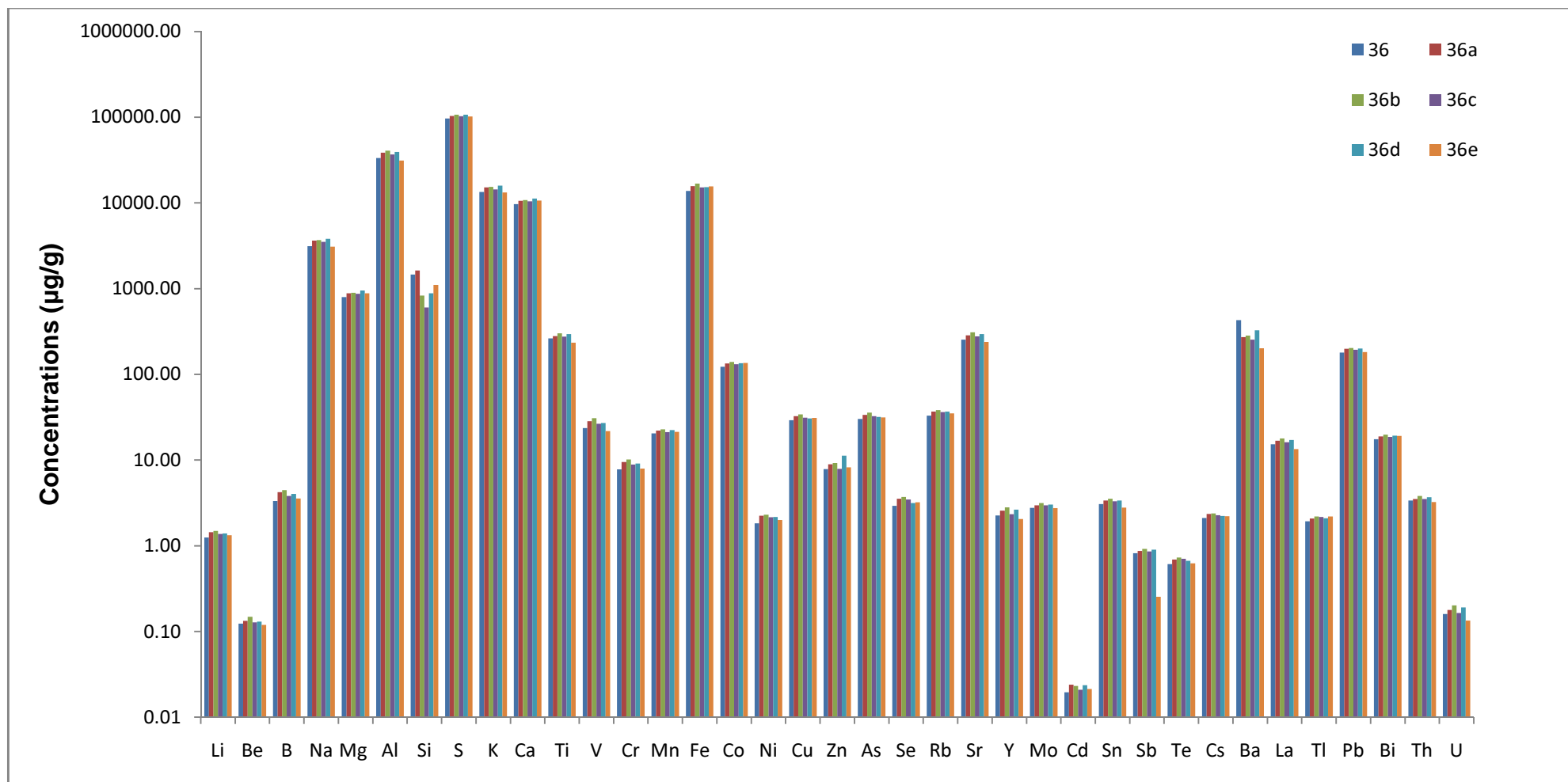
Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενες παραγράφους για την ποιότητα των αποτελεσμάτων εφαρμόστηκαν όλες οι απαραίτητες προϋποθέσεις. Χρησιμοποιήθηκαν γάντια τόσο κατά την διαδικασία της δειγματοληψίας όσο και κατά την προετοιμασία αλλά και χρήση των δειγμάτων στο εργαστήριο. Στην ύπαιθρο, τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε σακούλες που έκλειναν αεροστεγώς και σε κάθε νέο δείγμα το φτυάρι καθαριζόταν με απιονισμένο νερό. Στο εργαστήριο, οι σπάτουλες που χρησιμοποιήθηκαν καθαρίζονταν με απιονισμένο νερό και αποστειρώνονταν μετά στον φούρνο στους 75° C. Ακόμα, οι σύριγγες, τα φίλτρα καθώς και οι falcon σωλήνες πεταγόντουσαν μετά από κάθε χρήση ανά δείγμα. Η χρήση γαντιών, τόσο στην ύπαιθρο όσο και στο εργαστήριο ήταν απαραίτητη.

Για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα υλικά αναφοράς, blanks και επαναλήφθηκαν τυχαία ορισμένα δείγματα τόσο από τα φυτά όσο και από τα εδάφη. Στην περίπτωση των φυτών η σύγκριση έγινε με το δείγμα τοπικού υποβάθρου καθώς απείχε αρκετά από την περιοχή της δειγματοληψίας και θεωρήθηκε πως δεν είναι επηρεασμένο τόσο από την δράση της ηφαιστειακής δραστηριότητας. Στα πρότυπα υλικά αναφοράς, τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με ήδη υπάρχοντα αποτελέσματα των ίδιων υλικών από πρότυπα εργαστήρια. Αυτά επιλέχθηκαν με κύριο κριτήριο το είδος των αναλύσεων και τις συστάσεις των αντίστοιχων εργαστηρίων. Παρακάτω παρατίθενται πίνακες και διαγράμματα που το επιβεβαιώνουν με τα ποσοστά να κυμαίνονται σε επιτρεπτά πλαίσια (Σχήμα 3.2.) (Σχήμα 3.3.) (Σχήμα 3.4.), (Σχήμα 3.5.), (Σχήμα 3.6.), (Σχήμα 3.7.) και (Πίνακας 3.4.), (Πίνακας 3.5.), (Πίνακας 3.6.), (Πίνακας 3.7.), (Πίνακας 3.8.), (Πίνακας 3.9.).

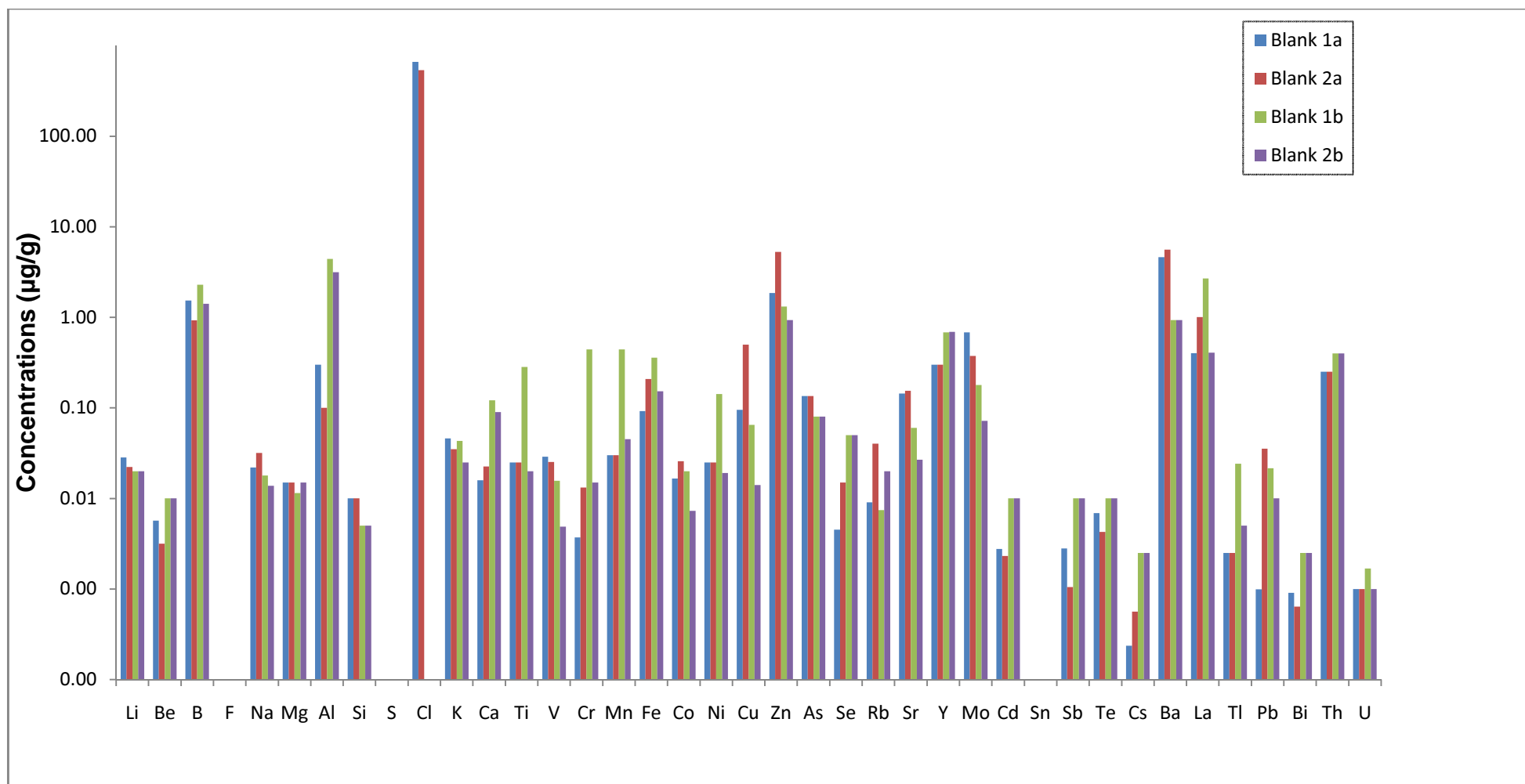


**Σχήμα 3.2.:** Συγκριτικό διάγραμμα των συγκεντρώσεων των υλικών αναφοράς με αποτελέσματα των αναλύσεων της παρούσας διατριβής και των αναλύσεων των πρότυπων εργαστηρίων (εδάφη).

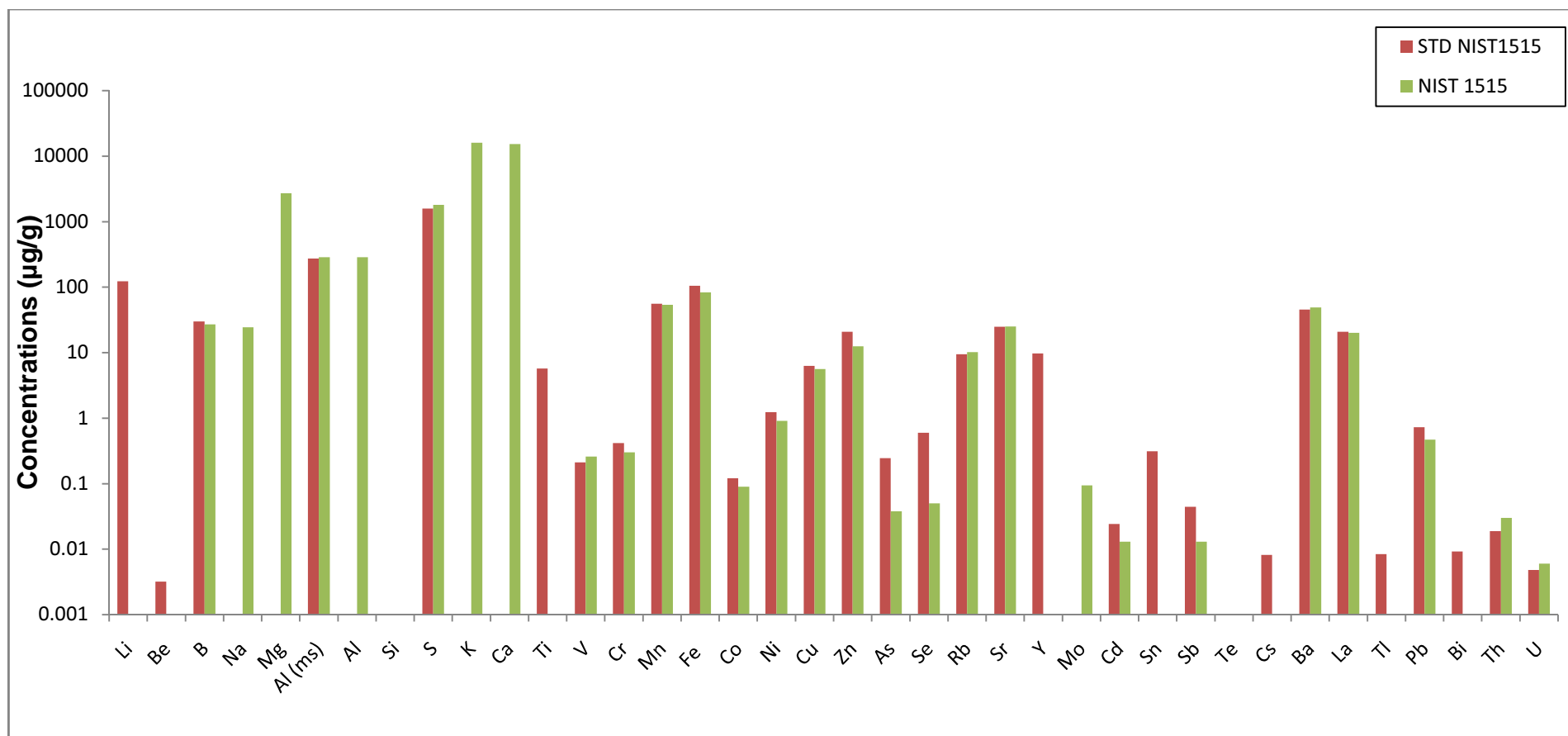




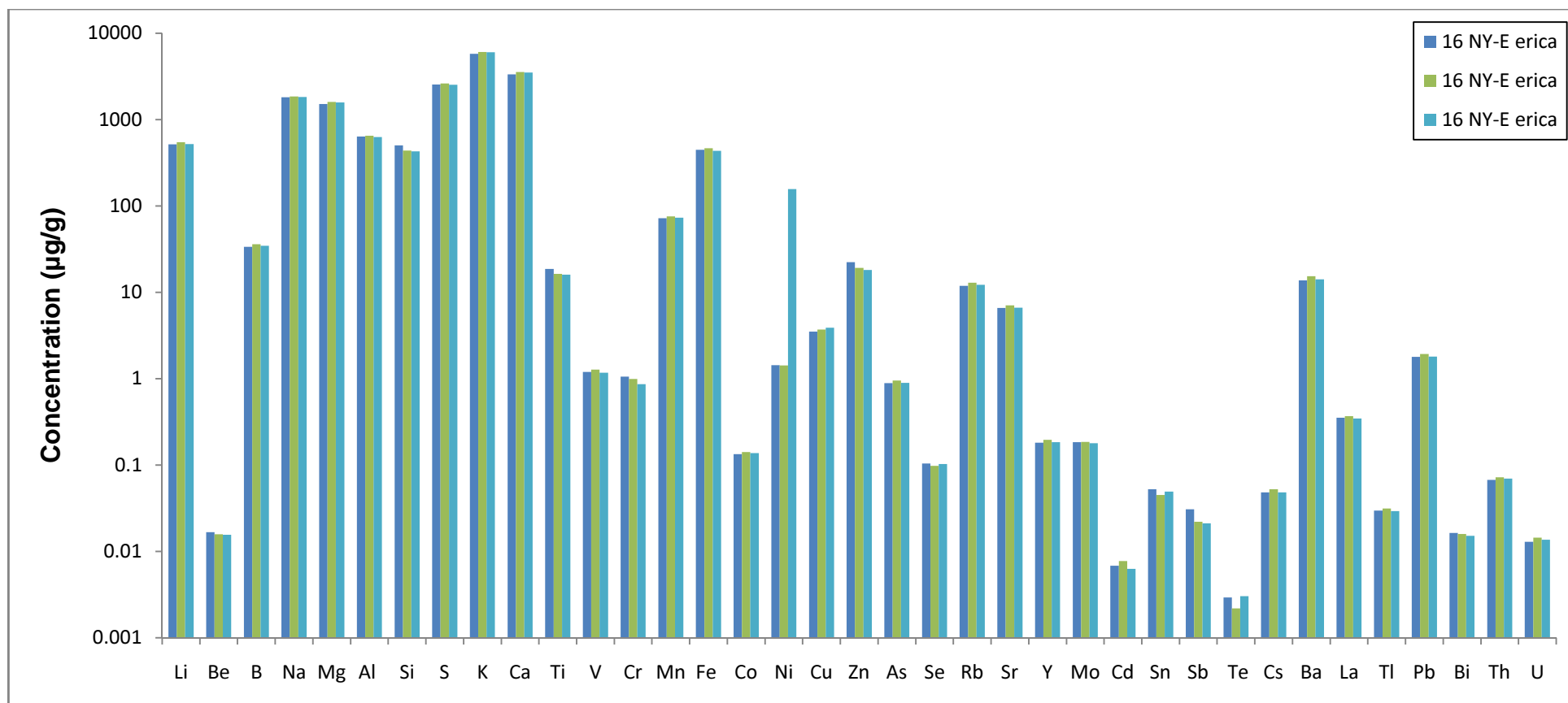
**Σχήμα 3.3.:** Διάγραμμα συγκεντρώσεων που εκφράζει την επαναληψιμότητα του δείγματος 36. Στο διάγραμμα εκφράζεται διαφοροποίηση στις τιμές του Ba (εδάφη).



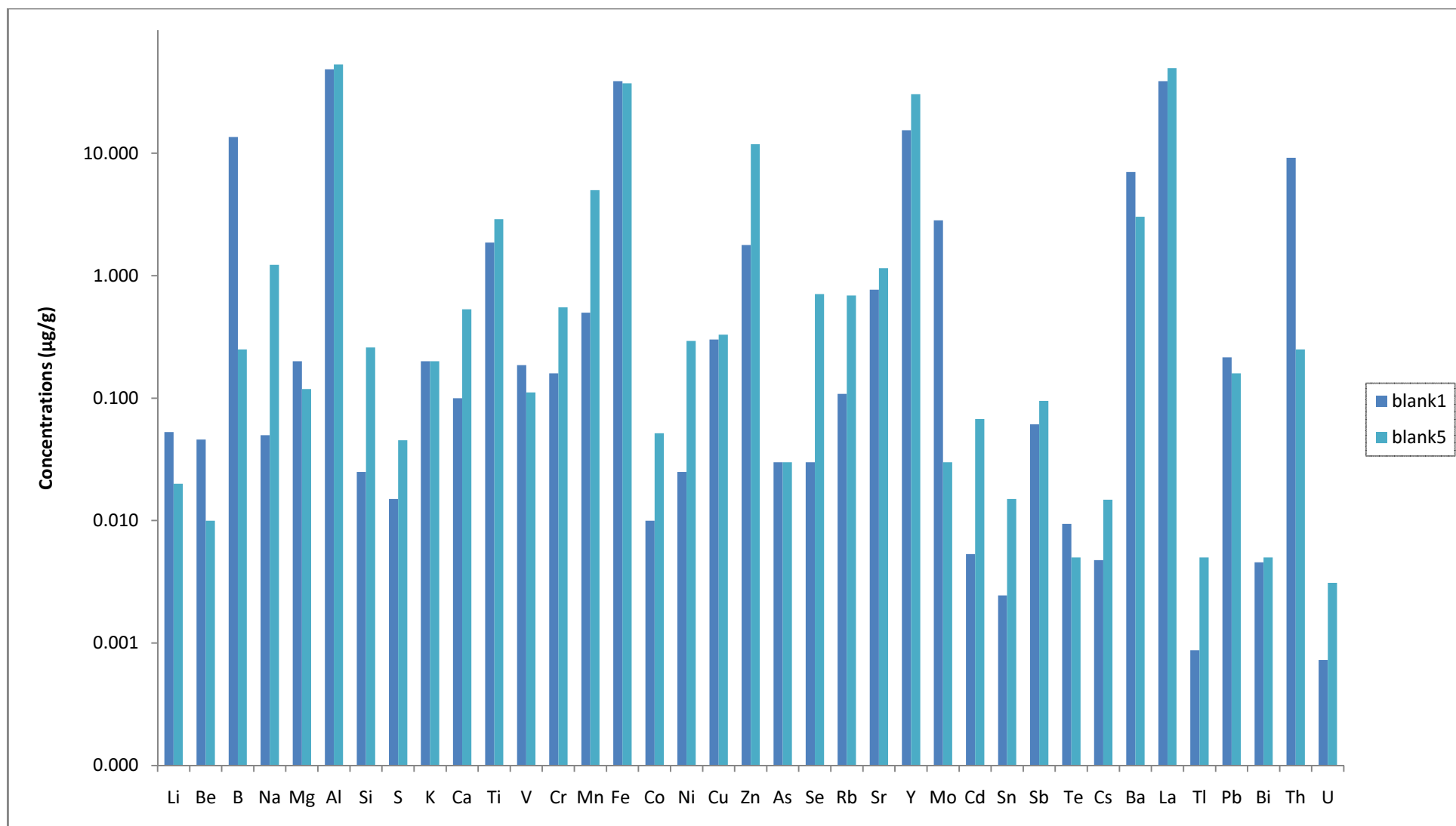
**Σχήμα 3.4.:** Διάγραμμα συγκεντρώσεων που εκφράζει τα αποτελέσματα των blanks. Τα a και b αναφέρονται στις 2 αναλύσεις που έγιναν (εδάφη).



**Σχήμα 3.5.:** Συγκριτικό διάγραμμα των συγκεντρώσεων των υλικών αναφοράς με αποτελέσματα των αναλύσεων της παρούσας διατριβής και των αναλύσεων των πρότυπων εργαστηρίων (φυτά).



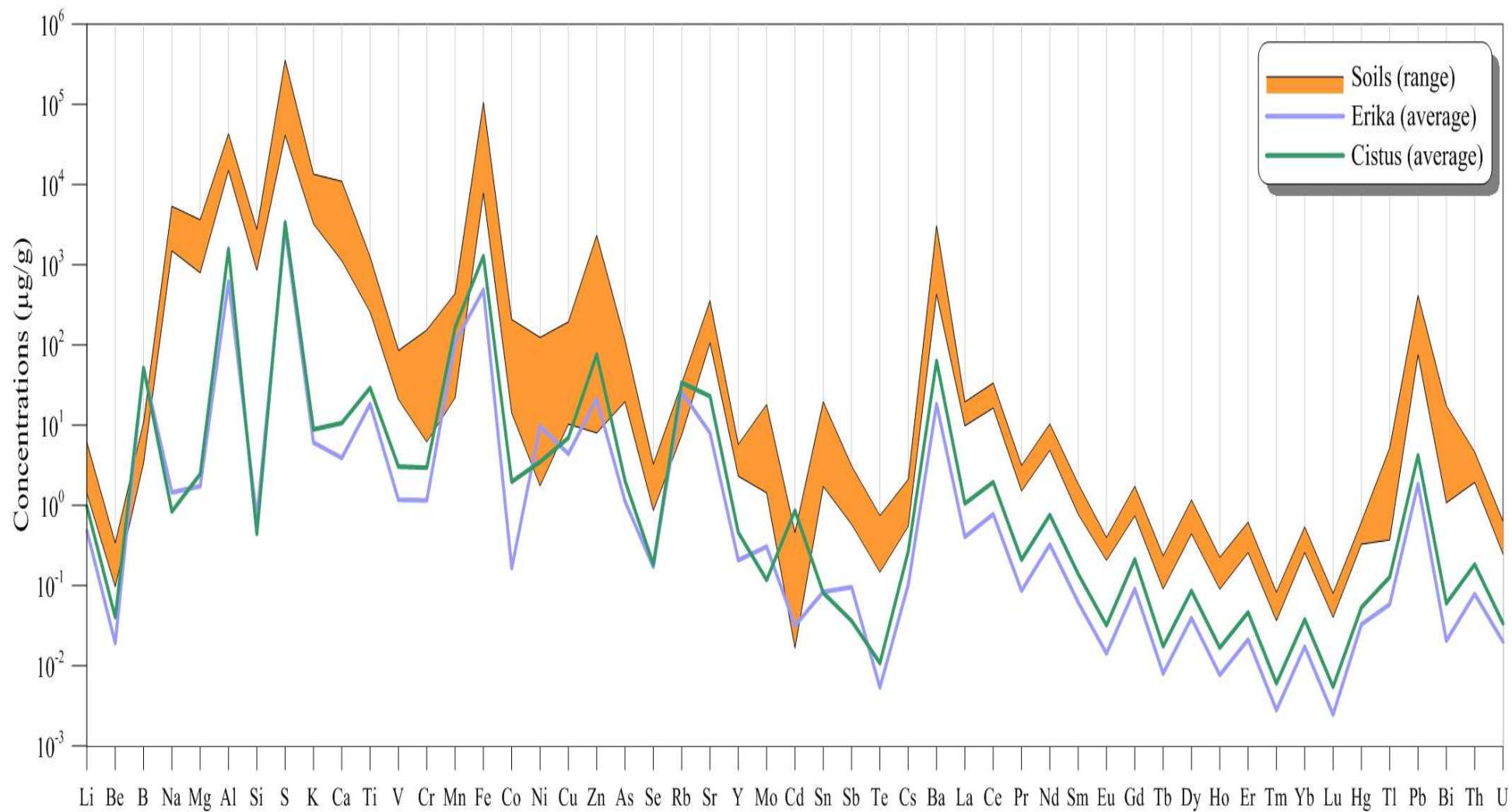
**Σχήμα 3.6.:** Διάγραμμα συγκεντρώσεων που εκφράζει την επαναληψιμότητα του δείγματος E16. Στο διάγραμμα η τιμή του Ni στο 3<sup>ο</sup> αντίγραφο είναι αρκετά υψηλή και γίνεται η υπόθεση πως μολύνθηκε το δείγμα ή υπήρξε πρόβλημα στην διάλυση (φυτά).



Σχήμα 3.7.: Διάγραμμα συγκεντρώσεων που εκφράζει τα αποτελέσματα των blanks (φυτά).

### 3.2.2. Γεωχημική Κινητικότητα Κύριων Στοιχείων και Ιχνοστοιχείων

Στο ακόλουθο διάγραμμα εκφράζονται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων σε εδάφη και βλάστηση. Παρατηρείται πως σχεδόν όλα τα στοιχεία ακολουθούν ένα παρόμοιο μοτίβο, το οποίο ειδικά στην περίπτωση των Σπάνιων Γαιών (REE' s) είναι σχεδόν ίδιο σε όλα τα στοιχεία και είδη (Σχήμα 3.8.). Για ευκολία αποτύπωσης των αποτελεσμάτων, μόνο στο Σχήμα 3.1. εμφανίζεται όλη η σειρά των Σπάνιων Γαιών, ενώ στα υπόλοιπα διαγράμματα και πίνακες που ακολουθούν, εμφανίζεται μόνο το La ως εκπρόσωπος της κατηγορίας (τα στοιχεία φέρουν σχεδόν τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες και έδειξαν αντίστοιχες συγκεντρώσεις). Στο διάγραμμα, παρατηρούνται επίσης υψηλότερες συγκεντρώσεις του φυτού *Cistus* συγκριτικά με το φυτό *Erica*, που πιθανότατα οφείλεται στα πιο φαρδιά φύλλα που έχει το πρώτο σε σχέση με το δεύτερο, με αποτέλεσμα να είναι καλύτερο βιοσυσσωρευτή συγκριτικά με την *Erica*. Επιπλέον, τόσο τα φυτά όσο και τα εδάφη που συλλέχθηκαν από την καλδέρα της Νισύρου, δείχνουν υψηλότερες τιμές σε σχέση με το τοπικό υπόβαθρο, τονίζοντας με αυτό τον τρόπο την επίδραση της υδροθερμικής δραστηριότητας. Τέλος, τα δείγματα στα οποία έγιναν πολλαπλές αναλύσεις εκφράστηκαν με την τιμή της διαμέσου ενώ στα δείγματα των πολλαπλών αναλύσεων των φυτών απορρίφθηκαν 2 δείγματα καθώς οι τιμές τους ήταν αρκετά υψηλές και οι τεχνικοί μας ενημέρωσαν πως είναι λανθασμένες.



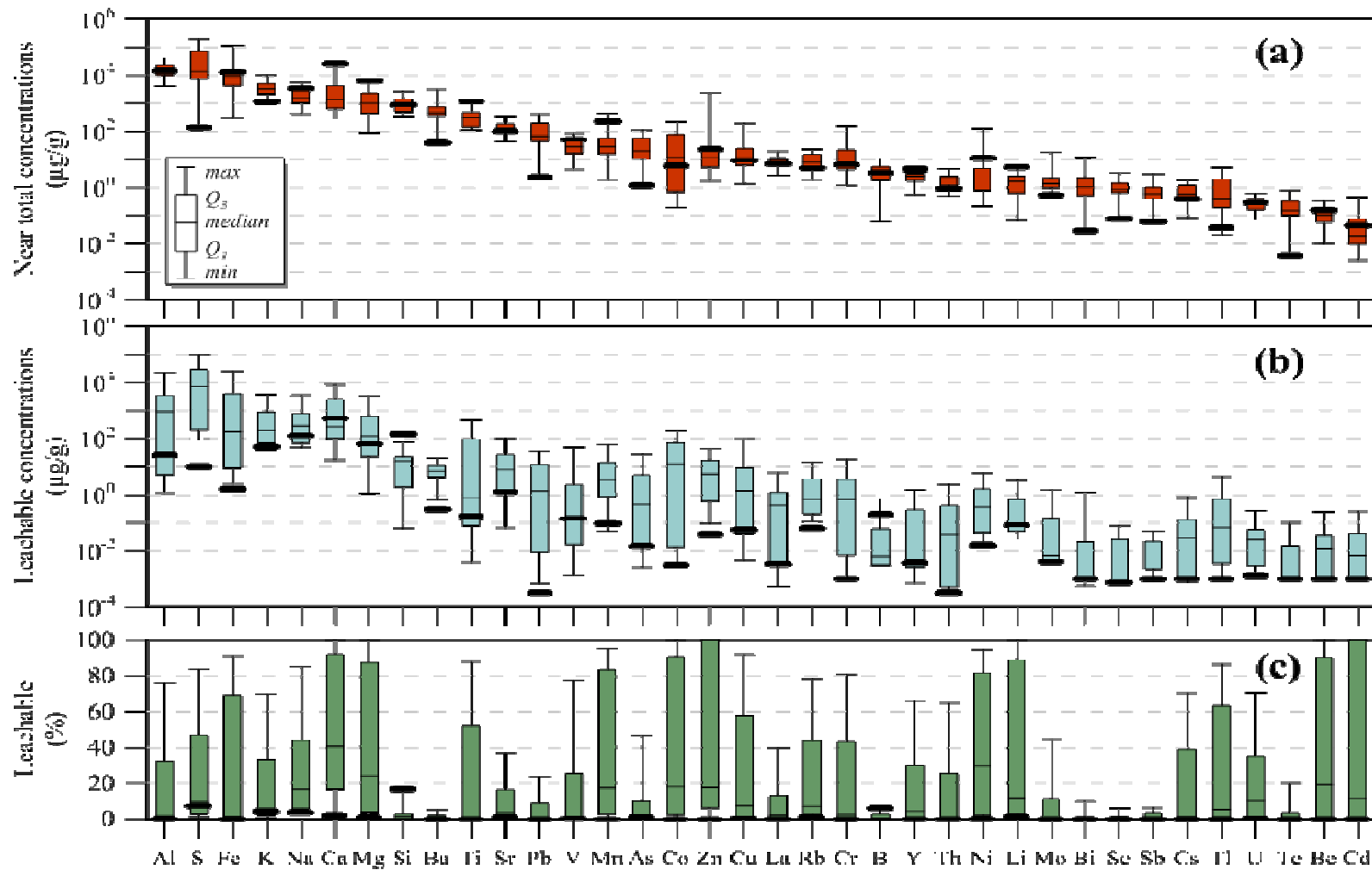
Σχήμα 3.8.: Διάγραμμα συγκεντρώσεων των στοιχείων σε φυτά και εδάφη

Τα αποτελέσματα των αναλυθέντων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων παρουσιάζονται σε διαγράμματα box whisker plots (Πίνακας 3.10., 3.11. και 3.12.) (Σχήμα 3.9.). Τα αποτελέσματα από τις διαδικασίες έκπλυσης και χώνεψης με μικροκύματα ταξινομήθηκαν και παρουσιάζονται σύμφωνα με τον διάμεσο της σχεδόν ολικής σύστασης των εδαφών και των φυτών. Επιπλέον, τα αποτελέσματα του δείγματος του τοπικού γεωλογικού υποβάθρου, εφαρμόστηκαν στα ίδια διαγράμματα αλλά με πιο έντονες μαύρες γραμμές, ώστε να είναι εύκολη η σύγκριση.

Στο Σχήμα 3.8.a, η συγκέντρωση του τοπικού γεωλογικού υποβάθρου δείχνει σε κάποιες περιπτώσεις, τιμές που διαφέρουν έως και 2 τάξεις μεγέθους σε σύγκριση με τα εδάφη τα οποία συλλέχθηκαν από τον Στέφανο και την Κοιλιάδα Λακκί. Οι διαφορές αυτές προκύπτουν από την υδροθερμική δραστηριότητα η οποία είναι έντονη στην περιοχή δειγματοληψίας. Κάποια από τα στοιχεία (Al, S, K, Ba, Sr, V, Mn, As, Cu, La, Rb, Cr, Th, Mo, Bi, Se, Sb, U, Te, Be, Tl), τόσο στα κύρια όσο και στα ιχνοστοιχεία, παρουσιάζουν επίσης ισχυρούς εμπλουτισμούς. Τα περισσότερα από αυτά θεωρούνται πτητικά (S, As, Se, Bi, Tl και Te). Από την άλλη μεριά, υπάρχουν και κάποια τα οποία δείχνουν απεμπλουτισμό στον Στέφανο και στην Κοιλιάδα Λακκί σε σχέση με το τοπικό υπόβαθρο όπως τα Ca, Mg, Ti, Mn, Ni και Li. Όπως φαίνεται και παρακάτω, αυτά τα στοιχεία είναι ευδιάλυτα και σε αντίστοιχα περιβάλλοντα υπάρχει έκπλυσή τους από τα εδάφη.

Στο Σχήμα 3.8.b, παρατηρείται πως στην πλειοψηφία των εδαφών του Στέφανου και της Κοιλιάδας Λακκί, οι ποσότητες που απελευθερώνονται μέσω έκπλυσης είναι υψηλότερες από αυτές του τοπικού υποβάθρου. Αυτό εξηγείται από τις χαμηλές τιμές pH οι οποίες παρέχουν στα στοιχεία μεγάλη κινητικότητα. Τα πιο ευκίνητα στοιχεία όπως τα Ca, Mn, Zn, Ni, Li, Be, και Cd, μπορούν να αναγνωριστούν εύκολα και στο Σχήμα 3.8.c, όπου διαφαίνονται τα ποσοστά των αποπλυνόμενων στοιχείων σε σχέση με την σχεδόν ολική συγκέντρωση των ίδιων στοιχείων και σε σύγκριση πάντα με το τοπικό υπόβαθρο.





**Σχήμα 3.9.:** Διαγράμματα Box and whisker plot που δείχνουν (a) την σχεδόν ολική συγκέντρωση, (b) την αποπλυνόμενη συγκέντρωση και (c) το εκπλενόμενο ποσοστό των χημικών στοιχείων στο έδαφος. Οι μαύρες έντονες γραμμές είναι οι τιμές του τοπικού υποβάθρου. Τα στοιχεία ταξινομήθηκαν και παρατίθενται κατά φθίνουσα τιμή της διαμέσου των σχεδόν ολικών συγκεντρώσεων.

Ο συντελεστής εμπλουτισμού (EF) (*Reimann et al., 2000*) είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για να χαρακτηρίσει τον βαθμό εμπλουτισμού ή απεμπλουτισμού ενός δεδομένου στοιχείου σε ένα γεωχημικό μέσο σε σχέση με ένα υλικό αναφοράς ( $r_m$ ). Σε αυτή την μελέτη χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει τα στοιχεία με βάση την γεωχημική τους κινητικότητα. Ο συντελεστής εμπλουτισμού ενός στοιχείου  $x$  μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση (1):

$$EF_x = (C_x / Cr)_{\text{δείγματος}} / (C_x / Cr)_{r_m} \quad (1)$$

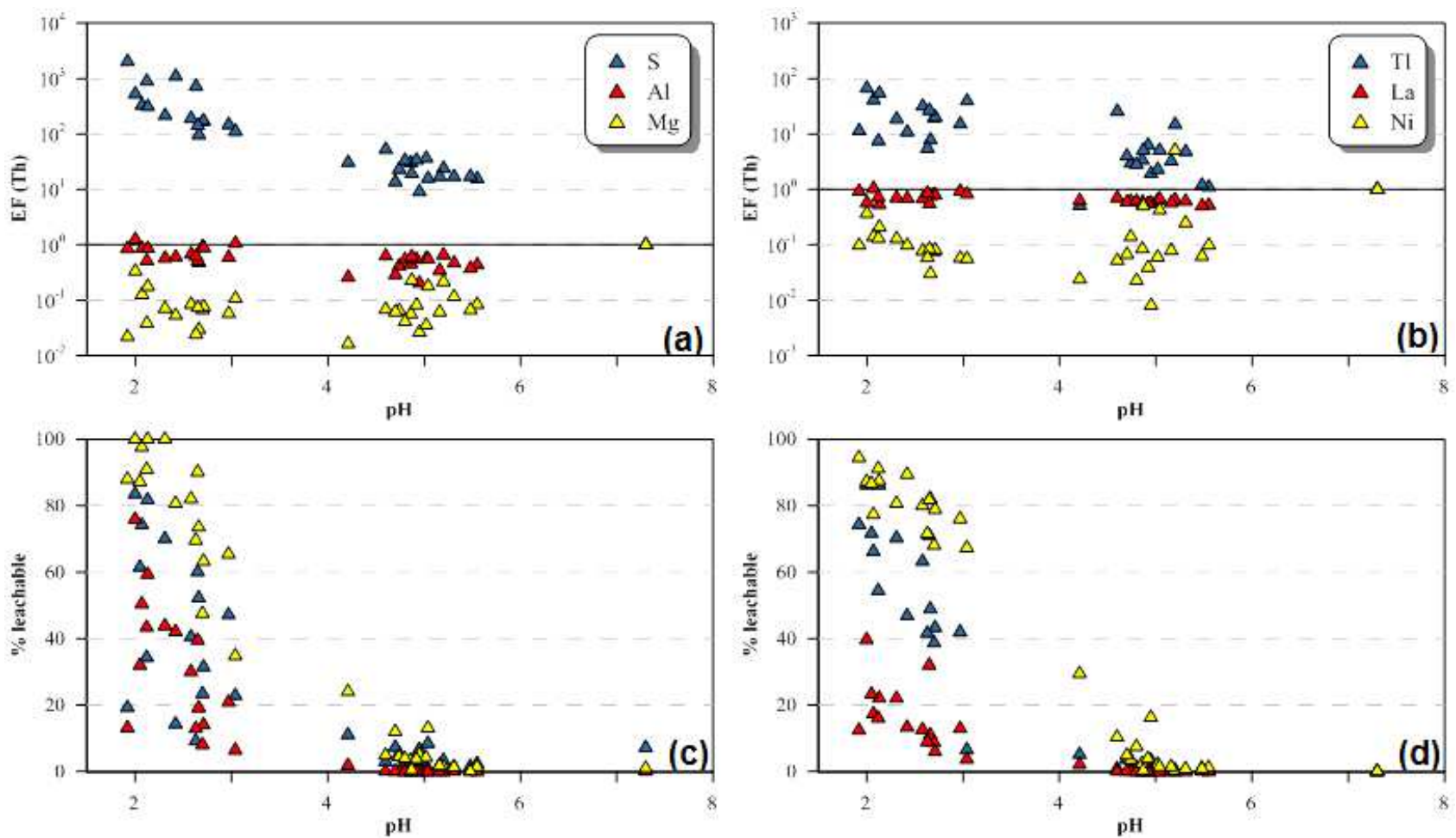
όπου  $(C_x / Cr)_{\text{δείγματος}}$  είναι ο λόγος των συγκεντρώσεων ενός στοιχείου  $x$ , κανονικοποιημένου με ένα στοιχείο αναφοράς ( $r$ ) στο δείγμα και  $(C_x / Cr)_{r_m}$  είναι ο αντίστοιχος λόγος σε ένα υλικό αναφοράς ( $r_m$ ). Προκειμένου να τονισθούν οι εμπλουτισμοί και οι απεμπλουτισμοί σε σχέση με τα κανονικά εδάφη, το δείγμα του εδάφους υποβάθρου χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αναφοράς. Ένα στοιχείο του οποίου η κινητικότητα είναι ελάχιστη στο πεδίο μελέτης επιλέγεται σαν στοιχείο αναφοράς ( $r$ ). Στην προκειμένη μελέτη επιλέχθηκε το Th, το οποίο δείχνει ένα σχετικά μικρό εύρος τιμών. Βασιζόμενο στους υπολογισθέντες Συντελεστές Εμπλουτισμού, τα αναλυθέντα στοιχεία στα εδαφικά δείγματα που συλλέχθηκαν από την νήσο Νίσυρο, μπορούν να χωριστούν σε 3 κατηγορίες:

Κατηγορία A: εμπλουτισμένα στοιχεία, π.χ. S, Tl, Bi, Pb, Te, Sb, Se, As, Ba; (EFs > 10)

Κατηγορία B: ελαφρώς εμπλουτισμένα έως ελαφρώς απεμπλουτισμένα στοιχεία, π.χ. La, Sc, Be, Al, Ti, V, Zn, Y, U, Sn, Mo, K; (EFs μεταξύ 10 και 0.1)

Κατηγορία C: απεμπλουτισμένα στοιχεία, π.χ. Fe, Mn, Mg, Cd, Ca, Na, B, Li (EFs < 0.1).

Η γεωχημική συμπεριφορά των στοιχείων εξαρτάται κυρίως από την κινητικότητά τους. Η σχετική κινητικότητα στα εδάφη εξαρτάται από την διαλυτότητα τους στο νερό, η οποία στην συγκεκριμένη περίπτωση μπορεί να εκτιμηθεί από το εκατοστιαίο (%) ποσοστό της εκπλυόμενης συγκέντρωσης όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.9. (% ποσοστό διαλυτότητας). Τα πιο απεμπλουτισμένα στοιχεία (Κατηγορία C) έχουν κατά γενική ομολογία υψηλότερη διαλυτότητα κυρίως σε όξινα περιβάλλοντα, εκπλένονται πιο εύκολα και αφήνουν τα εδάφη απεμπλουτισμένα. Τα στοιχεία της Κατηγορίας B έχουν ενδιάμεση διαλυτότητα και τείνουν να παραμένουν στα εδάφη. Τα στοιχεία της Κατηγορίας A υποδηλώνουν ενδιάμεση έως πολύ μικρή διαλυτότητα και έτσι συσσωρεύονται στα εδάφη. Επιπλέον, τα περισσότερα από τα στοιχεία αυτού του Group είναι εξαιρετικά πτητικά και παρέχονται συνεχώς από την φουμαρολική δραστηριότητα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι μεγαλύτεροι εμπλουτισμοί να βρίσκονται κοντά στην ενεργή φουμαρολική περιοχή του Στέφανου. (*Σχήμα 3.10.*)

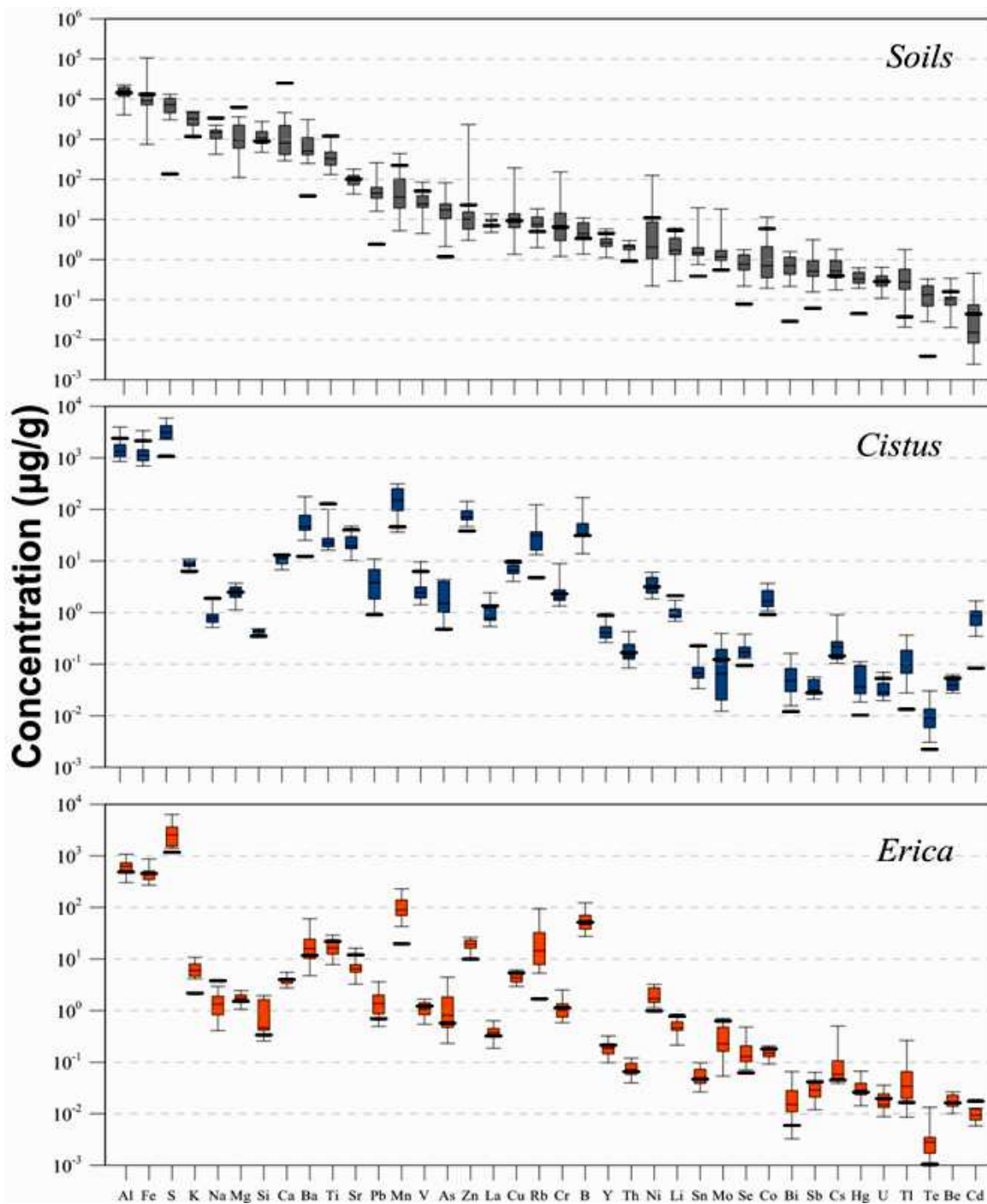


**Σχήμα 3.10.:** Γραφικές παραστάσεις του EFs σε συνάρτηση με το εδαφικό pH, επιλεγμένων (a) κύριων στοιχείων και (b) ιχνοστοιχείων, κανονικοποιημένα σε σχέση με το δυσκίνητο Th και την σχετική κινητικότητα τους που προσδιορίστηκε με βάση την εκπλυόμενη συγκέντρωσή τους (c και d).

Η συγκέντρωση του τοπικού υποβάθρου δείχνει επίσης αρκετές διακυμάνσεις στις τιμές σε σύγκριση με τα εδάφη συλλέχθηκαν στην Κοιλιάδα Λακκί (Σχήμα 3.11. (a)). Οι διαφορές αυτές προκύπτουν κατά κύριο λόγο από την υδροθερμική δραστηριότητα η οποία είναι εμφανής στην περιοχή της δειγματοληψίας. Κάποια στοιχεία, τόσο κύρια όσο και ιχνοστοιχεία, όπως τα S, K, Ba, As, Se, Bi, Sb, Tl και Te παρουσιάζουν ισχυρούς εμπλουτισμούς. Από την άλλη μεριά, υπάρχουν και κάποια τα οποία δείχνουν απεμπλουτισμό σε σχέση με το τοπικό υπόβαθρο όπως τα Ca, Mg, Ti, Mn, Ni, Li, Fe, Zn, Co και Be.

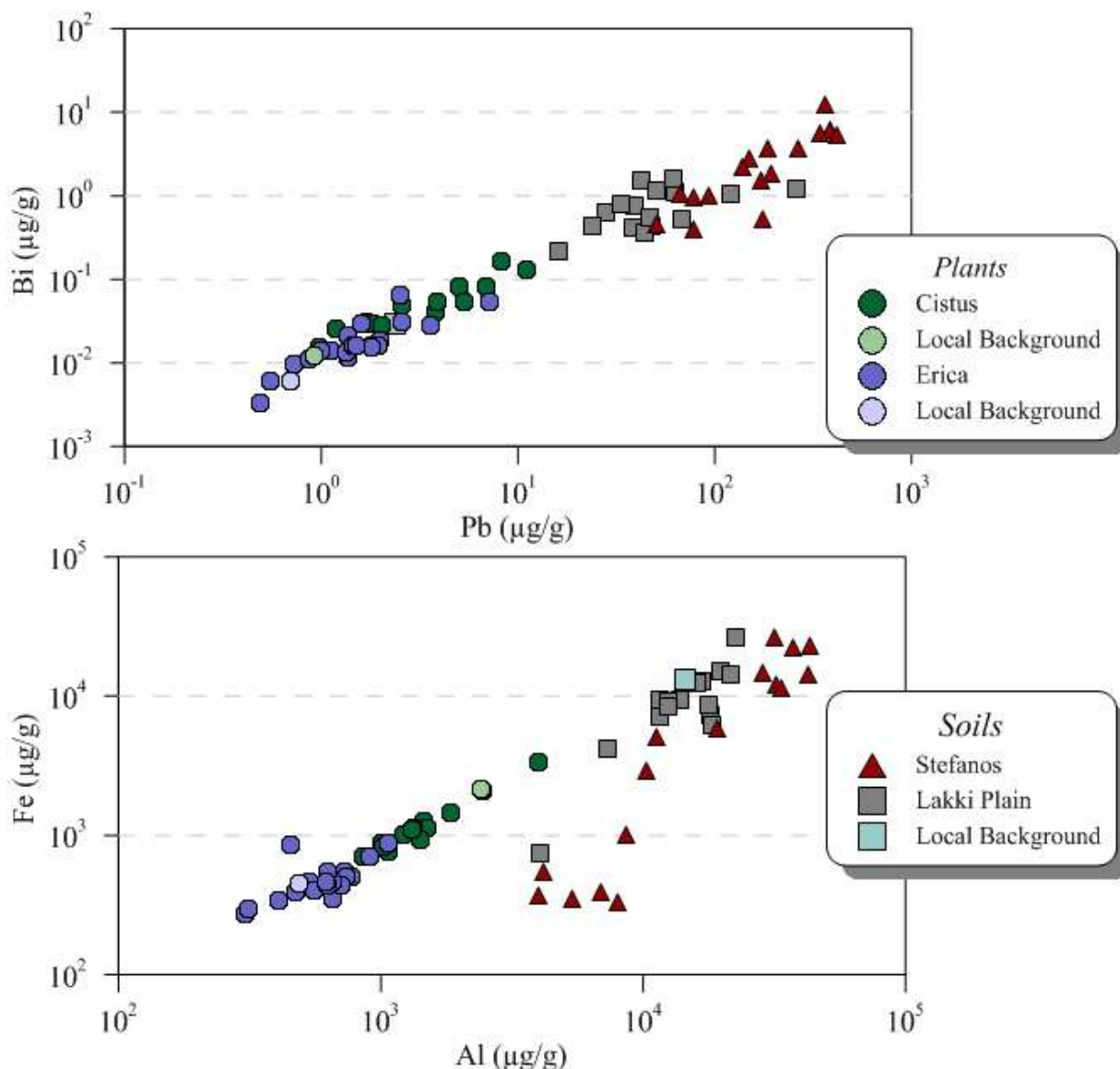
Αντίστοιχες διακυμάνσεις παρουσιάζονται και στην περίπτωση των φυτών (Πίνακας 3.13.) (Σχήμα 3.11. (b) και (c)). Ο Cistus εμφανίζει εμπλουτισμό στα στοιχεία K, Si, Ba, Pb, Mn, As, Hg, Cd, Te, Co, Tl, και Bi ενώ η Erica στα στοιχεία Tl, Hg, Se, Ni, La, Si, S, K, Na, Pb, Mn, Te και Zn. Ο εμπλουτισμός αυτός προέρχεται κυρίως από την υδροθερμική δραστηριότητα που επικρατεί στην περιοχή αλλά και κάποια όπως το Cd και ο Pb πιθανότατα από μόλυνση των δειγμάτων κατά την διαδικασία είτε της δειγματοληψίας είτε των αναλύσεων. Αυτό το συμπέρασμα βγαίνει καθώς στην πλειοψηφία των δειγμάτων τα συγκεκριμένα στοιχεία εκφράζουν αρκετά υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα και επίσης γιατί οι τεχνικοί μας υπέδειξαν πως αυτά είναι τα πιο πιθανά στοιχεία για μόλυνση κατά την διάρκεια της ανάλυσης. Επίσης παρουσιάζεται μεγάλος εμπλουτισμός στο Rb. Ταυτόχρονα, παρατηρείται απεμπλουτισμός στον Cistus στα στοιχεία Al, Fe, Sr, La, Na, Ca, V, Cu, Sn, Ti Pb, Y, Li και Be και στην Erica στα Cd, Sb, Mo, Ti, Na, Ca, Li και Co. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το δείγμα του τοπικού υποβάθρου συλλέχθηκε σε περιοχή κοντά στην θάλασσα άρα τα φυτά έχουν προσροφήσει κάποια από τα στοιχεία όπως από τα Na, Fe, Li, Ca, Al και άλλα από την περιοχή από τα θαλάσσια υδροσταγονίδια.

Πιθανά, κάποια από τα στοιχεία εισχώρησαν στα φυτά από το έδαφος μέσω των μεταβολικών διαδικασιών των φυτών ενώ κάποια άλλα από τα στόμια των φύλλων. Τα φυτά έχουν την ιδιότητα να προσροφούν τα θρεπτικά για τον οργανισμό τους στοιχεία και κάποια άλλα τοξικά να τα αφήνουν στο έδαφος (Klemm et al., 1968); (Lakanen E., 1965); (Mitchell et al., 1957); (Lees, H., 1950); (Delas et al., 1970); (Sillanpa et al., 1962). Στο συγκεκριμένο περιβάλλον μπορεί να λειτουργεί κάποιος μηχανισμός αντίστασης του φυτού, οπότε τα τοξικά στοιχεία έχουν εισέλθει μέσω στομιών, όμως δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα της συσσώρευσης των στοιχείων μέσω του φυτικού μεταβολισμού (Klemm et al., 1968); (Lakanen E., 1965); (Sillanpa et al., 1962).



**Σχήμα 3.11.:** Διαγράμματα Box and whisker plot που δείχνουν την σχεδόν ολική συγκέντρωση των στοιχείων στα δείγματα (a) της Κοιλιάδας Λακκί (b) του Cistus και (c) της Erica. Οι μαύρες έντονες γραμμές είναι οι τιμές του τοπικού υποβάθρου. Τα στοιχεία ταξινομήθηκαν και παρατίθενται κατά φθίνουσα τιμή της διαμέσου των σχεδόν ολικών συγκεντρώσεων των εδαφών

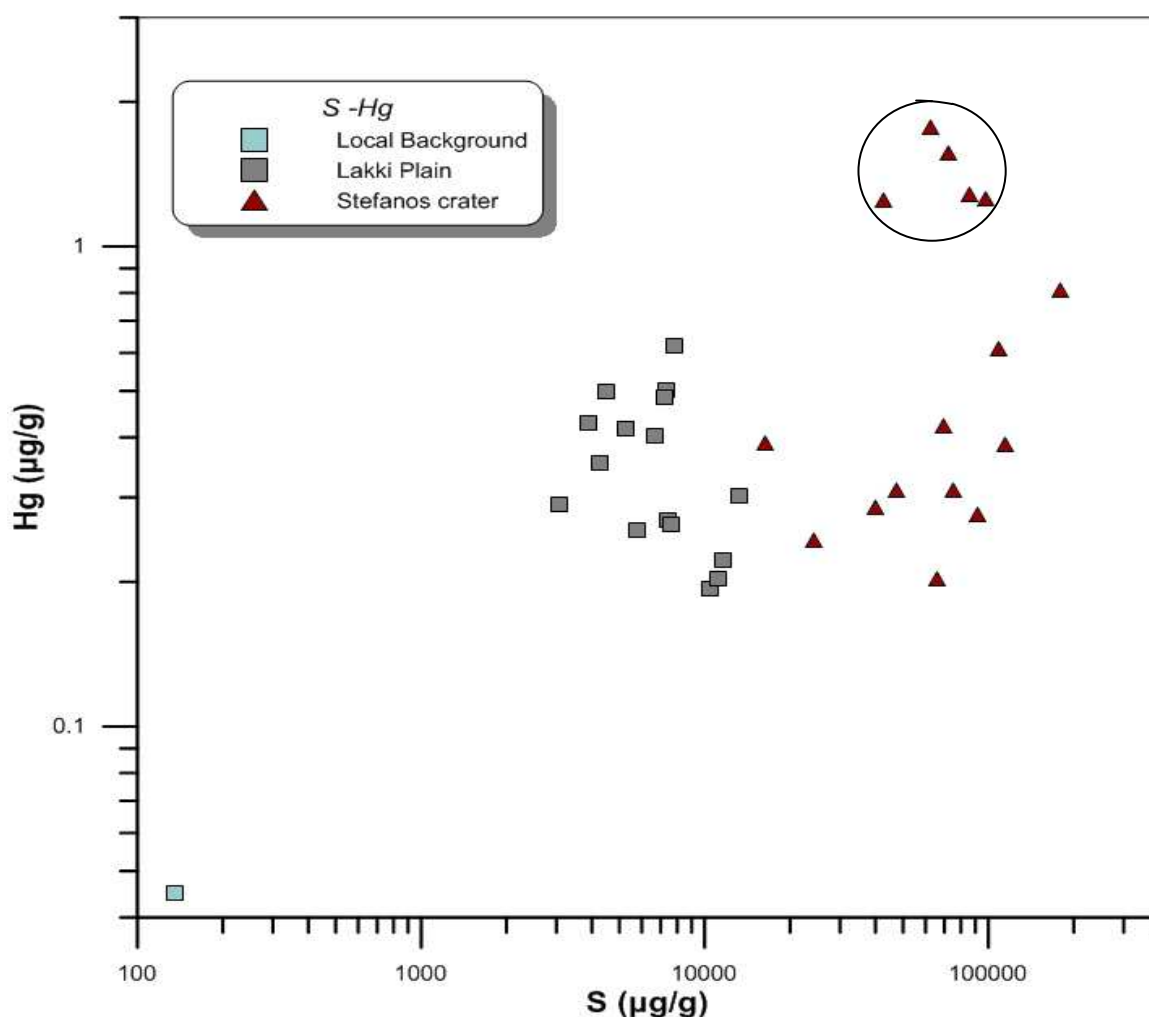
Τα φυτά, πάντα σε συνδυασμό με τα εδάφη, δείχνουν αρκετά καλό συσχετισμό ανάμεσα σε Cu – Zn, Bi – Pb, Ba – Sr, Ti – Al, Ni – Al, Tl – As, Te – Tl, Te – Se καθώς επίσης και σε REE's και στις 2 διαδικασίες εξαγωγής τους. Στα ακόλουθα παραδείγματα, φαίνεται ο καλός συσχετισμός σε φυτά και εδάφη ανάμεσα σε Bi και Pb και τονίζεται πως οι τιμές τους, αναφορικά με τις τιμές του τοπικού υποβάθρου είναι υψηλότερες. Όμως, στην περίπτωση των Fe και Al, παρατηρείται καλός συσχετισμός ανάμεσα σε φυτά και εδάφη της Κοιλάδας Λακκί (μέρος ανάπτυξης των φυτών) αλλά όχι και στα εδάφη του κρατήρα Στέφανου. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, οι χαμηλές τιμές pH ευνοούν την κινητικότητα του Fe με αποτέλεσμα να απεμπλουτίζεται στα εντόνως εξαλλοιωμένα κρατερικά εδάφη (Σχήμα 3.12.).



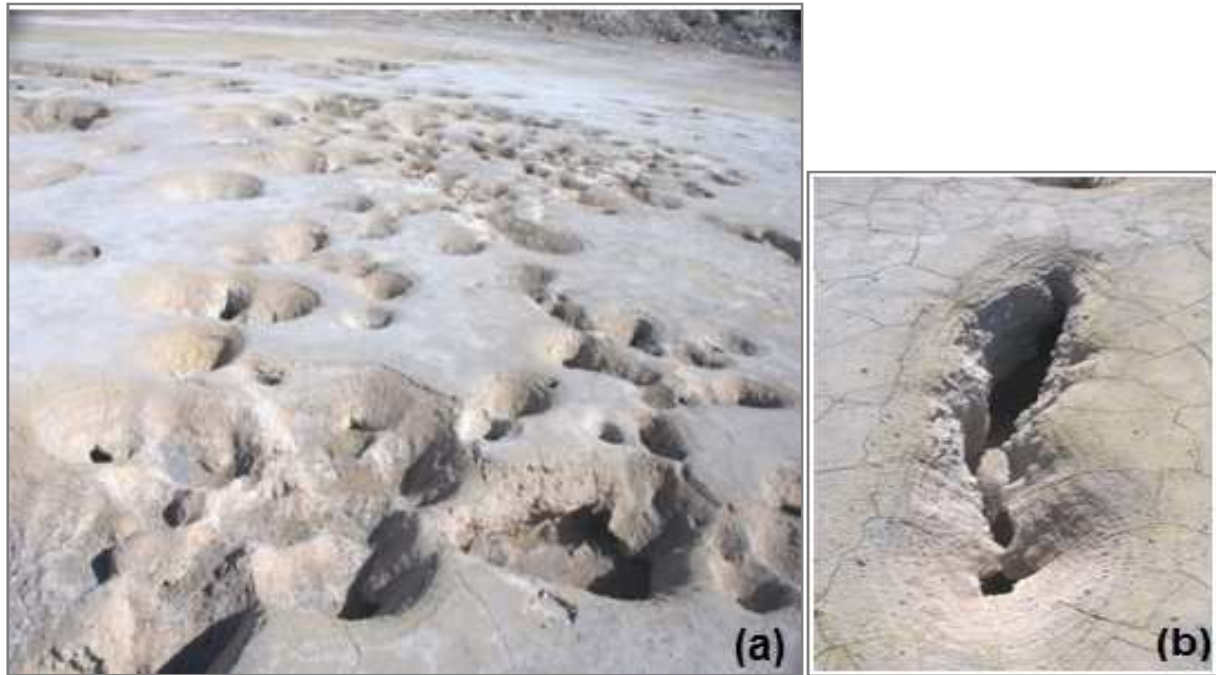
**Σχήμα 3.12.:** Συσχετισμός (α) φυτικών και εδαφικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν από την Κοιλάδα Λακκί και (β) φυτικών και εδαφικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν από την περιοχή της Καλδέρας.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων του Hg έδειξαν πως οι τιμές του μπορούν να ποικίλουν ανάλογα την απόσταση των σημείων δειγματοληψίας από την κρατερική περιοχή (Σχήμα 3.13.) (Πίνακας 3.14.). Στην περιοχή της Κοιλιάδας Λακκί δεν παρατηρείται κάποιος συσχετισμός ανάμεσα στο Hg και το S, αλλά στον κρατήρα Στέφανο παρατηρείται και μάλιστα θετικός. Όμως 5 δείγματα (20, 21, 25, 26 και 27) (Εικόνα 2.1.) δείχνουν να μην ακολουθούν αυτό το μοντέλο και να εκφράζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις Hg. Αυτό συμβαίνει γιατί τα συγκεκριμένα δείγματα βρίσκονται σχεδόν στο κέντρο του κρατήρα σε ένα σημείο που αποτελείται από διαρρήξεις (Εικόνα 3.2.).

Το επιφανειακό στρώμα του κρατήρα είναι αδιαπέρατο, με αποτέλεσμα τα υδροθερμικά ρευστά να μην μπορούν να διαφύγουν. Όμως στο σημείο που βρίσκονται οι διαρρήξεις, η επιφάνεια είναι ελεύθερη με αποτέλεσμα ο Hg να μπορεί να διαφύγει είτε αντιδρώντας με το S (ανάλογα την μορφή του Hg) είτε δραπέτεύοντας ως αέριο με την βοήθεια του CO<sub>2</sub> που είναι φορέας του. Το τοπικό υπόβαθρο εξακολουθεί να έχει την χαμηλότερη τιμή, υποδηλώνοντας την κανονική συγκέντρωση Hg στο νησί και ταυτόχρονα τονίζοντας, συνδυαστικά με τα προηγούμενα, πως η ύπαρξη Hg στην νήσο είναι προϊόν υδροθερμικής δραστηριότητας.



Σχήμα 3.13.: Διάγραμμα συσχετισμού μεταξύ Hg και S



**Εικόνα 3.2.:** (a) Σημείο στο κεντρικό τμήμα του κρατήρα όπου παρατηρείται έντονη διαφυγή αερίων, (b) κάτοψη διάβρωσης του επιφανειακού τμήματος του κρατήρα

(Φωτογραφία, Ιούνιος 2013)

Από τον παραπάνω συσχετισμό του Hg με το S παρατηρείται πως τα δείγματα μπορούν να διαχωριστούν σε 4 ομάδες:

Ομάδα A: εδαφικό δείγμα τοπικού υποβάθρου (χαμηλές τιμές Hg και S)

Ομάδα B: εδαφικά δείγματα της Κοιλιάδας Λακκί (ενδιάμεσες τιμές Hg και S)

Ομάδα C: εδαφικά δείγματα του κρατήρα Στέφανου (υψηλές τιμές Hg και S)

Ομάδα D: εδαφικά δείγματα του Στέφανου – περιοχή διαρρήξεων (πολύ υψηλές τιμές Hg και υψηλές τιμές S)

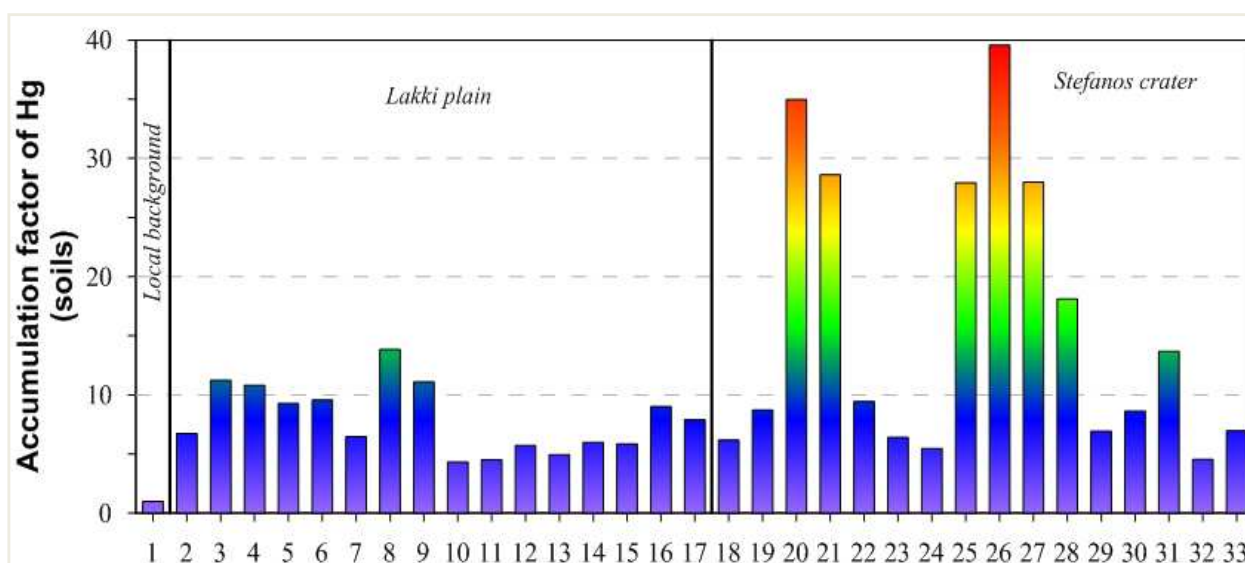
Για να υπολογιστεί το ποσοστό εμπλουτισμού των εδαφών άρα και η συσσώρευση τους, έπρεπε αρχικά να γίνει κανονικοποίηση των εδαφικών δειγμάτων. Ο συντελεστής εμπλουτισμού του Hg υπολογίστηκε από την σχέση (2):

$$EF_{Hg} = C_{\text{δείγματος}} / C_{rm} \quad (2)$$

όπου  $C_{\text{δείγματος}}$  είναι η συγκέντρωση Hg στο δείγμα, κανονικοποιημένου με την συγκέντρωση του τοπικού υποβάθρου  $C_{rm}$ . Προκειμένου να τονισθούν οι εμπλουτισμοί και οι απεμπλουτισμοί σε σχέση με τα κανονικά εδάφη, το δείγμα του εδάφους υποβάθρου χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αναφοράς. Το δείγμα τοποθετείται κοντά στην θαλάσσια περιοχή της νήσου, στην Παναγιά Κυρά, η οποία περιοχή απέχει αρκετά από την κρατερική περιοχή, με αποτέλεσμα η επίδραση της υδροθερμικής δραστηριότητας να είναι μικρή.

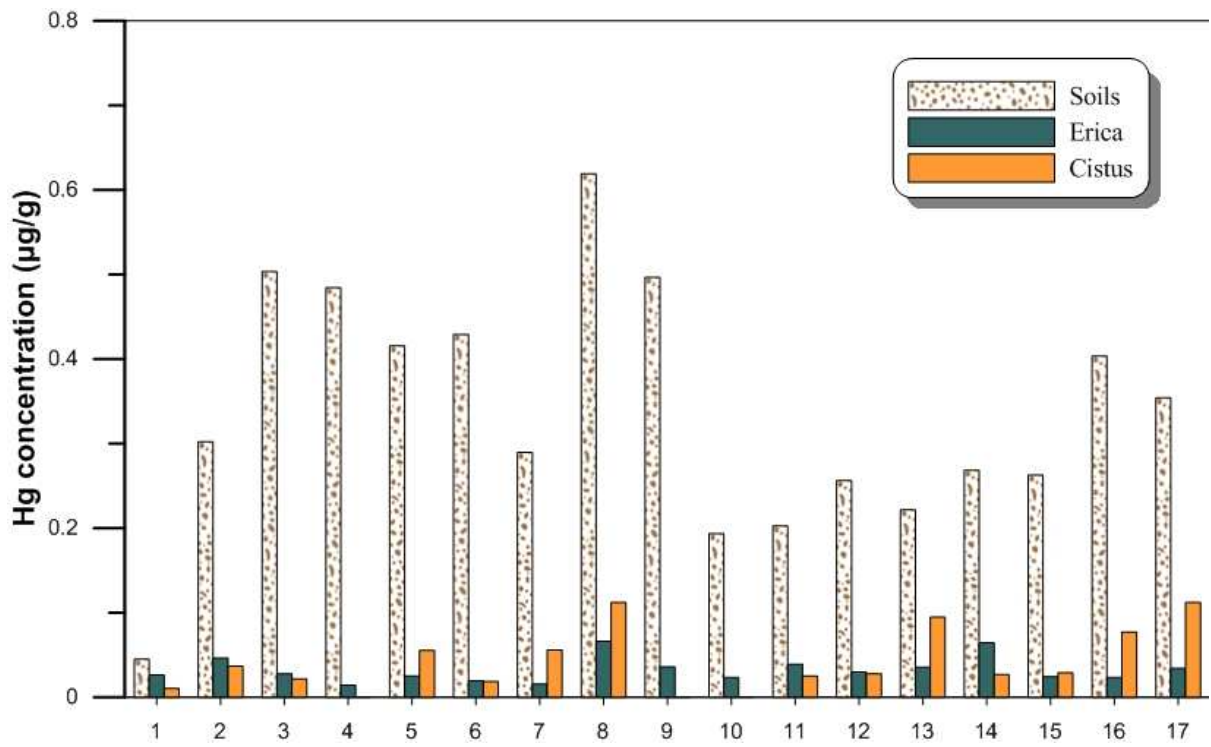


Το Σχήμα 3.14., δείχνει τον εμπλουτισμό των εδαφικών δειγμάτων σε Hg. Ο σχολιασμός έγινε όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως με βάση το τοπικό υπόβαθρο. Μετά την κανονικοποίηση, παρατηρείται πως η περιοχή της Κοιλιάδας Λακκί έχει συγκεντρώσεις 5 – 10 φορές υψηλότερες από αυτές του τοπικού υποβάθρου. Οι μεγαλύτεροι εμπλουτισμοί βρίσκονται κοντά στην Γεωθερμική Γεώτρηση και στην περιοχή του δρόμου δίπλα από τον κρατήρα Καμινάκια. Στον κρατήρα Στέφανο, οι τιμές κυμαίνονται σε σχετικά αντίστοιχα επίπεδα με τις προηγούμενες. Αξιόλογο είναι το γεγονός πως στα δείγματα 20, 21, 25, 26 και 27, τα δείγματα που βρίσκονται στην περιοχή των διαρρήξεων, είναι εμφανής πλέον ο εμπλουτισμός των δειγμάτων σε Hg. Οι τιμές που παρατηρούνται είναι αρκετά μεγάλες και τείνουν να είναι από 30 έως και 40 φορές υψηλότερες από εκείνες του τοπικού υποβάθρου.

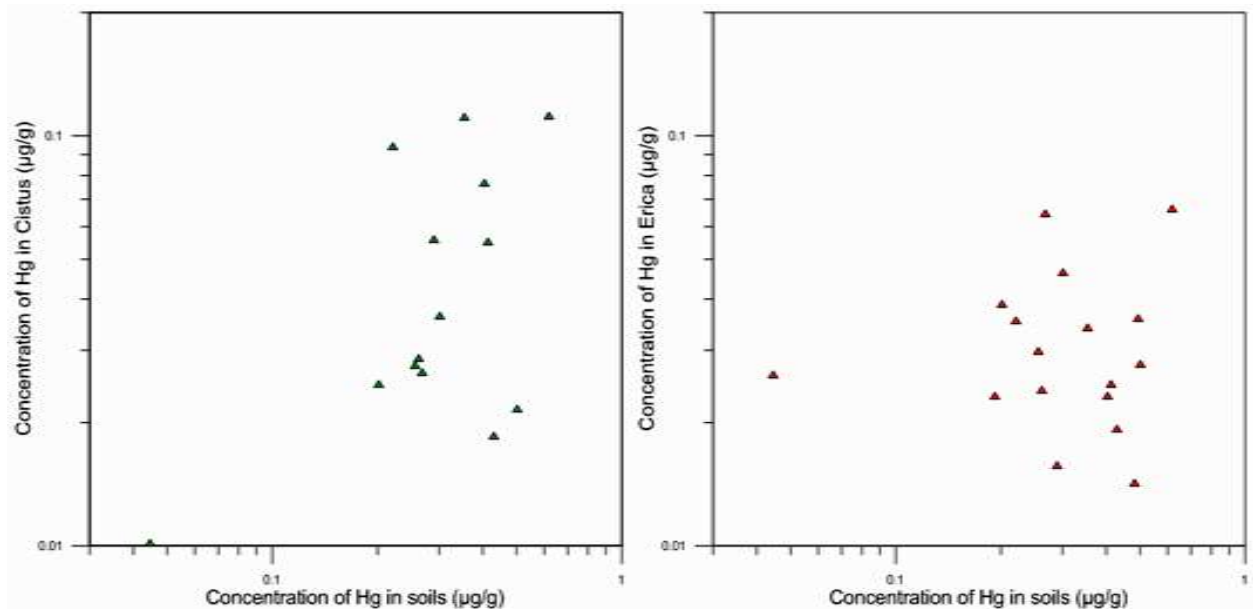


**Σχήμα 3.14.:** Συγκριτικό διάγραμμα που δείχνει τον εμπλουτισμό των εδαφικών δειγμάτων σε Hg στις περιοχές δειγματοληψίας. Οι τιμές είναι κανονικοποιημένες με το τοπικό υπόβαθρο και οι ενδιάμεσες και υψηλές τιμές εμφανίζονται στο διάγραμμα με πιο πράσινο και κόκκινο χρώμα αντίστοιχα

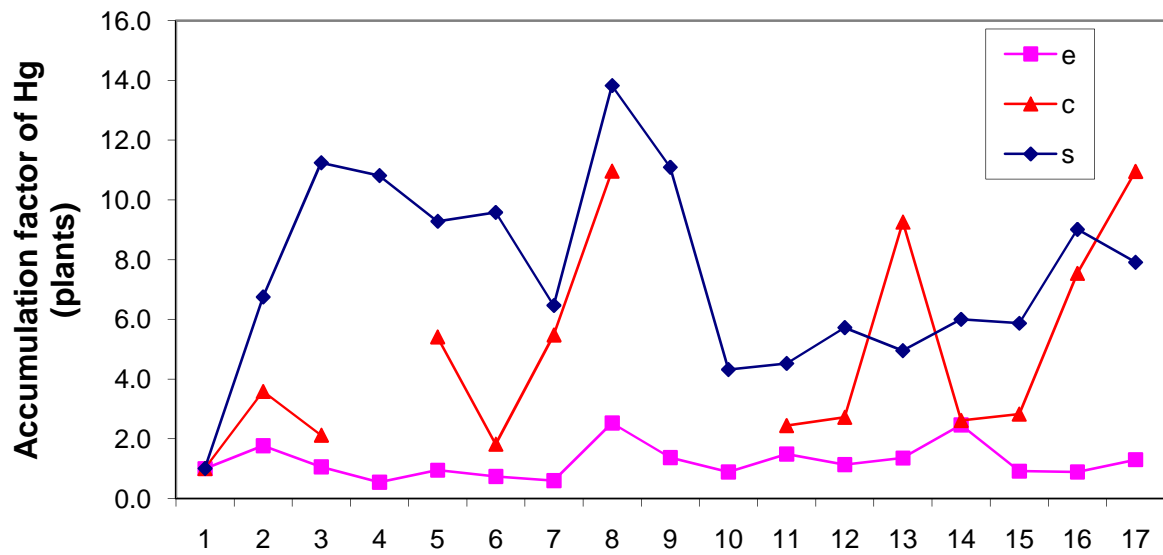
Όπως και στα εδάφη έτσι και στα φυτά, οι συγκεντρώσεις του τοπικού υποβάθρου είναι χαμηλότερες συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων δειγμάτων (Πίνακας 3.15.). Οι υψηλότερες τιμές εδαφών τοποθετούνται στην περιοχή κοντά στην υδροθερμική γεώτρηση. Αυτό επίσης υποδεικνύει την επίδραση της υδροθερμικής δραστηριότητας στο περιβάλλον. Όμως, στην περίπτωση των φυτών δεν μπορεί να βγει κάποιο συμπέρασμα σχετικά με την μεταφορά και ως συνέπεια την συσσώρευση του Hg από τα εδάφη στα φυτά (Σχήμα 3.15.). Αυτό συμβαίνει γιατί όπως προαναφέρθηκε, οι ρίζες των φυτών, τείνουν να προσλαμβάνουν μόνο τα θρεπτικά συστατικά από το έδαφος και να τα μεταβολίζουν έτσι ώστε να περάσει σε όλο τον οργανισμό του φυτού. Η αρκετά εφικτή υπόθεση λοιπόν που προκύπτει, είναι ότι ο Hg που βρίσκεται στο φύλλωμα και προσλήφθηκε από τον αέρα μέσω των στομάτων των φύλλων. Μέσω της διαδικασίας της αναπνοής εισήλθε στον οργανισμό τους. Αν θεωρηθεί λοιπόν πως η υπόθεση αυτή ισχύει, γίνεται κατανοητό πως ο Cistus θα έχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από την Erica καθώς η ειδική επιφάνεια των φύλλων του είναι μεγαλύτερη από της τελευταίας (Σχήμα 3.16.) (Σχήμα 3.17.) (Πίνακας 3.16.).



**Σχήμα 3.15.:** Ιστογράμματα που δείχνουν τις συγκεντρώσεις του Hg στα εδαφικά και φυτικά δείγματα.



**Σχήμα 3.16.:** Διαγράμματα συσχέτισης του Hg στα εδαφικά και φυτικά δείγματα.



**Σχήμα 3.17.:** Διάγραμμα που δείχνει τον παράγοντα συσσώρευσης του Hg στα εδαφικά και φυτικά δείγματα ύστερα από κανονικοποίηση με το έδαφος του τοπικού υποβάθρου.

# **Μέρος 4<sup>ο</sup>**

## **Συμπεράσματα**

## 4 Συμπεράσματα

Στην περιοχή του ηφαιστείου της Νισύρου, η φουμαρολική δραστηριότητα είναι έντονη. Η παρουσία οξειδίων του θείου (S) στην περιοχή γίνεται περισσότερο αισθητή στους κρατήρες τόσο από την οσμή που εκλύεται όσο και από τις θειονιές και τα επανθήματα S που εντοπίζονται στην ευρύτερη περιοχή. Συγκεκριμένα, στον κρατήρα Στέφανο παρατηρούνται πολύ χαμηλές τιμές pH και αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις S. Επίσης, κυριαρχούν κατά τόπους υψηλές θερμοκρασίες, που φθάνουν το σημείο βρασμού του νερού (περίπου 100° C). Λόγω των προαναφερθέντων συνθηκών η κύρια ορυκτολογική σύσταση αποτελείται από ορυκτά που είτε έχουν δημιουργηθεί δευτερογενώς είτε είναι προϊόντα υδροθερμικής εξαλλοίωσης. Όμως, στην ευρύτερη περιοχή της καλδέρας, οι τιμές του pH είναι σχετικά υψηλότερες, η συγκέντρωση του S έχει μειωθεί (αρνητικός συσχετισμός) ενώ οι θερμοκρασίες κυμαίνονται σε χαμηλότερες τιμές με αποτέλεσμα η κύρια ορυκτολογική σύσταση να αποτελείται κυρίως από πρωτογενή ορυκτά.

Η γεωχημική συμπεριφορά των στοιχείων εξαρτάται κυρίως από την κινητικότητά τους και από την θέση των δειγμάτων στον ηφαιστειογενή χώρο. Σε γενική ακολουθία, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στο δείγμα του τοπικού γεωλογικού υποβάθρου, μετά ακολουθούν τα δείγματα της Κοιλιάδας Λακκί με σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις και τέλος τα δείγματα του κρατήρα Στεφάνος (έντονη υδροθερμική δραστηριότητα) με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Ταυτόχρονα, ο θετικός συσχετισμός των συγκεντρώσεων των στοιχείων στα φυτικά και εδαφικά δείγματα της Κοιλιάδας Λακκί και η έλλειψη συσχέτισης τους με τα κρατερικά εδάφη του Στεφάνου, ενισχύει το συμπέρασμα πως η θέση των δειγμάτων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σχετικά στην κινητικότητα των στοιχείων.

Η έντονη κινητικότητά των στοιχείων δείχνει πως τα υψηλά ποσοστά διαλυτότητας συμβάλουν στην έκπλυση των στοιχείων αφήνοντας το έδαφος απεμπλουτισμένο. Όμως, σε περιοχές που το ποσοστό διαλυτότητας είναι χαμηλό, υπάρχει συσσώρευση των στοιχείων στα εδάφη. Αυτό, έχει ως αποτέλεσμα, οι πιο υψηλοί εμπλουτισμοί να βρίσκονται κοντά στην ενεργή φουμαρολική περιοχή του Στεφάνου. Επίσης, τα φυτά *Cistus* και *Erica* κρίνονται κατάλληλα για βιοπαρακολούθηση (biomonitoring) λόγω της αντοχής τους σε αντίξοες συνθήκες και της συνήθους εμφάνισής τους. Στην περίπτωση της Νισύρου όμως, ο *Cistus* θεωρείται καλύτερος βιοδείκτης και βιοσυσσωρευτής, λόγω των υψηλότερων συγκεντρώσεων συγκριτικά με την *Erica*.

Αρκετά από τα στοιχεία που βρέθηκαν στα εδάφη και στα φυτά είναι τοξικά για το περιβάλλον και για τον άνθρωπο. Κάποιο συμπέρασμα για την υγεία των ανθρώπων που διαμένουν στην περιοχή ή και για τους τουρίστες που βρίσκονται στον κρατήρα για περίπου 1 ώρα, δεν μπορεί να εξαχθεί γιατί χρειάζονται περισσότερα δεδομένα (δείγματα αίματος, τρίχες, νύχια και άλλα οργανικά στοιχεία, δείγματα αέρα, κατανομή στοιχείων στο περιβάλλον) (Εικόνα 4.1). Γίνεται όμως σαφές ότι οι άνθρωποι που βρίσκονται για μεγάλο χρονικό διάστημα και με μεγάλη συχνότητα κοντά στους κρατήρες (ιδιοκτήτης ταβέρνας, συχνοί επισκέπτες πλανόδιοι πωλητές, ξεναγοί κ.α.) πρέπει να εξεταστούν άμεσα και να λάβουν τις απαραίτητες προφυλάξεις καθώς στοιχεία όπως ο υδράργυρος (Hg) θα μπορούσε να αντικαταστήσει τον ψευδάργυρο (Zn) που βρίσκεται στον οργανισμό προκαλώντας σοβαρές βλάβες στην υγεία.



**Εικόνα 4.1.:** Διέλευση τουριστών σε ώρα αιχμής στον κρατήρα του Στεφάνου.  
(Φωτογραφία, Ιούνιος 2013)

Τέλος, όπως προαναφέρθηκε, αρκετά από τα τοξικά στοιχεία μεταφέρθηκαν από το περιβάλλον στα φυτά. Στην περιοχή της νήσου υπάρχουν αρκετά ζώα τα οποία κυκλοφορούν ελεύθερα στην περιοχή της καλδέρας (*Εικόνα 4.2*). Κάποια από αυτά είναι πρόβατα και κασίκες, τα οποία καταναλώνονται τόσο από άλλα ζώα όσο και από τον άνθρωπο. Όμως, έχουν ήδη προσλάβει μέσω της τροφής τους τα τοξικά στοιχεία με αποτέλεσμα με την κατανάλωσή τους από άλλα ζώα, τα στοιχεία να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα με ιδιαίτερα επιβλαβείς επιδράσεις στον οργανισμό.



**Εικόνα 4.2.:** Οικόσιτα ζώα που στην περιοχή των κρατήρων.  
(Φωτογραφία, Ιούνιος 2013)

# **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

## Βιβλιογραφία

- Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. eds., 2000. *Sulfate Minerals – Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*. Rev. Min. Geochem. 40, 608pp.
- Arnorsson, S., Stefansson, A., and Bjarnason, J. O., 2007, Fluid-Fluid Interactions in Geothermal Systems: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 65, no. 1, p. 259-312.
- Beeson, X.C., Gray, L. and Hammer, X.C. The absorption of mineral elements by 1948 forage plants. U. The effect of fertilizer elements and liming materials on the content of mineral nutrients in soybean leaves. J. Amer. Soc. Agron. 40: 533-562.
- Brombach T, Caliro S, Chiodini G, Fiebig J, Hunziker JC and Raco (2003) *Geochemical evidence for mixing of magmatic fluids with seawater, Nisyros hydrothermal system*, Greece Bulletin of Volcanology Volume 65, Number 7, 505-516
- Brombach, T., Cardellini, C., Chiodini, G., Hunziker, J.C. and Marini, L. (2001): *Soil diffuse degassing and thermal energy fluxes from the southern Lakki plain, Nisyros (Greece)*. Geophysical Research Letters, 28, 1, 69-72.
- Brown, J.C. An evaluation of bicarbonate-Induced iron chlorosis. Soil Sci. 89: 246-247., 1960
- Brown, J.C. Iron chlorosis )n plants. Adv. Agron. 13: 329-369. 1961
- Caliro, S., Chiodini, G., Galluzzo, D., Granieri, D., La Rocca, M., Saccorotti, G. and Ventura, G. (2004): *Recent activity of Nisyros volcano (Greece) inferred from structural, geochemical and seismological data*. Bulletin of Volcanology. 67, 358-369.
- Chiotis, E. and Vougioukalakis, G. (1991): *Report of Future Geothermal Research at Pylis Area in Kos Island* (I.G.M.E. Report, Athens)
- Chiodini, G. et al., 1993. *Fluid geochemistry of Nisyros island, Dodecanese, Greece*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 56, 95–112.
- Chiodini, G., Brombach, T., Caliro, S., Cardellini, C., Marini, L. and Dietrich, V. (2002): *Geochemical indicators of possible ongoing volcanic unrest at Nisyros island (Greece)*. Geophys. Res. Lett., 29.
- Chiodini, G., Cioni, R., Leonis, C., Marini, L. and Raco, B. (1993): *Fluid geochemistry of Nisyros island, Dodecanese, Greece*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 56, 95-112.
- Christensen, P.O., Toth, S.J. and Bear, F.E. The Status of soil manganese as 1950 influenced by moisture, organic matter and pH. Soil Sci. Soc. km. Proc. 15: 279-282.
- Di Paola, G.M. (1974): *Volcanology and petrology of Nisyros island (Dodecanese, Greece)*. Bulletin of Volcanology, 38, 944-987.
- D'Alessandro, W., et al., 2010. *Geochemical characterization of natural gas manifestations in Greece*. Bulletin of the Geological Society of Greece, Proceedings 12th International Congress.



- Delas, J. and Dartigues, A. (Trace elements in France, Examples of regional 1970 problems, II. The South-West.) *Annls. Agron.* 21: 603-615. (Ref. *Soils and Fert.* 34: 2757). Ellis, A. J., 1970, Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems: *Geothermics*, v. 2, Part 1, no. 10, p. 516-528.
- Ellis, A. J., and Mahon, W. A. J., 1964, Natural hydrothermal systems and experimental hot---water/rock interactions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 28, no. 8, p. 1323---1357.
- Ellis, A. J., 1977, Chemical and Isotopic Techniques in Geothermal Investigations: *Geothermics*, v. 5, p. 9.
- Ellis, A. J., 1966, Volcanic hydrothermal areas and the interpretation of thermal water compositions: *Bulletin of Volcanology*, v. 29, no. 1, p. 575-584.
- Epstein, E. and Stout, P.R. The micronutrient cations iron, manganese, zinc and 1952 copper: Their uptake by plants from the adsorbed state. Fraga, C.G., 2005. Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. *Molecular aspects of medicine*, 26(4-5), pp.235–44.
- Francalanci L, Varekamp JC, Vougioukalakis G, Defant MJ, Innocenti F, Manetti P 1995 *Crystal retention, fractionation and crustal assimilation in a convecting magma chamber, Nisyros volcano, Greece.* *Bull. Volcanol.*, 56, 601-620.
- Fytikas, M., Giuliani, O., Innocenti, F., Marinelli, G. and Mazzuoli, R. (1976): *Geochronological data on recent magmatism of Aegean Sea.* *Tectonophysics*, 31, T29-T34.
- Fytikas, M and Vougioukalakis, GE 2005 (eds) *South Aegean Active Volcanic Arc: Present Knowledge and Future Perspectives*, *Developments in Volcanology* 7, Elsevier, 380pp
- Geotermica Italiana 1983: Nisyros 1 Geothermal Well, Athens, PCC-EEC Report, pp 106.
- Geotermica Italiana 1984: Nisyros 2 Geothermal Well, Athens, PCC-EEC Report, pp 44.
- Giggenbach, W. F., 1990, Water and gas chemistry of Lake Nyos and its bearing on the eruptive process: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 42, no. 4, p. 337-362.
- Gorceix, M.H. (1874): *Phenomenes volcaniques de Nisyros.* *Compte-Rendu des Seances Academique des Sciences*, Paris 78, 444-446.
- Gorceix, M.H. (1873): *Sur la recent eruption de Nisyros.* *S R Ac Sc* 77, 1039
- Georgalas, G.C. (1962): *Catalogue of the active volcanoes of the world including solfatara fields.* Part: 12, Greece. *International Association of Volcanology*, Rome, 29-36.
- Gerlach, T.M. Doukas, K.A. McGee, and R. Kessler, *Soil efflux and total emission rates of magmatic CO<sub>2</sub> at the Horseshoe Lake tree kill, Mammoth Mountain, California*, 1995- 1999, *Chemical Geology*, 177 (1-2), 101- 116. 2001
- Hardiman, J.C. (1999): *Deep sea tephra from Nisyros island, eastern Aegean Sea, Greece.* In: C.R. Firth and W.J. McGuire, Editors, *Volcanoes in the Quaternary*, *Geol. Soc. London, Spec. Pub.* 161 (1999), pp. 69–88.

- Henley, R. W., and Ellis, A. J., 1983, Geothermal systems ancient and modern: a geochemical review: *Earth-Science Reviews*, v. 19, no. 1, p. 1-50.
- Hedenquist, J. W., and Lowenstern, J. B., 1994, The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits: *Nature*, v. 370, no. 6490, p. 519-527.
- Jenne, E. A., Trace element sorption by sediments and soils-sites and processes, in *Molybdenum in the Environment*, Vol. 2, Chappell, W. R. and Petersen, K. K., Eds., Marcel Dekker, New York, 1977, 555.
- Keller, J., Gillot, P.Y., Rehner, Th. and Stadlbauer, E. (1989): Chronostratigraphic data for the volcanism in the eastern Hellenic Arc: Nisyros and Kos. Abstract OS06-26, *Terra abstracts*, 354.
- Keller, J., Rehren. TH. And Stadlbauer, E. (1990): Explosive volcanism in the Hellenic Arc; a summary and review. In: D.A. Hardy, J. Keller, V.P. Galanopoulos, N.C. Flemming and T.H. Druitt (Editors), *Thera and the Aegean World III*. Proceedings of the Third International Congress. The Thera Foundation, London, 2, 13-26.
- Lacroix, L. (1853): *Iles de la Grece*, Paris.
- Lees, H. A note on the copper-retaining power of a humic acid from peat soil. 1950 *Biochem. J.* 46: 450-451.
- Limburg, E.M. (1986): *Young pyroclastics on Nisyros, Greece*. Physical studies. BA Thesis, Wesleyan University, Middletown, CT, 104.
- Limburg, E.M. and Varekamp, J.C. (1991): *Young pumice deposits on Nisyros, Greece*. *Bulletin of Volcanology*, 54, 68-77.
- Matsuda, J., Senoh, K., Maruoka, T., Sato, H. and Mitropoulos, P. (1999): K-Ar ages of the Aegean volcanic rocks and their implication for the arc – trench system. *Geochemical Journal*, 33, 369-377.
- Marini, L., Principe, C., Chiodini, G., Cioni, R., Frytikas, M., Marinelli, G. 1993. *Hydrothermal eruptions of Nisyros (Dodecanese, Greece). Past events and present hazard*. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 56, 71–95.
- Marini L and Fiebig J (2005) *Fluid geochemistry of the magmatic-hydrothermal system of Nisyros (Greece)*. *Mém. Géol.* 44, 192.
- Mitchell, R.L. Trace element contents of plants. *Research (London)* 10: 357-362. 1957
- Nomikou, P., Papanikolaou, D. and Lagios, E. (1999): *Seismic and Volcanic Hazard in Nisyros based on Neotectonic Analysis and G.P.S. Measurements*. E.U.G.10, Strasbourg, J.Conf. Abs., 4, 547- 548.
- Nomikou, P. (2004): Geodynamic of Dodecanese islands: Kos and Nisyros volcanic field. Unpublished PhD Thesis, University of Athens, Department of Geology.
- Niemiera, A.X., 2010. *Heaths ( several species of Erica ) and Heathers ( Calluna vulgaris ) Spring heath ( also called mountain , winter or snow heath ) Heather ( also called Scotch heather or ling ) Calluna vulgaris*.
- Piper, D.J.W. and Perissoratis, C. (2003): *Quaternary neotectonics of the South Aegean arc*, *Mar. Geol.* 198 (2003), pp. 259–288.

- Pe-Piper, G., Piper, D.J.W. & Perissoratis, C. (2005): *Neotectonics and the Kos Plateau Tuff eruption of 161 ka, South Aegean Arc*. Journal of Volcanology and Geothermal Research. 139, 315-338.
- Principe, C. (1989): *Le eruzioni freatiche di Nisyros (Dodecaneso, Grecia)*. Studio geologico preliminare. Boll. G.N.V. it.
- Papanikolaou, D., Chronis, G., Lykousis, V., Pavlakis, P., Roussakis, G. and Syskakis, D., 1988. *Submarine neotectonic map of Saronikos gulf*. Earthquake, Planning and Protection Organization.
- PerkinElmer, 2015. Manual
- Pidwirny, M., "Soil Pedogenesis". Fundamentals of Physical Geography, 2nd Edition, 2006.
- Robinson, B., Bolan, N. & Mahimairaja, S., 2005. Bioaccumulation of Trace Elements : Abiotic Processes in the Rhizosphere. *Trace Elements in the Environment*, pp.93–106.
- Reimann, C. & Caritat, P. De, 2000. Intrinsic Flaws of Element Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry. *Environmental Science & Technology*, 34(24), pp.5084–5091.
- Ryan, P., Lee, J. and Peebles, T.F. Trace element problems in relation to soil 1967 units in Europe. FAO, Rome. World Soil Resources Report 31.
- Ryan, J., Miyamoto, S., and Stroehlein, J. L., Solubility of manganese, iron, and zinc as affected by application of sulfuric acid to calcareous soils, *Plant Soil.*, 40, 421, 1974.
- Sanchez, C. and Kamprath, F.J. Effect of liming and organic matter content on the 1959 availability of native and applied manganese. *Soil Sci. Soc. Amer.*
- St. Seymour, K., Denes, G. and Townsend, M. (1993): An unusual palagonite from Nisyros calcalkaline volcano. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Abh.*: 165, 2, 111-121.
- Sillanpa, M. Orb, the effect of some soil factors on the solubility of trace elements. *Agrogeol. Publ.* 81: 1-24., 1962
- Stiros, S.C., Pirazzoli, P.A., Fontugne, M., Arnold, M. and Vougioukalakis, G. (2005): *Late-Holocene coastal uplift in the Nisyros volcano (SE Aegean Sea): Evidence for a new phase of slow intrusive activity*. *Developments in Volcanology* 7: 217.
- Source, T.E., *Trace Element Containing Materials*. , pp.11–12, 2001.
- Salazar, J. M. L., P. A. Hernandez, N. M. Perez, G. Melian, J. Alvarez, F. Segura, and K. Notsu, *Diffuse emission of CO<sub>2</sub> from Cerro Negro volcano, Nicaragua, Central America*, *Geophysical Research Letters*, 28 (22), 4275- 4278, 2001.
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., *Αρχές της ενόργανης ανάλυσης*, Εκδόσεις Κωσταράκη 2002
- Swiss Federal Institute of Technology (ETHZ), 2001
- Trabaud, L. & Oustric, J. 1989: *Heat requirements for seed germination of three Cistus species in the garrigue of southern France*. – *Flora* 183: 321 – 325.

- Truog, F. Lime in relation to availability of plant nutrients. *Soli Sci.* 65: 1-7. 1948
- Trudinger, P. A. and Swaine, D. J., Eds., *Biogeochemical Cycling of Mineral-Forming Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1979, 612.
- Vochten, R. C. and Geyes, J. G., Pyrite and calcite in septarian concretions from the Rupelian clay at Rumst (Belgium) and their geochemical composition, *Chem. Geol.*, 14, 123, 1974.
- Volentik, A.C.M., Vanderkluyzen, L., Principe, C. and Hunziker, J.C. (2005a): *Stratigraphy of Nisyros Volcano (Greece)*. In "The Geology, Geochemistry and Evolution of Nisyros Volcano (Greece). Implications for the Volcanic Hazards", Mémoires de Géologie (Lausanne) 44, Hunziker J.C. and Marini L. (editors), pp. 26-66.
- Volentik, A.C.M., Vanderkluyzen, L., Principe, C. and Hunziker, J.C. (2005b): *The role of tectonic and volcanotectonic activity at Nisyros*. In "The Geology, Geochemistry and Evolution of Nisyros Volcano (Greece). Implications for the Volcanic Hazards", Mémoires de Géologie (Lausanne) 44, Hunziker J.C. and Marini L. (editors), pp. 67-78.
- Volentik, A.C.M., Principe, C., Vanderkluyzen, L. and Hunziker, J.C. (2005c): *Geological Map of Nisyros Volcano (Greece)*. In "The Geology, Geochemistry and Evolution of Nisyros Volcano (Greece). Implications for the Volcanic Hazards", Mémoires de Géologie (Lausanne).
- Vougioukalakis, G., Sachpazi, M., Perissoratis, C. and Lyberopoulou, Th. (1998): The 1995-1997 seismic crisis and ground deformation on Nisyros volcano, Greece : a volcanic unrest. 6th International Meeting on Colima volcano.
- Vougioukalakis, G. (1998): Blue Volcanoes: Nisyros. Nisyros Regional Council, 78pp.
- Vougioukalakis, G. (1989): Geologic map of Nisyros island, 1:25,000, IGME.
- Vougioukalakis, G. (1993): Volcanic stratigraphy and evolution of Nisyros island. *Bulletin of Geological Society. Greece*, XXVIII/2: 239-258, Athens, 1993.
- Vougioukalakis, G. (1989): Geologic map of Nisyros island, 1:25,000, IGME.
- Vougioukalakis, G. (1984): *Studio vulcanologico e chimico-petrographico dell'isola di Nisyros (Dodecanneso, Grecia)*. Tesi di laurea, Università di Pisa.
- Vanderkluyzen, L., Volentik, A., Hernandez, J., Hunziker, J.C., Bussy, F. and Principe, C. (2005a): *The petrology and geochemistry of lavas and tephra of Nisyros volcano, Greece*. In "The Geology, Geochemistry and Evolution of Nisyros Volcano (Greece). Implications for the Volcanic Hazards", Mémoires de Géologie (Lausanne) 44, Hunziker J.C. and Marini L. (editors), pp. 79-99.
- Varekamp, J. V., Kreulen, B. K., ten Brink, B., and Mccray, E. M., 2003, Mercury contamination chronologies from Connecticut wetlands and Long Island Sound sediments: *Environmental Geology*, v. 43, no. 3, p. 268-282.
- White, D. E., Muffler, L. J. P., and Truesdell, A. H., 1971, Vapor-dominated hydrothermal systems compared with hot-water systems: *Economic Geology*, v. 66, no. 1, p. 75-97.
- Wright, P. M., 1991, *Geochemistry: Geo-Heat Quarterly Bulletin*, v. 13, no. 1, p. 5.

Wyers, P.G. and Barton, M. (1989): *Polybaric evolution of calc-alkaline magmas from Nisyros, southeastern Hellenic arc, Greece*. Journal of Petrology, 30, 1-37.

Wear, J.I. The effect of soil pH and calcium on uptake of  $^{2n}$  by plants. 1956 Soil Sci. 81: 311-315.

Wright, J.R. and Lawton, K. Cobalt Investigations on some Nova Scotia soils. Soil Sci. 77: 95-105., 1954

*Δεμέντζος και συνεργάτες, 1997*

ΙΓΜΕ, 2000. *Εξερευνήστε τον τόπο, τα πετρώματα και την φύση της Νισύρου*.

Μεγκουλας, Ν., 1975. *Ιοντική χρωματογραφία*.

[http://www.gso.uri.edu/icpms/how\\_does.htm](http://www.gso.uri.edu/icpms/how_does.htm)

<http://www.speciation.net/Database/Instruments/CEM/MARS-Xpress-;i1197>

[www.igme.gr](http://www.igme.gr)

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Πίνακας 3.1.:** Τελικά αποτελέσματα pH και Ιονικής Χρωματογραφίας στα εδάφη της Κοιλιάδας Λακκί

<b>ID</b>	<b>pH</b>	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>
		(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)
<b>1</b>	7.3	2.5	116	30
<b>2</b>	4.6	2.8	27	1185
<b>3</b>	5.2	2.8	129	743
<b>4</b>	4.74	1.7	149	1180
<b>5</b>	4.7	4.1	599	1157
<b>6</b>	5.55	1.6	8	281
<b>7</b>	4.95	1.9	18	613
<b>8</b>	4.86	1.3	42	568
<b>9</b>	4.21	3.7	10	1495
<b>10</b>	4.8	1.6	21	669
<b>11</b>	5.02	1.7	30	585
<b>12</b>	5.16	1.3	30	325
<b>13</b>	4.92	1.7	238	970
<b>14</b>	5.31	4.7	50	316
<b>15</b>	5.48	2.2	14	355
<b>16</b>	4.87	0.0	26	611
<b>17</b>	5.04	1.9	2179	1086
<b>Sub</b>	4.6	0.0	0.00	4112

**Πίνακας 3.2.:** Τελικά αποτελέσματα pH και Ιονικής Χρωματογραφίας στα εδάφη του Στέφανου

<b>ID</b>	<b>pH</b>	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>
		(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)
<b>18</b>	2.42			39667
<b>19</b>	2.66			25765
<b>20</b>	2.70	25.56	274	51140
<b>21</b>	2.58	40.29	373	104215
<b>22</b>	2.07	24.89	639	154968
<b>23</b>	2.31		516	83812
<b>24</b>	2.97		226	34150
<b>25</b>	3.04	26.01	244	29272
<b>26</b>	2.71	37.11	466	58788
<b>27</b>	2.65	73.13	1113	176836
<b>28</b>	1.92		1017	103254
<b>29</b>	2.63			20928
<b>30</b>	2.00		1346	289068
<b>31</b>	2.13		1315	266076
<b>32</b>	2.12			67995
<b>33</b>	2.05			87672



Πίνακας 3.4.: Συγκριτικός πίνακας με τα αποτελέσματα προτύπων υλικών αναφοράς από τις αναλύσεις που έγιναν στο εργαστήριο και από τα πρότυπα εργαστήρια. σε µg / g (εδάφη).

Elements	Li	Be	B	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti*	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
<b>Certificate Value</b>	27.0	2.0										63.0	61.0			9.4	23.0
<b>Uncertainty</b>	2.0	0.3										4.0	5.0			1.4	2.0
<b>CRM1</b>	24.1	0.9	18.0	1376.0	9510.7	31294.6	588.1	284.1	8633.1	35487.4	1411.2	71.3	50.0	527.8	24717.1	9.4	24.8
<b>Certificate Value</b>	38.0	1.8	44.0									65.0	62.0			9.2	23.0
<b>Uncertainty</b>	2.0	0.1	10.0									3.0	5.0			1.0	4.0
<b>CRM4</b>	33.6	1.0	17.2	857.3	9757.1	35466.0	607.3	448.8	8412.7	63737.8	1493.3	79.2	58.1	497.7	25971.6	10.3	24.8
<b>Certificate Value</b>	25.0	1.8	33.0									66.0	54.0			8.9	22.0
<b>Uncertainty</b>	2.0	0.2	5.0									7.0	4.0			0.9	3.0
<b>CRM2</b>	22.5	0.9	13.0	1070.7	8790.5	31135.9	366.9	195.0	6188.9	35981.5	1797.7	82.5	52.9	525.9	24662.7	10.2	24.0
<b>Certificate Value</b>	14.3	2.1	13.8								2500.00	34.7	26.4	262.0		4.9	9.3
<b>Uncertainty</b>	1.0	0.3	1.5								200.00	5.4	2.1	30.0		1.0	1.0
<b>CRM5</b>	8.4	0.6	4.9	1632.6	2257.4	17185.0	458.1	56.4	4608.3	4301.0	1501.7	31.3	19.3	277.8	13958.2	5.1	9.2
<b>Certificate Value</b>	33.2	2.6	38.3								4600.00	82.7	66.0	706.0		12.8	27.6
<b>Uncertainty</b>	1.5	0.3	4.8								300.00	5.4	4.5	33.0		1.1	2.8
<b>CRM3</b>	30.6	1.5	16.2	573.8	6813.3	49151.2	1054.0	136.3	8627.4	7325.0	1853.9	93.4	65.5	785.8	33666.7	16.3	31.4

Elements	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Y	Mo	Cd	Sn	Sb	Te	Cs	Ba	La	Tl	Pb	Bi	Th	U
<b>Certificate Value</b>	17.0	51.0	9.8		86.0	197.0	21.0			2.9	0.8			469.0	36.0		21.0		9.6	1.9
<b>Uncertainty</b>	1.0	6.0	0.9		10.0	8.0	4.0			0.6	0.2			23.0	5.0		5.0		1.2	0.4
<b>CRM1</b>	16.0	50.8	10.8	0.1	57.1	119.3	15.9	0.4	0.1	1.9	0.7	0.0	4.3	223.9	29.9	0.3	13.0	0.2	8.4	1.1
<b>Certificate Value</b>	17.0	45.0	9.4		82.0	296.0	19.0			2.4	0.8			448.0	34.0		19.0	0.2	9.4	1.8
<b>Uncertainty</b>	1.0	7.0	0.4		4.0	8.0	3.0			0.5	0.2			41.0	5.0		5.0	0.0	1.7	0.4
<b>CRM4</b>	17.3	44.5	10.9	0.1	60.3	250.2	15.5	0.6	0.1	1.7	0.7	0.0	5.1	279.9	29.4	0.3	12.4	0.2	8.4	1.1
<b>Certificate Value</b>	16.0		8.2		83.0	231.0	19.0			2.2	0.7			555.0	32.0		20.0	0.2	8.9	2.4
<b>Uncertainty</b>	1.0		0.7		9.0	6.0	4.0			0.5	0.2			40.0	4.0		2.0	0.0	0.5	0.6
<b>CRM2</b>	15.5	38.4	9.8	0.1	47.7	136.5	15.1	0.5	0.1	1.5	0.7	0.0	3.8	226.7	28.3	0.3	12.0	0.2	8.1	2.1
<b>Certificate Value</b>	4.9	34.2	2.9		97.4	270.0	16.9	0.4	0.1	1.4	0.2		3.3	693.0	31.3		16.3	0.1	8.4	1.6
<b>Uncertainty</b>	1.3	3.2	0.2		3.5	16.0	1.3	0.1	0.0	0.6	0.0		0.4	36.0	3.4		2.4	0.0	0.9	0.3
<b>CRM5</b>	4.1	29.1	3.4	0.1	32.9	57.2	13.7	0.3	0.1	1.2	0.2	0.0	1.8	136.0	29.8	0.2	8.2	0.1	6.4	0.9
<b>Certificate Value</b>	23.2	72.8	10.5	0.3	109.0	188.0	27.4	0.8	0.1	4.2	0.9		7.9	623.0	37.6		29.2	0.4	12.0	2.4
<b>Uncertainty</b>	2.2	3.2	0.8	0.1	4.0	9.0	1.9	0.1	0.0	0.8	0.3		0.3	27.0	1.8		3.2	0.0	1.3	0.2
<b>CRM3</b>	23.5	73.7	11.9	0.3	75.6	83.6	21.3	0.6	0.1	3.4	0.8	0.0	6.6	318.6	37.5	0.4	32.5	0.4	11.2	1.2

Πίνακας 3.5.: Συγκεντρώσεις επαναληψιμότητας του δείγματος 36 σε  $\mu\text{g} / \text{g}$  (εδάφη).

Sample Name	Li	Be	B	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
<b>36</b>	1.25	0.12	3.33	3139	796	33441	1458	96510	13455	9721	263	23.54	7.79	20.46
<b>36a</b>	1.44	0.13	4.23	3649	884	38672	1626	103772	15189	10562	280	28.30	9.46	22.09
<b>36b</b>	1.49	0.15	4.46	3700	894	40691	829	107454	15408	10818	301	30.81	10.17	22.86
<b>36c</b>	1.37	0.13	3.80	3516	871	36842	601	102596	14365	10419	276	26.44	8.87	21.24
<b>36d</b>	1.39	0.13	4.01	3805	949	39367	883	107131	15943	11247	295	27.06	9.13	22.37
<b>36e</b>	1.33	0.12	3.56	3088	885	31277	1107	102571	13225	10681	235	21.72	7.97	21.34

Sample Name	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Y	Mo	Cd	Sn	Sb	Te
<b>36</b>	13845	122.81	1.83	29.24	7.82	30.17	2.92	33.01	254.04	2.26	2.77	0.02	3.06	0.82	0.61
<b>36a</b>	15763	133.59	2.24	32.45	8.93	33.76	3.54	36.79	284.79	2.56	2.96	0.02	3.37	0.87	0.69
<b>36b</b>	16841	139.62	2.30	34.11	9.23	35.74	3.70	38.38	309.39	2.80	3.14	0.02	3.54	0.92	0.73
<b>36c</b>	15212	131.46	2.15	31.30	7.91	32.50	3.47	36.18	277.13	2.34	2.97	0.02	3.31	0.86	0.70
<b>36d</b>	15252	134.55	2.17	30.56	11.24	31.97	3.14	36.85	296.07	2.64	3.03	0.02	3.38	0.90	0.66
<b>36e</b>	15606	136.06	2.00	31.07	8.25	31.39	3.22	35.15	239.21	2.06	2.74	0.02	2.79	0.25	0.63

Sample Name	Cs	Ba	La	Tl	Pb	Bi	Th	U
<b>36</b>	2.11	431	15.33	1.93	179.10	17.54	3.36	0.16
<b>36a</b>	2.34	272	16.81	2.08	199.00	18.87	3.50	0.18
<b>36b</b>	2.37	283	17.89	2.19	203.48	19.78	3.80	0.20
<b>36c</b>	2.28	253	16.09	2.16	194.10	18.56	3.51	0.16
<b>36d</b>	2.22	328	17.20	2.09	200.53	19.19	3.69	0.19
<b>36e</b>	2.21	201	13.45	2.19	182.51	19.09	3.23	0.13

Πίνακας 3.6.: Συγκεντρώσεις blanks δειγμάτων σε µg / g (εδάφη).

Samples	Li	Be	B	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
Blank 1a	0.028355	0.005702	1.528793	0	0.021912	0.015	0.3	0.01	0	660.858	0.045991	0.01587	0.025	0.028944	0.003718	0.03
Blank 2a	0.022306	0.00317	0.925189	0	0.031717	0.015	0.1	0.01	0	537.168	0.034886	0.022596	0.025	0.025192	0.013176	0.03
Blank 1b	0.02	0.01	2.285988	0	0.017854	0.011472	4.412358	0.005	0		0.043064	0.121004	0.28229	0.015666	0.442289	0.440708
Blank 2b	0.02	0.01	1.405776	0	0.013797	0.015	3.140029	0.005	0		0.025	0.089853	0.02	0.004867	0.015	0.045

Samples	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Y	Mo	Cd	Sn	Sb
Blank 1a	0.091891	0.016598	0.025	0.094897	1.853855	0.135	0.004527	0.00906	0.144391	0.3	0.682099	0.002767		0.00281
Blank 2a	0.208444	0.025713	0.025	0.49727	5.261194	0.135	0.015	0.040293	0.154825	0.3	0.374464	0.002309		0.001052
Blank 1b	0.356968	0.02	0.142075	0.065	1.312368	0.08	0.05	0.007448	0.060154	0.683074	0.178945	0.01		0.01
Blank 2b	0.152317	0.00727	0.019089	0.014039	0.934165	0.08	0.05	0.02	0.02673	0.688867	0.071892	0.01		0.01

Samples	Te	Cs	Ba	La	Tl	Pb	Bi	Th	U
Blank 1a	0.006879	0.000236	4.605941	0.401414	0.0025	0.000993	0.000906	0.25	0.001
Blank 2a	0.004278	0.000563	5.576094	1.005116	0.0025	0.035505	0.000637	0.25	0.001
Blank 1b	0.01	0.0025	0.933031	2.689863	0.024239	0.021563	0.0025	0.4	0.001688
Blank 2b	0.01	0.0025	0.929351	0.406391	0.005	0.010034	0.0025	0.4	0.001

Πίνακας 3.7.: Συγκριτικός πίνακας με τα αποτελέσματα προτύπων υλικών αναφοράς από τις αναλύσεις που έγιναν στο εργαστήριο και από τα πρότυπα εργαστήρια. σε µg / g (φυτά).

type	Li	Be	B	Na	Mg	Al (ms)	Al	Si	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
<b>STD NIST1515</b>	123.4663	0.003198	30.07564			273.0938			1583.51			5.712507	0.212155	0.417205	55.98102
<b>NIST 1515</b>			<b>27</b>	<b>24.4</b>	<b>2710</b>	<b>286</b>	<b>286</b>		<b>1800</b>	<b>16100</b>	<b>15260</b>		<b>0.26</b>	<b>0.3</b>	<b>54</b>
	±		±	±	±	±	±	±	±	±	±		±	±	±
<b>SD</b>			2	1.2	80	9	9			200	150		0.03		3

type	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Y	Mo	Cd	Sn
<b>STD NIST1515</b>	105.1671	0.12	1.24	6.26	20.80	0.25	0.60	9.42	24.86	9.75	#TIMH!	0.02	0.31
<b>NIST 1515</b>	<b>83</b>	<b>0.09</b>	<b>0.91</b>	<b>5.64</b>	<b>12.5</b>	<b>0.038</b>	<b>0.05</b>	<b>10.2</b>	<b>25</b>		<b>0.094</b>	<b>0.013</b>	
	±	±	±	±	±	±	±	±	±		±		
<b>SD</b>	5		0.12	0.24	0.3	0.007	0.009	1.5	2		0.013	0.002	

type	Sb	Te	Cs	Ba	La	Tl	Pb	Bi	Th	U
<b>STD NIST1515</b>	0.04	0	0.01	45.66	20.78	0.008	0.73	0.01	0.01883	0.005
<b>NIST 1515</b>	<b>0.013</b>			<b>49</b>	<b>20</b>		<b>0.47</b>		<b>0.03</b>	<b>0.006</b>
	±		±	±	±		±		±	
<b>SD</b>				2			0.024			

Πίνακας 3.8.: Συγκεντρώσεις επαναληψιμότητας του δείγματος 16 σε  $\mu\text{g} / \text{g}$  (φυτά).

ID	Li	Be	B	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
16 NY-E	515.8957	0.016739	33.69517	1815.29	1511.822	639.2285	504.4854	2541.934	5773.504	3342.846	18.6748	1.197125	1.05512	71.94032
16 NY-E	545.31	0.015829	36.14716	1855.826	1599.027	651.5853	437.1457	2629.762	6057.132	3564.942	16.395	1.273517	0.995593	75.8914
16 NY-E	519.3162	0.015594	34.61155	1829.583	1575.785	628.5597	427.7098	2536.335	6040.993	3497.591	15.98514	1.175563	0.865585	73.35902

ID	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Y	Mo	Cd	Sn	Sb
16 NY-E	446.7076	0.133897	1.432147	3.509878	22.32507	0.889043	0.104271	11.90985	6.618331	0.180986	0.184084	0.006819	0.052614	0.030743
16 NY-E	466.8502	0.140977	1.426698	3.701014	19.1561	0.95237	0.097755	12.94088	7.076751	0.196526	0.184868	0.007762	0.044989	0.022017
16 NY-E	434.5903	0.137189	157.4915	3.886538	18.17397	0.891878	0.10246	12.19664	6.625265	0.184278	0.178649	0.006292	0.049384	0.021105

ID	Te	Cs	Ba	La	Tl	Pb	Bi	Th	U
16 NY-E	0.002926	0.048174	13.74875	0.353378	0.029629	1.784894	0.016309	0.067388	0.012947
16 NY-E	0.002186	0.052435	15.39808	0.369372	0.031486	1.933251	0.015907	0.071972	0.01449
16 NY-E	0.003032	0.048265	14.12747	0.346412	0.029402	1.805965	0.015148	0.069832	0.013664

**Πίνακας 3.9.:** Συγκεντρώσεις blanks δειγμάτων σε µg / g (φυτά).

Sample ID	Li	Be	B	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
<b>Blank1</b>	0.053	0.046	13.6	0.050	0.20	48.6	0.03	0.015	0.2	0.10	1.86	0.19	0.16	0.50
<b>Blank5</b>	0.020	0.010	0.25	1.231	0.12	53.2	0.26	0.045	0.2	0.534	2.90	0.11	0.55	5.01

Sample ID	Fe (ms)	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Y	Mo	Cd	Sn
<b>Blank1</b>	38.8	0.010	0.025	0.30	1.78	0.030	0.030	0.108	0.77	15.4	2.83	0.005	0.002
<b>Blank5</b>	37.3	0.052	0.29	0.33	11.9	0.030	0.71	0.69	1.15	30	0.030	0.068	0.015

Sample ID	Sb	Te	Cs	Ba	La	Tl	Pb	Bi	Th	U
<b>Blank1</b>	0.061	0.009	0.005	7.05	38.868	0.001	0.22	0.005	9.2	0.001
<b>Blank5</b>	0.095	0.005	0.015	3.03	49.649	0.005	0.16	0.005	0.25	0.003

**Πίνακας 3.10.:** Συγκεντρώσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε µg/g για τα εδαφικά δείγματα (αποτελέσματα έκπλυσης)

ID	Al	Fe	S	K	Na	Mg	Si	Ca	Ba	Ti	Sr	Pb	Mn	V	As	Zn	La
	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)
1	26.2	1.567	9.8	50.384	128.3	62.6	147.5	528.164		0.170	1.253	0.00032	0.092	0.143	0.014		0.003
2	17.9	26.636	394.8	44.727	77.4	38.7	32.7	126.817	18.118	0.039	3.375	0.014	1.065	0.032	0.130	1.357	0.009
3	9.7	13.172	247.8	144.352	109.7	43.1	65.8	160.436	1.677	0.273	0.535	0.019	7.597	0.021	0.060	42.126	0.003
4	17.3	21.769	393.5	67.603	184.9	42.3	21.0	137.911	11.319	0.240	2.284	0.007	1.025	0.025	0.110	0.875	0.017
5	21.0	15.045	385.8	158.343	273.9	129.1	35.4	191.701	7.700	0.387	1.281	0.029	4.060	0.092	0.228	1.430	0.009
6	2.0	2.372	93.5	39.379	46.9	14.2	21.2	44.347	4.301	0.094	0.792	0.003	0.685	0.025	0.009	0.294	0.001
7	4.1	6.051	204.5	64.817	49.4	21.3	14.3	92.716	20.764	0.013	1.612	0.059	0.853	0.016	0.008	0.622	0.003
8	5.1	15.774	189.4	68.071	53.2	22.7	15.3	57.355	17.034	0.071	1.258	0.009	0.666	0.005	0.012	0.423	0.003
9	75.4	10.508	498.3	46.198	69.2	26.8	15.1	116.770	17.568	0.116	4.130	0.312	0.905	0.003	0.017	0.558	0.099
10	2.5	10.924	223.1	66.047	64.0	23.8	22.7	98.649	20.367	0.010	1.665	0.005	0.705	0.001	0.011	0.347	0.001
11	1.15	6.73	195.16	65.02	81.64	21.31	15.04	91.82	12.05	0.00	1.02	0.00	0.69	0.01		0.34	0.00
12	2.87	4.65	108.43	57.11	68.14	17.05	25.89	40.74	6.70	0.08	0.46	0.00	0.62	0.01	0.03	0.44	0.00
13	2.12	10.63	323.20	120.37	240.37	48.30	23.28	141.87	11.14	0.04	0.74	0.00	0.91	0.01	0.01	0.66	0.00
14	13.75	7.44	105.18	101.81	112.01	30.27	53.99	124.33	0.82	0.15	0.30	0.01	2.47	0.11	0.16	0.49	0.01
15	13.89	8.96	118.36	152.23	64.96	1.07	74.47	16.12	0.63	0.73	0.07	0.04	0.05	0.09	0.08	0.09	0.01
16	2.18	8.13	203.51	65.39	65.47	19.95	46.93	75.78	9.23	0.04	0.65	0.01	0.79	0.01	0.00	0.62	0.00
17	7.06	2.47	362.06	94.83	407.98	295.22	21.26	807.58	4.87	0.06	1.86	0.00	14.69	0.03	0.03	0.93	0.00
18	2247.18	186.68	13222.38	390.90	303.15	165.42	1.13	224.66	3.84	66.72	8.78	4.02	3.87	3.39	0.83	9.52	0.40
19	1655.64	487.44	8588.47	358.94	396.12	170.66	1.77	801.50	4.94	33.62	8.95	11.37	4.34	1.42	1.08	6.74	0.74
20	3459.20	4760.66	17046.79	863.96	761.85	637.32	12.06	2543.25	9.14	14.65	27.18	11.43	11.14	0.40	6.81	24.00	1.58
21	9653.12	9832.57	34738.30	1538.33	1228.87	1422.04	7.40	5051.68	8.83	121.49	44.86	36.16	20.79	16.26	11.77	18.71	1.97
22	9608.75	4232.87	51655.92	1442.93	1198.37	1197.14	0.74	7959.34	4.97	226.91	40.77	21.50	21.69	15.79	5.59	15.64	1.96
23	4950.93	3891.47	27937.23	1274.00	1194.41	613.35	1.98	3700.73	5.50	94.47	30.98	9.50	12.96	8.27	3.60	11.03	1.48
24	2146.42	695.32	11383.39	424.77	433.13	282.97	4.95	4694.28	6.38	5.37	24.32	7.74	6.59	0.12	0.45	6.05	1.01
25	2788.90	836.45	9757.21	229.89	392.35	658.65	19.57	986.55	4.77	0.45	10.57	1.29	11.49	0.30	4.97	11.33	0.60
26	4749.92	5154.09	19595.98	893.55	912.51	810.12	9.12	1115.44	8.26	28.57	16.22	8.92	13.32	0.69	5.20	11.65	0.88
27	14806.72	15589.13	58945.40	2806.03	1685.67	2088.93	5.12	8286.51	10.64	111.90	105.49	31.07	33.17	7.50	29.26	29.37	6.26
28	1056.42	241.05	34418.06	349.39	239.81	78.84	3.33	357.54	2.65	57.14	9.71	10.29	1.80	1.39	4.93	7.14	0.52
29	894.40	171.86	6976.01	192.84	192.44	82.22	0.58	250.11	6.28	33.82	7.93	20.27	2.24	0.84	1.99	40.92	0.42
30	21853.82	13063.79	96356.07	3318.80	3037.19	3400.14	0.28	4991.98	7.11	443.31	47.01	33.43	59.13	48.28	17.13	27.07	2.55
31	18825.92	24134.41	88692.17	3723.20	3492.82	2926.39		4092.01	7.80	309.57	37.57	26.41	46.45	44.11	28.42	40.99	2.10
32	1737.24	257.98	22664.98	499.07	399.97	118.51	0.12	366.98	3.03	111.27	8.70	5.59	2.96	2.04	0.43	5.45	0.44
33	1323.92	409.25	29224.05	323.07	318.95	141.02	0.75	1812.55	3.34	99.32	30.36	29.50	3.27	2.12	0.66	5.06	1.17
	22.57	5.36	1370.54	5.52	4.08	0.58	31.61	20.30		0.08	0.05	0.01	0.04	0.01		0.62	0.01

ID	Cu	Rb	Cr	B	Y	Th	Ni	Li	Sn	Mo	Se	Co	Bi	Sb	Cs	U	Tl	Te	Be	Cd
	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)
1	0.056	0.063		0.203	0.004	0.00032	0.015	0.081								0.001				
2	0.063	0.196	0.011	0.049	0.004		0.109	0.050				0.028		0.005	0.006	0.003	0.016		0.002	
3	0.446	0.176	0.030	0.149	0.005	0.003	0.538	0.058				0.093	0.00006	0.003		0.002	0.006			0.007
4	0.030	0.299	0.017		0.014	0.002	0.130	0.074				0.027	0.00011	0.001	0.001	0.021	0.003		0.002	
5	0.110	0.660	0.009	0.692	0.006	0.005	0.101	0.096			0.001	0.031	0.001	0.003	0.004	0.004	0.015		0.000	0.009
6	0.005	0.109			0.001	0.00037	0.024	0.049				0.006			0.00029	0.002	0.00022			
7	0.029	0.369		0.304	0.001		0.036	0.035				0.015		0.002	0.005	0.005	0.006		0.001	
8	0.043	0.316	0.003		0.003	0.001	0.043	0.043				0.013		0.002	0.001	0.009	0.005			
9	0.098	0.135	0.031		0.047	0.00016	0.084	0.034				0.035	0.00028	0.005	0.002	0.011	0.001		0.005	
10	0.027	0.206		0.351	0.001		0.044	0.059				0.011		0.005	0.001	0.003	0.003		0.000	
11	0.02	0.16		0.40	0.00		0.03	0.06				0.01		0.00	0.00	0.00	0.00			
12	0.02	0.16	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	0.04				0.01		0.00	0.00	0.00	0.00			
13	0.01	0.26	0.00	0.19	0.00	0.00	0.04	0.05				0.01		0.00	0.00	0.00	0.01			
14	0.08	0.16	0.01	0.24	0.01	0.01	0.07	0.04			0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00			0.00
15	0.04	0.23	0.01	0.04	0.01	0.01	0.02	0.03			0.00		0.00	0.00	0.00	0.01	0.00			
16	0.05	0.16	0.01		0.00	0.00	0.06	0.06				0.01		0.00	0.00	0.00	0.00			
17	0.04	0.21	0.01		0.01	0.00	0.14	0.04				0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			0.01
18	1.63	1.54	1.00	0.01	0.31	0.08	0.59	0.22		0.07		109.02	0.00	0.02	0.12	0.03	0.12	0.00	0.03	0.00
19	1.78	1.36	0.80		0.19	0.13	0.34	0.20		0.09	0.01	14.91	0.01	0.01	0.07	0.02	0.18	0.02	0.02	0.02
20	29.97	3.59	3.81		0.29	0.50	1.80	0.69		0.10	0.04	153.00	0.02	0.01	0.12	0.05	0.91	0.02	0.04	0.06
21	57.71	6.72	8.14		0.79	1.02	2.25	1.42		0.52	0.01	11.29	0.10	0.03	0.27	0.15	2.46	0.01	0.08	0.22
22	15.92	5.28	5.99		0.84	0.40	1.85	1.17		0.53	0.01	68.27	0.06	0.03	0.51	0.09	1.58	0.01	0.10	0.04
23	5.82	4.90	3.34	0.02	0.60	0.48	1.56	0.64		0.31	0.03	194.21	0.02	0.01	0.28	0.07	0.67	0.03	0.06	0.02
24	2.73	1.86	1.28	0.04	0.22	0.13	0.58	0.32		0.01	0.02	49.45	0.00	0.00	0.09	0.03	0.29	0.02	0.03	0.02
25	8.86	1.49	2.29		0.19	0.17	1.16	0.63		0.02	0.04	42.48	0.00	0.01	0.03	0.06	0.27	0.01	0.04	0.04
26	23.24	3.54	4.86	0.01	0.28	0.39	1.87	0.95		0.14	0.04	33.54	0.03	0.00	0.15	0.06	0.87	0.03	0.04	0.05
27	96.29	12.85	11.04	0.06	1.13	2.35	3.81	1.87		0.62	0.07	34.71	1.20	0.01	0.65	0.13	3.58	0.10	0.11	0.15
28	5.29	1.02	2.97		0.18	0.15	0.66	0.09		0.17		84.00	0.03	0.03	0.05	0.03	0.21	0.00	0.01	0.01
29	2.31	0.59	0.63	0.02	0.13	0.04	0.35	0.12		0.01	0.00	44.85	0.01	0.02	0.07	0.02	0.07	0.00	0.01	0.01
30	33.37	13.94	17.60	0.01	1.47	0.95	5.66	3.23		0.64	0.02	163.36	0.12	0.04	0.83	0.22	3.45	0.01	0.25	0.12
31	89.84	14.14	14.99		1.14	1.20	5.12	2.79		1.51	0.08	50.30	0.23	0.05	0.81	0.27	4.47	0.03	0.21	0.26
32	1.34	1.49	1.38		0.29	0.13	0.71	0.16		0.10		70.71	0.00	0.02	0.11	0.03	0.08	0.00	0.02	0.00
33	1.72	0.83	2.66		0.24	0.15	1.22	0.20		0.12		131.75	0.01	0.04	0.07	0.04	0.10	0.00	0.02	0.01
	0.04	0.02	0.01		0.00	0.00	0.02	0.00							0.00	0.00				0.00



**Πίνακας 3.11.:** Συγκεντρώσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε µg/g για τα εδαφικά δείγματα (αποτελέσματα microwave digestion)

ID	Al	Fe	S	K	Na	Mg	Si	Ca	Ba	Ti	Sr	Pb	Mn	V	As	Zn	La
	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)
1	14366.98	13146.29	135.55	1165.02	3364.42	6242.29	883.20	24945.18	38.54	1191.30	100.99	2.40	222.40	50.94	1.18	22.94	6.98
2	16709.41	12649.36	13188.32	4938.05	2103.27	790.21	814.32	686.62	2453.96	310.85	178.91	258.70	21.16	40.16	82.29	7.75	9.02
3	21135.86	105982.11	7283.44	3218.63	2229.08	3022.08	911.29	4595.03	362.82	694.08	132.87	119.92	437.62	55.40	47.62	23.20	10.19
4	13877.59	9289.08	7228.45	3498.76	1492.07	936.98	473.30	644.99	904.46	478.07	98.10	47.52	36.66	30.08	16.73	11.67	9.81
5	11600.87	9477.11	5235.60	2729.87	1033.15	1075.23	764.13	870.78	494.45	224.82	60.62	63.40	41.80	19.62	24.29	11.36	11.55
6	11559.67	7110.37	3916.91	2134.76	1487.36	967.56	1178.93	1679.48	248.63	479.93	83.54	16.01	57.62	20.09	4.97	13.23	6.73
7	7312.19	4203.50	3055.13	1943.64	444.93	412.93	954.20	399.75	416.86	138.91	43.18	38.55	18.59	10.66	10.49	4.34	9.83
8	12548.84	9130.62	7861.70	3261.13	1094.75	678.67	820.17	641.67	892.88	345.31	73.01	38.84	29.64	19.99	11.35	6.83	7.72
9	4052.50	743.11	4508.04	1175.83	421.18	111.37	1176.85	289.22	3073.45	131.10	124.02	43.80	5.23	4.47	2.10	3.02	4.73
10	17940.83	7394.69	10491.61	4797.92	1447.72	594.52	781.23	412.52	705.71	233.43	103.55	42.30	19.03	20.19	17.75	5.70	9.91
11	18427.53	6129.49	11150.26	4773.57	1546.87	501.41	2117.08	396.96	431.01	231.17	103.85	27.99	16.79	20.15	13.82	5.29	10.14
12	12413.00	8302.33	5746.87	2653.53	928.67	959.44	1451.60	765.65	515.49	331.77	69.88	33.61	35.07	21.40	24.41	8.95	10.00
13	19782.19	14965.96	11546.67	4641.72	1814.19	1298.47	1561.12	846.76	1153.26	219.91	101.54	61.69	31.58	31.05	29.70	8.18	9.81
14	21690.10	14344.51	7408.95	4321.25	1111.70	2324.54	720.17	2471.73	473.52	324.04	92.36	50.89	102.51	33.69	22.13	33.78	13.71
15	17700.09	8564.71	7642.47	4000.11	1182.79	1366.24	1764.88	1305.20	407.72	427.38	81.14	24.05	62.64	27.33	9.81	11.77	11.55
16	22390.15	26364.33	6657.12	2557.23	1521.80	3638.94	2751.03	2206.79	1098.31	1256.10	150.04	67.61	201.94	85.31	19.22	30.20	10.12
17	16011.93	12258.63	4264.98	2232.96	1696.57	2245.11	1409.34	2805.87	378.89	611.63	108.94	46.33	108.64	39.27	16.48	15.35	9.31
18	5340.03	351.34	92153.84	1197.46	545.53	205.05	2142.80	376.33	275.63	124.42	57.71	50.17	4.57	7.95	8.66	1.72	2.96
19	8619.83	1005.77	16430.88	2204.19	1011.21	232.05	1544.14	884.92	704.05	120.53	94.07	77.82	7.07	12.29	7.24	2.07	6.72
20	42793.65	14133.57	72781.29	10177.29	4615.95	1339.32	434.68	3117.58	384.53	368.33	350.52	384.60	23.80	78.56	74.64	11.26	18.19
21	32132.33	12100.21	85664.44	5933.19	3618.94	1733.11	726.19	5394.89	394.46	413.68	308.35	415.16	27.22	64.26	60.40	14.61	15.57
22	19043.03	5851.92	69601.41	3367.50	2105.52	1226.01	488.80	10984.22	540.67	354.62	227.56	193.43	25.97	33.52	20.11	8.38	11.24
23	11283.14	5111.87	39878.43	2605.92	1672.39	606.86	470.41	3526.30	540.41	139.45	117.82	66.45	15.69	19.52	14.05	6.04	6.72
24	10289.18	2899.61	24148.29	2318.83	1275.91	432.60	556.73	4850.48	716.53	163.01	129.12	92.50	11.51	16.20	11.98	4.53	7.80
25	43065.08	23208.32	42625.20	9819.68	5361.38	1889.92	822.08	1174.68	645.36	251.66	355.62	262.94	33.13	82.46	67.02	14.42	16.13
26	33737.35	11386.91	62307.20	7563.24	3706.60	1279.62	535.13	1354.89	374.50	369.41	272.55	340.46	22.69	62.07	57.05	12.96	14.67
27	37505.36	22544.06	98226.31	8421.79	3837.38	2316.87	359.01	10026.59	262.42	454.55	346.82	367.06	39.82	72.40	114.05	24.12	19.52
28	8006.30	329.21	178438.01	1956.56	1046.41	89.60	2260.67	348.15	86.51	110.26	90.52	151.16	1.89	12.00	68.07	2.15	4.19
29	6911.52	393.61	75758.44	1671.16	868.60	118.07	380.18	291.53	346.19	130.14	104.44	170.94	2.86	10.59	26.28	1.79	4.67
30	28789.87	14609.40	115356.02	4748.20	3571.59	3355.84	369.38	5050.89	375.03	550.58	128.33	139.10	64.31	62.59	43.45	21.41	6.42
31	31715.72	26436.56	108485.26	6721.43	4684.46	2832.49	475.25	4038.03	415.62	461.49	180.59	187.23	50.23	71.35	60.75	27.03	9.52
32	4005.02	374.65	65967.85	1124.15	570.91	130.35	416.50	398.95	448.26	126.96	53.32	78.41	3.39	4.75	4.86	32.51	2.73
33	4137.82	553.39	47510.60	917.71	542.13	161.74	870.29	1935.39	929.10	130.63	150.30	174.01	3.70	5.90	8.87	3.50	5.01
SubV1	453.89	57.56	1114981.39	105.54	56.88	15.99	549.64		8.35	55.79	1.22	0.82	0.76	0.69	0.12	6.01	0.35

ID	Cu	Rb	Cr	B	Y	Th	Ni	Li	Sn	Mo	Se	Co	Bi	Sb	Cs	U	Tl	126 Te	Be	Cd
	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)
1	9.20	4.98	6.43	3.37	4.49	0.91	10.94	5.34	0.38	0.55	0.08	5.89	0.03	0.06	0.39	0.28	0.04	0.00	0.16	0.04
2	9.43	10.24	12.00	5.01	2.43	1.69	1.05	1.33	1.91	1.44	0.75	0.37	1.20	0.94	1.79	0.20	1.77	0.15	0.07	0.01
3	194.00	11.51	153.13	5.20	4.59	2.04	124.22	5.24	19.54	18.07	0.82	11.41	1.03	3.11	0.73	0.43	1.24	0.14	0.22	0.46
4	12.23	12.70	14.66	3.35	2.24	2.10	3.54	2.61	1.08	0.82	0.36	1.08	0.43	0.38	0.86	0.64	0.25	0.05	0.11	0.02
5	11.13	12.05	5.46	9.65	3.12	2.56	2.06	1.91	1.98	1.88	1.31	0.65	1.09	0.56	0.94	0.31	0.42	0.16	0.11	0.08
6	5.37	3.84	2.94	1.37	1.55	1.69	2.00	2.25	0.75	0.56	0.22	1.35	0.21	0.16	0.26	0.19	0.08	0.03	0.08	0.02
7	3.63	7.01	1.47	10.11	2.10	2.27	0.22	0.67	1.34	1.00	0.76	0.21	0.42	0.34	0.57	0.23	0.18	0.10	0.06	0.00
8	7.55	6.57	4.82	3.26	1.86	1.75	1.77	1.48	1.29	1.15	0.91	0.69	0.76	0.38	0.35	0.31	0.24	0.12	0.07	0.00
9	1.36	1.99	1.19	1.80	1.11	0.99	0.29	0.29	1.54	1.03	0.62	0.19	0.36	0.80	0.17	0.11	0.02	0.03	0.02	
10	7.25	7.71	3.62	8.33	2.44	2.11	0.58	1.51	1.76	1.31	1.42	0.35	1.50	0.56	0.39	0.22	0.24	0.24	0.10	0.01
11	6.23	5.87	2.90	5.46	2.40	2.06	1.49	1.63	1.29	0.95	1.27	0.35	0.64	0.39	0.24	0.23	0.19	0.25	0.10	0.00
12	15.27	7.27	6.26	4.25	3.05	2.28	2.16	1.57	1.28	0.96	0.76	0.71	0.79	0.94	0.45	0.26	0.30	0.15	0.10	0.02
13	11.08	8.37	6.08	4.61	2.78	2.31	1.08	1.24	2.09	1.92	1.75	0.46	1.57	1.19	0.46	0.26	0.59	0.33	0.10	0.01
14	13.15	18.40	14.40	10.93	5.76	2.93	8.75	4.97	1.90	1.70	1.38	2.51	1.15	0.99	1.18	0.50	0.58	0.22	0.34	0.14
15	6.66	6.39	5.47	2.68	2.96	2.99	2.23	1.80	1.44	0.90	0.57	1.09	0.44	0.35	0.36	0.33	0.15	0.10	0.12	0.01
16	18.85	11.36	32.12	4.08	3.34	2.32	14.07	6.09	2.71	1.28	0.51	4.42	0.52	0.47	0.96	0.39	0.48	0.07	0.16	0.07
17	13.92	7.38	14.42	3.37	3.83	1.82	9.24	3.42	1.24	1.20	0.55	2.11	0.55	0.46	0.61	0.31	0.38	0.09	0.12	0.08
18	3.10	3.61	2.23	0.73	1.60	0.56	0.66	0.26	0.96	1.05	1.38	119.92	0.45	0.42	0.47	0.11	0.25	0.09	0.03	
19	3.43	4.41	4.62	2.52	1.55	1.15	0.42	0.31	1.24	0.83	0.66	16.69	0.95	0.40	0.38	0.12	0.36	0.11	0.04	0.01
20	53.26	18.04	27.80	6.71	2.97	2.92	2.65	1.66	6.09	4.62	3.26	167.01	6.08	1.57	1.26	0.36	2.34	0.60	0.14	0.07
21	73.61	15.34	21.92	5.00	3.02	3.01	2.81	1.74	4.87	3.50	2.29	11.60	5.25	1.61	1.04	0.42	3.89	0.54	0.14	0.22
22	21.52	9.92	12.60	1.76	2.84	1.41	2.39	1.24	2.21	1.75	0.78	75.98	1.82	0.64	1.10	0.24	2.38	0.22	0.10	0.05
23	8.16	7.81	7.58	1.50	1.79	1.24	1.93	0.64	1.06	1.16	0.83	207.96	1.06	0.45	0.73	0.16	0.95	0.17	0.07	0.02
24	5.01	5.35	5.65	1.80	1.71	1.10	0.76	0.46	1.36	0.97	0.67	57.37	0.98	0.46	0.56	0.14	0.68	0.12	0.05	0.02
25	23.68	20.38	27.34	6.11	3.28	2.56	1.73	1.94	4.98	3.43	2.62	48.02	3.73	1.25	1.17	0.37	4.13	0.37	0.19	0.05
26	40.46	14.83	21.83	7.04	2.47	2.44	2.37	1.49	5.76	3.93	2.78	38.74	5.57	1.42	1.23	0.31	2.01	0.62	0.12	0.07
27	118.87	22.53	26.38	5.00	2.96	4.63	4.66	2.11	4.12	4.09	2.08	38.65	12.16	1.13	1.64	0.35	5.05	0.75	0.16	0.15
28	11.23	3.18	6.90	0.29	0.57	0.59	0.70	0.07	1.42	1.89	1.14	80.26	2.80	0.70	0.09	0.11	0.28	0.41	0.01	0.00
29	8.64	2.93	3.87	0.49	0.78	0.71	0.49	0.14	1.14	1.33	0.56	49.12	1.53	0.59	0.24	0.16	0.16	0.14	0.01	0.01
30	36.69	17.68	21.72	2.05	2.23	1.47	6.49	2.61	2.03	2.19	0.89	180.33	2.26	0.64	1.17	0.32	3.99	0.27	0.21	0.12
31	97.66	19.69	22.74	3.49	2.35	2.34	5.85	2.47	3.25	3.39	1.29	63.40	3.72	0.77	1.39	0.40	5.19	0.36	0.20	0.25
32	2.32	2.71	2.36	0.11	0.82	0.50	0.78	0.14	0.79	0.83	0.74	77.07	0.40	0.34	0.23	0.07	0.15	0.08	0.01	
33	2.69	1.89	4.36	0.06	0.75	0.62	1.41	0.18	1.18	1.59	0.70	146.09	0.53	0.69	0.13	0.11	0.13	0.14	0.01	0.01
SubV1	0.23	0.33	0.45		0.15	0.13	0.11	0.03	0.18	0.11	51.82	0.02	0.05	0.04	0.01	0.02	0.00	0.58	0.00	

**Πίνακας 3.12.:** % ποσοστό που εκφράζει την κινητικότητα των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων για τα εδαφικά δείγματα (έκπλυση / microwave digestion)

ID	Al	Fe	S	K	Na	Mg	Si	Ca	Ba	Ti	Sr	Pb	Mn	V	As	Zn	La
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0.2	0.0	7.3	4.3	3.8	1.0	16.7	2.1	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	0.3	1.2	0.0	0.0
2	0.1	0.2	3.0	0.9	3.7	4.9	4.0	18.5	0.7	0.0	1.9	0.0	5.0	0.1	0.2	17.5	0.1
3	0.0	0.0	3.4	4.5	4.9	1.4	7.2	3.5	0.5	0.0	0.4	0.0	1.7	0.0	0.1	1.8	0.0
4	0.1	0.2	5.4	1.9	12.4	4.5	4.4	21.4	1.3	0.1	2.3	0.0	2.8	0.1	0.7	7.5	0.2
5	0.2	0.2	7.4	5.8	26.5	12.0	4.6	22.0	1.6	0.2	2.1	0.0	9.7	0.5	0.9	12.6	0.1
6	0.0	0.0	2.4	1.8	3.1	1.5	1.8	2.6	1.7	0.0	0.9	0.0	1.2	0.1	0.2	2.2	0.0
7	0.1	0.1	6.7	3.3	11.1	5.2	1.5	23.2	5.0	0.0	3.7	0.2	4.6	0.2	0.1	14.3	0.0
8	0.0	0.2	2.4	2.1	4.9	3.3	1.9	8.9	1.9	0.0	1.7	0.0	2.2	0.0	0.1	6.2	0.0
9	1.9	1.4	11.1	3.9	16.4	24.1	1.3	40.4	0.6	0.1	3.3	0.7	17.3	0.1	0.8	18.5	2.1
10	0.0	0.1	2.1	1.4	4.4	4.0	2.9	23.9	2.9	0.0	1.6	0.0	3.7	0.0	0.1	6.1	0.0
11	0.0	0.1	1.8	1.4	5.3	4.3	0.7	23.1	2.8	0.0	1.0	0.0	4.1	0.0	0.0	6.5	0.0
12	0.0	0.1	1.9	2.2	7.3	1.8	1.8	5.3	1.3	0.0	0.7	0.0	1.8	0.1	0.1	4.9	0.0
13	0.0	0.1	2.8	2.6	13.2	3.7	1.5	16.8	1.0	0.0	0.7	0.0	2.9	0.0	0.0	8.0	0.0
14	0.1	0.1	1.4	2.4	10.1	1.3	7.5	5.0	0.2	0.0	0.3	0.0	2.4	0.3	0.7	1.4	0.1
15	0.1	0.1	1.5	3.8	5.5	0.1	4.2	1.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3	0.8	0.8	0.1
16	0.0	0.0	3.1	2.6	4.3	0.5	1.7	3.4	0.8	0.0	0.4	0.0	0.4	0.0	0.0	2.1	0.0
17	0.0	0.0	8.5	4.2	24.0	13.1	1.5	28.8	1.3	0.0	1.7	0.0	13.5	0.1	0.2	6.1	0.0
18	42.1	53.1	14.3	32.6	55.6	80.7	0.1	59.7	1.4	53.6	15.2	8.0	84.6	42.7	9.6	553.6	13.4
19	19.2	48.5	52.3	16.3	39.2	73.5	0.1	90.6	0.7	27.9	9.5	14.6	61.3	11.6	14.9	325.4	11.0
20	8.1	33.7	23.4	8.5	16.5	47.6	2.8	81.6	2.4	4.0	7.8	3.0	46.8	0.5	9.1	213.1	8.7
21	30.0	81.3	40.6	25.9	34.0	82.1	1.0	93.6	2.2	29.4	14.5	8.7	76.4	25.3	19.5	128.0	12.7
22	50.5	72.3	74.2	42.8	56.9	97.6	0.2	72.5	0.9	64.0	17.9	11.1	83.5	47.1	27.8	186.6	17.4
23	43.9	76.1	70.1	48.9	71.4	101.1	0.4	104.9	1.0	67.7	26.3	14.3	82.6	42.4	25.6	182.6	22.0
24	20.9	24.0	47.1	18.3	33.9	65.4	0.9	96.8	0.9	3.3	18.8	8.4	57.3	0.8	3.7	133.5	12.9
25	6.5	3.6	22.9	2.3	7.3	34.9	2.4	84.0	0.7	0.2	3.0	0.5	34.7	0.4	7.4	78.6	3.7
26	14.1	45.3	31.5	11.8	24.6	63.3	1.7	82.3	2.2	7.7	6.0	2.6	58.7	1.1	9.1	89.9	6.0
27	39.5	69.1	60.0	33.3	43.9	90.2	1.4	82.6	4.1	24.6	30.4	8.5	83.3	10.4	25.7	121.8	32.1
28	13.2	73.2	19.3	17.9	22.9	88.0	0.1	102.7	3.1	51.8	10.7	6.8	95.0	11.6	7.2	331.7	12.4
29	12.9	43.7	9.2	11.5	22.2	69.6	0.2	85.8	1.8	26.0	7.6	11.9	78.4	8.0	7.6	2289.9	9.0
30	75.9	89.4	83.5	69.9	85.0	101.3	0.1	98.8	1.9	80.5	36.6	24.0	91.9	77.1	39.4	126.4	39.7
31	59.4	91.3	81.8	55.4	74.6	103.3		101.3	1.9	67.1	20.8	14.1	92.5	61.8	46.8	151.7	22.1
32	43.4	68.9	34.4	44.4	70.1	90.9	0.0	92.0	0.7	87.6	16.3	7.1	87.3	42.9	8.9	16.8	16.1
33	32.0	74.0	61.5	35.2	58.8	87.2	0.1	93.7	0.4	76.0	20.2	17.0	88.4	35.9	7.4	144.6	23.3
SubV1	5.0	9.3	0.1	5.2	7.2	3.6	5.8		0.0	0.1	3.7	1.6	5.3	1.7	0.0	10.3	3.4

ID	Cu	Rb	Cr	B	Y	Th	Ni	Li	Sn	Mo	Se	Co	Bi	Sb	Cs	U	Tl	Te	Be	Cd
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0.6	1.3	0.0	6.0	0.1	0.0	0.1	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.7	1.9	0.1	1.0	0.2	0.0	10.4	3.8	0.0	0.0	0.0	7.6	0.0	0.5	0.3	1.6	0.9	0.0	2.2	0.0
3	0.2	1.5	0.0	2.9	0.1	0.1	0.4	1.1	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.1	0.0	0.3	0.5	0.0	0.0	1.5
4	0.2	2.4	0.1	0.0	0.6	0.1	3.7	2.8	0.0	0.0	0.0	2.5	0.0	0.2	0.1	3.3	1.0	0.0	2.1	0.0
5	1.0	5.5	0.2	7.2	0.2	0.2	4.9	5.0	0.0	0.0	0.1	4.7	0.1	0.6	0.5	1.1	3.7	0.0	0.0	11.6
6	0.1	2.8	0.0	0.0	0.1	0.0	1.2	2.2	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.1	1.3	0.3	0.0	0.0	0.0
7	0.8	5.3	0.0	3.0	0.1	0.0	16.3	5.2	0.0	0.0	0.0	7.2	0.0	0.6	0.8	2.3	3.4	0.0	1.9	0.0
8	0.6	4.8	0.1	0.0	0.1	0.0	2.5	2.9	0.0	0.0	0.0	1.9	0.0	0.6	0.4	2.9	2.2	0.0	0.0	0.0
9	7.2	6.8	2.6	0.0	4.3	0.0	29.5	11.8	0.0	0.0	0.0	18.0	0.1	0.6	1.3	10.0	5.2	0.0	22.8	
10	0.4	2.7	0.0	4.2	0.0	0.0	7.5	3.9	0.0	0.0	0.0	3.1	0.0	0.8	0.3	1.3	1.2	0.0	0.1	0.0
11	0.3	2.7	0.0	7.2	0.0	0.0	2.2	3.6	0.0	0.0	0.0	3.3	0.0	0.5	0.3	0.5	0.9	0.0	0.0	0.0
12	0.1	2.2	0.0	0.8	0.1	0.0	1.5	2.5	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.4	0.1	0.9	1.1	0.0	0.0	0.0
13	0.1	3.1	0.0	4.1	0.0	0.0	3.9	4.0	0.0	0.0	0.0	2.7	0.0	0.2	0.2	0.9	1.3	0.0	0.0	0.0
14	0.6	0.9	0.1	2.2	0.2	0.3	0.9	0.8	0.0	0.0	0.6	0.8	0.0	0.8	0.0	1.2	0.2	0.0	0.0	0.2
15	0.6	3.6	0.1	1.5	0.2	0.2	0.9	1.5	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	1.0	0.4	1.8	1.0	0.0	0.0	0.0
16	0.2	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	1.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0	0.5	1.0	0.0	0.0	0.0
17	0.3	2.8	0.0	0.0	0.3	0.0	1.5	1.1	0.0	0.0	0.0	3.8	0.0	0.3	0.1	0.4	1.0	0.0	0.0	11.0
18	52.7	42.5	44.8	1.7	19.3	15.0	89.4	84.0	0.0	6.5	0.0	90.9	0.2	4.8	24.7	30.6	46.9	0.4	85.9	
19	51.9	30.9	17.3	0.0	12.5	11.7	82.1	65.5	0.0	11.4	1.7	89.4	1.1	3.4	17.4	19.1	48.9	15.5	59.5	136.7
20	56.3	19.9	13.7	0.0	9.7	16.9	68.0	41.2	0.0	2.2	1.4	91.6	0.3	0.3	9.9	14.2	38.7	3.4	25.2	90.3
21	78.4	43.8	37.1	0.0	26.1	33.8	80.0	81.7	0.0	14.9	0.5	97.3	1.8	1.6	25.8	35.2	63.2	2.1	53.9	99.2
22	74.0	53.2	47.6	0.0	29.7	28.3	77.3	94.7	0.0	30.4	0.9	89.9	3.3	4.9	46.4	37.3	66.3	6.4	96.4	88.2
23	71.4	62.7	44.1	1.1	33.7	38.6	80.7	100.3	0.0	26.3	3.8	93.4	1.5	3.3	38.9	46.0	70.3	19.9	90.3	116.4
24	54.5	34.8	22.6	2.4	13.0	11.8	76.1	69.6	0.0	1.1	3.7	86.2	0.1	0.5	16.9	20.3	42.0	14.0	55.2	106.1
25	37.4	7.3	8.4	0.0	5.7	6.6	67.3	32.6	0.0	0.4	1.6	88.4	0.1	0.4	2.5	15.2	6.6	2.9	19.1	75.7
26	57.4	23.8	22.3	0.1	11.5	16.0	78.9	63.5	0.0	3.6	1.3	86.6	0.6	0.3	12.3	20.4	43.3	5.0	36.8	80.5
27	81.0	57.0	41.8	1.2	38.1	50.8	81.7	88.9	0.0	15.3	3.2	89.8	9.8	1.0	39.6	37.3	71.0	13.6	71.2	99.3
28	47.1	32.3	43.0	0.0	31.8	25.5	94.4	133.5	0.0	8.8	0.0	104.7	1.2	4.3	62.2	30.7	74.3	0.3	119.1	244.0
29	26.7	20.2	16.3	3.1	16.6	5.5	71.6	85.2	0.0	0.5	0.5	91.3	0.5	3.4	29.6	15.2	41.7	0.0	94.2	103.5
30	91.0	78.8	81.0	0.7	66.1	64.6	87.2	123.4	0.0	29.5	2.8	90.6	5.1	6.2	70.4	70.8	86.3	3.0	118.8	102.4
31	92.0	71.8	65.9	0.0	48.7	51.4	87.4	112.8	0.0	44.4	5.9	79.3	6.1	6.4	58.2	67.8	86.2	7.3	104.9	101.5
32	57.9	54.8	58.6	0.0	34.9	25.7	91.1	115.4	0.0	12.6	0.0	91.7	1.2	6.3	46.3	41.5	54.4	0.6	157.3	
33	63.8	44.2	60.9	0.0	31.8	24.0	86.7	111.9	0.0	7.5	0.0	90.2	1.4	5.9	51.6	35.8	71.7	0.9	164.3	129.7
SubV1	19.2	6.2	1.9		1.8	0.0	14.6	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.5	0.0	0.0	0.0	

Πίνακας 3.13.: Συγκεντρώσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε µg/g για τα φυτικά δείγματα (αποτελέσματα microwave digestion)

ID	Al	Fe	S	K	Na	Mg	Si	Ca	Ba	Ti	Sr	Pb	Mn	V	As	Zn	La
	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)
E-1	486.54	452.48	1176.79	2.18	3.79	1.52	0.34	3.99	11.67	22.05	12.05	0.70	19.69	1.22	0.57	9.98	0.32
E-2	774.85	508.22	6343.91	10.85	2.94	1.06	1.63	2.74	18.81	28.94	7.74	3.61	69.67	1.48	4.45	10.06	0.45
E-3	535.55	463.45	2207.98	4.34	1.02	2.09	0.31	4.03	10.19	12.50	6.32	1.37	99.16	1.09	0.56	26.28	0.33
E-4	301.87	269.31	2309.60	6.38	0.77	1.74	0.26	3.42	6.23	7.79	3.74	0.49	77.02	0.54	0.47	19.28	0.19
E-5	730.72	544.05	1406.71	4.81	2.06	1.40	1.85	3.06	13.35	16.30	7.05	1.37	51.75	1.28	0.71	18.54	0.45
E-6	406.88	336.25	1541.30	5.54	1.06	1.89	0.52	3.89	8.63	13.56	5.91	0.55	116.25	0.83	0.23	22.44	0.26
E-7	314.25	294.56	2843.71	8.32	0.41	1.71	0.42	3.84	4.77	8.53	3.26	0.73	42.55	0.57	0.89	20.97	0.20
E-8	654.78	347.57	2558.82	7.99	0.63	1.40	1.72	3.38	18.96	15.02	5.60	1.12	80.74	0.82	0.64	17.00	0.35
E-9	558.99	404.47	3633.29	8.21	1.02	2.08	0.42	5.52	60.52	16.75	16.23	1.33	57.24	0.97	1.97	14.66	0.38
E-10	630.22	450.02	4357.32	7.88	1.57	1.92	0.47	4.44	10.68	12.75	4.51	1.60	178.58	0.93	1.79	22.64	0.43
E-11	1072.52	870.55	4285.20	7.26	1.95	1.69	0.53	4.00	35.22	20.60	8.21	2.50	185.24	1.67	1.85	24.44	0.64
E-12	471.89	389.63	1482.81	4.58	0.82	1.92	0.46	3.79	24.99	12.24	5.67	1.00	229.16	0.86	0.44	23.32	0.33
E-13	901.21	695.64	2964.49	4.42	1.43	2.44	0.45	5.35	24.30	20.80	9.01	2.55	140.09	1.62	2.33	23.61	0.54
E-14	739.21	509.30	2639.40	5.95	1.89	1.56	0.48	3.46	15.84	23.41	7.55	1.99	81.03	1.42	1.03	19.79	0.40
E-15	710.48	434.59	2108.70	5.62	1.90	1.69	1.95	3.84	16.10	16.93	6.17	0.87	131.26	1.02	0.40	16.21	0.42
E-16 (m)	639.23	446.71	2541.93	6.04	1.83	1.58	0.44	3.50	14.13	16.40	6.63	1.81	73.36	1.20	0.89	19.16	0.35
E-21	614.51	464.74	1465.08	4.13	1.24	1.99	0.46	3.32	22.53	20.94	6.89	1.50	134.25	1.27	0.72	13.16	0.36
C-1	2400.93	2144.20	1075.78	6.39	1.89	2.49	0.35	12.96	12.27	128.55	40.06	0.91	45.79	6.27	0.48	38.34	1.35
C-2	1452.15	1273.40	5947.90	7.72	0.94	3.73	0.45	12.59	51.12	22.39	18.48	6.93	95.53	2.95	4.07	94.96	0.78
C-3	1223.41	1013.55	2421.48	8.21	0.65	2.34	0.46	12.78	42.76	22.71	26.51	3.85	142.22	2.45	1.51	72.13	0.71
C-4	1838.35	1444.07	2550.31	10.23	0.61	1.72	0.48	11.89	78.01	27.68	33.44	5.08	221.15	3.16	2.50	70.24	1.33
C-5	1061.32	772.61	2293.56	10.98	0.52	2.12	0.46	13.94	46.76	18.99	29.96	0.98	253.98	1.82	0.48	63.78	0.69
C-6	2460.84	2071.33	5292.53	10.82	0.78	1.13	0.49	10.96	121.00	26.13	19.87	8.31	83.78	4.18	4.13	59.66	2.44
C-7	1503.72	1117.67	3346.42	9.15	0.53	1.71	0.45	8.87	42.02	27.07	18.16	2.55	170.12	2.37	1.01	63.65	1.04
C-8	861.33	698.19	3569.15	8.75	1.79	2.48	0.46	7.06	25.43	16.26	10.35	1.20	36.57	1.42	0.82	77.80	0.54
C-9	1009.93	888.86	2429.54	5.89	0.83	2.72	0.39	10.12	36.62	16.47	20.03	1.70	290.60	1.91	1.02	94.82	0.75
C-10	1333.07	1116.69	4261.74	7.82	1.08	3.68	0.45	13.13	71.23	20.17	24.94	3.85	105.07	2.54	2.70	144.56	0.84
C-11	1017.12	840.75	2343.86	8.64	0.76	3.17	0.40	10.07	36.17	17.00	14.72	1.83	193.45	1.87	1.09	71.33	0.67
C-12	1408.00	924.37	2860.36	9.15	0.70	1.99	0.40	7.44	39.84	25.85	17.36	2.04	83.37	2.03	0.82	55.42	0.83
C-13	1317.96	1111.32	3607.48	9.91	0.79	2.77	0.38	6.83	51.14	37.03	17.22	5.33	151.76	3.14	1.75	46.82	0.76
C-14	4005.75	3393.25	3141.60	7.57	0.91	2.26	0.46	12.56	179.08	102.36	47.32	10.97	314.32	9.72	4.39	74.66	2.28

ID	Cu	Rb	Cr	B	Y	Th	Ni	Li	Sn	Mo	Se	Co	Bi	Sb	Cs	U	Tl	Te	Be	Cd
	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)
E-1	5.38	1.68	1.13	51.62	0.21	0.07	0.99	0.78	0.05	0.63	0.06	0.18	0.01	0.04	0.04	0.02	0.02	0.00	0.02	0.02
E-2	5.05	94.36	1.08	27.33	0.22	0.09	1.90	0.51	0.07	0.16	0.14	0.15	0.03	0.06	0.50	0.02	0.06	0.01	0.02	0.01
E-3	3.97	6.11	2.51	68.10	0.18	0.07	1.80	0.45	0.04	0.48	0.09	0.18	0.01	0.03	0.05	0.02	0.03	0.00	0.02	0.01
E-4	4.92	29.02	1.25	34.16	0.10	0.04	2.33	0.31	0.03	0.05	0.07	0.11	0.00	0.02	0.05	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
E-5	6.13	13.83	1.19	82.03	0.22	0.10	1.44	0.61	0.09	0.71	0.08	0.19	0.02	0.06	0.07	0.02	0.03	0.00	0.02	0.01
E-6	5.17	10.94	0.77	42.53	0.14	0.06	1.85	0.47	0.03	0.44	0.13	0.13	0.01	0.02	0.04	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
E-7	5.35	81.79	0.65	48.49	0.10	0.04	1.13	0.21	0.03	0.18	0.21	0.09	0.01	0.01	0.11	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
E-8	4.61	32.09	0.58	55.70	0.14	0.07	1.55	0.32	0.05	0.14	0.13	0.11	0.01	0.02	0.06	0.01	0.07	0.00	0.01	0.01
E-9	3.58	19.89	0.88	44.99	0.19	0.07	1.15	0.45	0.04	0.53	0.21	0.14	0.01	0.03	0.07	0.01	0.02	0.00	0.02	0.01
E-10	5.15	94.30	0.67	123.37	0.30	0.07	2.76	0.63	0.07	0.42	0.25	0.16	0.03	0.03	0.30	0.04	0.26	0.01	0.02	0.01
E-11	5.12	32.57	1.01	71.03	0.32	0.12	3.12	0.85	0.09	0.17	0.48	0.21	0.07	0.04	0.11	0.02	0.14	0.01	0.03	0.01
E-12	3.57	7.75	1.36	65.94	0.19	0.06	2.75	0.41	0.05	0.23	0.13	0.14	0.01	0.03	0.05	0.01	0.10	0.00	0.02	0.01
E-13	3.22	5.31	1.57	71.71	0.26	0.10	3.22	0.61	0.07	0.34	0.16	0.18	0.03	0.05	0.07	0.02	0.06	0.00	0.02	0.01
E-14	4.01	13.63	1.41	38.77	0.21	0.08	1.60	0.59	0.10	0.22	0.10	0.15	0.02	0.04	0.06	0.02	0.03	0.00	0.02	0.01
E-15	3.82	15.18	0.75	38.22	0.18	0.11	1.38	0.46	0.06	0.16	0.12	0.15	0.01	0.03	0.06	0.02	0.02	0.00	0.02	0.01
E-16 (m)	3.70	12.20	1.00	34.61	0.18	0.07	1.43	0.52	0.05	0.18	0.10	0.14	0.02	0.02	0.05	0.01	0.03	0.00	0.02	0.01
E-21	2.95	6.08	0.94	37.84	0.18	0.07	1.47	0.44	0.04	0.63	0.11	0.16	0.02	0.02	0.04	0.01	0.04	0.00	0.01	0.01
C-1	9.59	4.74	2.31	31.17	0.88	0.17	3.17	2.12	0.23	0.12	0.09	0.92	0.01	0.03	0.14	0.05	0.01	0.00	0.05	0.08
C-2	8.40	36.99	1.72	31.25	0.38	0.14	3.37	0.83	0.09	0.06	0.22	2.02	0.08	0.05	0.49	0.03	0.36	0.01	0.04	0.73
C-3	7.24	13.29	1.72	24.49	0.48	0.12	4.82	0.94	0.07	0.10	0.13	1.64	0.04	0.03	0.11	0.03	0.10	0.01	0.03	1.08
C-4	9.11	31.13	2.79	113.67	0.54	0.24	2.63	1.18	0.12	0.16	0.17	1.65	0.08	0.04	0.25	0.04	0.18	0.01	0.05	0.86
C-5	6.61	16.40	1.76	34.79	0.42	0.13	2.33	1.20	0.04	0.02	0.13	3.53	0.02	0.02	0.10	0.02	0.03	0.00	0.04	1.06
C-6	7.98	124.23	2.71	172.35	0.73	0.43	2.40	1.01	0.22	0.40	0.38	1.67	0.16	0.05	0.91	0.06	0.19	0.03	0.05	0.57
C-7	7.01	32.36	1.34	30.17	0.41	0.21	1.86	0.80	0.08	0.10	0.16	1.25	0.05	0.03	0.21	0.03	0.04	0.01	0.04	0.70
C-8	6.28	52.24	8.19	33.15	0.27	0.11	5.85	0.68	0.07	0.19	0.24	1.31	0.03	0.02	0.27	0.02	0.04	0.01	0.03	0.46
C-9	4.03	14.57	1.50	52.13	0.39	0.14	3.15	0.86	0.05	0.02	0.18	1.86	0.03	0.03	0.11	0.03	0.12	0.01	0.05	1.70
C-10	5.72	19.59	2.25	43.77	0.41	0.15	3.72	0.92	0.09	0.07	0.19	2.03	0.05	0.05	0.20	0.03	0.12	0.01	0.04	1.26
C-11	5.06	18.00	1.90	53.70	0.32	0.13	2.61	0.77	0.05	0.02	0.14	1.10	0.03	0.03	0.13	0.02	0.08	0.01	0.04	1.02
C-12	5.60	32.43	1.49	32.52	0.31	0.19	2.27	0.72	0.06	0.01	0.14	1.14	0.03	0.03	0.23	0.03	0.07	0.00	0.03	0.35
C-13	6.59	33.34	2.01	13.97	0.32	0.09	4.15	0.84	0.03	0.02	0.13	2.70	0.05	0.03	0.22	0.02	0.08	0.01	0.03	0.46
C-14	10.55	14.05	8.93	31.41	0.98	0.30	6.09	1.74	0.08	0.35	0.18	3.69	0.13	0.06	0.23	0.07	0.25	0.02	0.06	0.95

**Πίνακας 3.14.:** Συγκεντρώσεις Hg σε µg/g στα εδαφικά δείγματα

<b>ID</b>	<b>Hg</b>	<b>ID</b>	<b>Hg</b>
	(µg/g)		(µg/g)
<b>Κοιλάδα Λακκί</b>		<b>Στέφανος</b>	
<b>1</b>	0.045	<b>18</b>	0.277
<b>2</b>	0.302	<b>19</b>	0.390
<b>3</b>	0.503	<b>20</b>	1.567
<b>4</b>	0.484	<b>21</b>	1.282
<b>5</b>	0.415	<b>22</b>	0.423
<b>6</b>	0.429	<b>23</b>	0.287
<b>7</b>	0.290	<b>24</b>	0.245
<b>8</b>	0.619	<b>25</b>	1.251
<b>9</b>	0.497	<b>26</b>	1.773
<b>10</b>	0.193	<b>27</b>	1.254
<b>11</b>	0.202	<b>28</b>	0.811
<b>12</b>	0.256	<b>29</b>	0.310
<b>13</b>	0.222	<b>30</b>	0.386
<b>14</b>	0.268	<b>31</b>	0.613
<b>15</b>	0.263	<b>32</b>	0.203
<b>16</b>	0.403	<b>33</b>	0.311
<b>17</b>	0.354		

Πίνακας 3.15.: Συγκεντρώσεις Hg σε µg/g στα φυτικά δείγματα

<b>ID</b>	<b>Hg</b>	<b>ID</b>	<b>Hg</b>
	(µg/g)		(µg/g)
<b>Erica</b>		<b>Cistus</b>	
<b>E-1</b>	0.026	<b>C-1</b>	0.010
<b>E-2</b>	0.046	<b>C-2</b>	0.037
<b>E-3</b>	0.028	<b>C-3</b>	0.022
<b>E-4</b>	0.014		
<b>E-5</b>	0.025	<b>C-4</b>	0.055
<b>E-6</b>	0.019	<b>C-5</b>	0.019
<b>E-7</b>	0.016	<b>C-6</b>	0.056
<b>E-8</b>	0.066	<b>C-7</b>	0.112
<b>E-9</b>	0.036		
<b>E-10</b>	0.023		
<b>E-11</b>	0.039	<b>C-8</b>	0.025
<b>E-12</b>	0.030	<b>C-9</b>	0.028
<b>E-13</b>	0.036	<b>C-10</b>	0.095
<b>E-14</b>	0.065	<b>C-11</b>	0.027
<b>E-15</b>	0.024	<b>C-12</b>	0.029
<b>E-16</b>	0.023	<b>C-13</b>	0.077
<b>E-21</b>	0.034	<b>C-14</b>	0.112



**Πίνακας 3.16.:** Παράγοντας συσσώρευσης του Hg στα εδαφικά και φυτικά δείγματα, ύστερα από κανονικοποίησή τους με το έδαφος τοπικού υποβάθρου.

<b>ID</b>	<b>Soils</b>	<b>Erica</b>	<b>Cistus</b>
<b>1</b>	1.0	1.0	1.0
<b>2</b>	6.7	1.8	3.6
<b>3</b>	11.2	1.1	2.1
<b>4</b>	10.8	0.5	
<b>5</b>	9.3	0.9	5.4
<b>6</b>	9.6	0.7	1.8
<b>7</b>	6.5	0.6	5.5
<b>8</b>	13.8	2.5	11.0
<b>9</b>	11.1	1.4	
<b>10</b>	4.3	0.9	
<b>11</b>	4.5	1.5	2.4
<b>12</b>	5.7	1.1	2.7
<b>13</b>	4.9	1.4	9.3
<b>14</b>	6.0	2.5	2.6
<b>15</b>	5.9	0.9	2.8
<b>16</b>	9.0	0.9	7.5
<b>17</b>	7.9	1.3	11.0